



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

PPGEQ UFAL
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química

UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA

OLÍVIA MARIA SILVESTRE CYSNEIROS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ORGANOSILANO NA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS
NANOESTRUTURADAS

MACEIÓ, 2019.

OLÍVIA MARIA SILVESTRE CYSNEIROS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ORGANOSILANO NA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS
NANOESTRUTURADAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva.

MACEIÓ, 2019.

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

C997e Cysneiros, Olívia Maria Silvestre.
Estudo da influência de organosilano na obtenção de zeólitas nanoestruturadas /
Olívia Maria Silvestre Cysneiros. – 2019.
86 f. : il. color.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 79-86.

1. Zeólitas - Porosidade. 2. Nanoestruturas. 3. Silica. I. Título.

CDU: 661.183.6

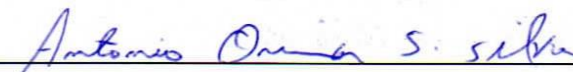
Olívia Maria Silvestre Cysneiros

“Estudo da influência de organosilano na obtenção de zeólitas nanoestruturadas”

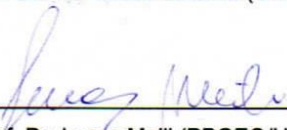
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 01 de Março de 2019.

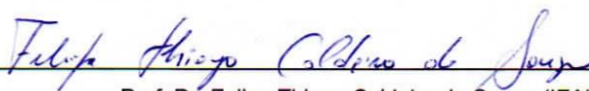
BANCA EXAMINADORA



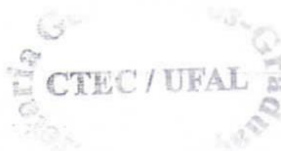
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva (Orientador – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL)



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me capacitar e, diariamente, me dar forças para continuar e alcançar esse objetivo;

Aos meus pais, Mércia e Renan, por não medirem esforços em me apoiarem e impulsionarem em meus estudos;

A minha irmã, Laura, pela companhia diária e apoio;

Ao meu namorado, Ruanito, pelo incentivo, companhia e apoio desde a graduação;

A meu orientador, prof. Dr. Antonio Osimar, pela orientação e ensinamentos, pela imensa paciência durante todos esses anos e pelas vezes que tentou mostrar a “luz no fim do túnel” quando desânimo batia;

Aos companheiros do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela companhia diária, pelo auxílio nas realizações das análises, pelos momentos de descontração e principalmente pela amizade, em especial a Bruno Barros, Julyane Rocha, Laís Renise, Lenivaldo Valério, Thaís Ribeiro, David Clebson, Thayane Mendonça, Ivo, Diogo Pimentel e Breno Monteiro.

Aos meus amigos, pela compreensão nos inúmeros momentos de ausência e principalmente por ouvirem minhas lamentações;

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da Universidade Federal de Alagoas, pela análise de espectroscopia de infravermelho;

Ao Grupo de Óptica e Materiais (OptMa) pela análise de microscopia eletrônica de varredura;

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), pela oportunidade e apoio na conclusão desta etapa;

A CAPES/Cnpq pelo suporte financeiro;

A banca examinadora pelas sugestões e ensinamentos.

RESUMO

O trabalho propôs um método direto para geração de porosidade secundária nas zeólitas mordenita e ferrierita, obtida através da adição de organosilano ao gel de síntese. As sínteses das zeólitas em questão foram realizadas por meio do método hidrotérmico, e a influência do organosilano como agente gerador de mesoporosidade foi analisada com o acréscimo da solução de cloreto de dimetil octadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAc), no teor de 0,05. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, análises termogravimétricas (ATG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas dos materiais obtidos apresentaram picos correspondentes à estrutura de referência, porém em 192 horas de cristalização para amostra de ferrierita com adição de TPOAc ocorreu a completa conversão em mordenita. Os picos alargados observados nos difratogramas tornaram a amostra de mordenita com uso de TPOAc, com 96 horas de cristalização, uma possível candidata a zeólita nanoestruturada, seguindo para posteriores caracterizações. A amostra de mordenita com adição de agente silanizante referente a 96 horas de cristalização apresentou elevada área externa, bem como maior área e volume de mesoporos, garantindo a mesoporosidade adicional, enquanto que para ferrierita sintetizada com organosilano por 96 horas ocorreu a extinção de microporos da estrutura, não obtendo uma porosidade secundária. As curvas termogravimétricas das amostras obtidas com uso de silano apresentaram quatro eventos de perda de massa e uma maior perda comparada às amostras padrões. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram as mesmas bandas de absorção, havendo alteração na intensidade das mesmas. Os perfis de dessorção de NH₃ indicaram comportamentos bastante semelhantes entre a amostra mordenita com organosilano e seu respectivo padrão, apesar da adição de silano promover a redução dos sítios ácidos da amostra. As micrografias garantiram a obtenção de cristais nanométricos formados por aglomerados esféricos resultando em nanozeólita de mordenita, enquanto que para amostra de ferrierita os cristais apresentaram dimensões superiores. Portanto a cristalização de mordenita à 140°C por 96 horas, favorece a obtenção da mesoporosidade secundária a estrutura da zeólita, além de cristais em escala nanométrica com propriedades superiores a ferrierita sob as mesmas condições.

Palavras-chave: zeólita; mesoporosidade; nanoestrutura; mordenita; ferrierita.

ABSTRACT

The work proposed a direct method for the generation of secondary porosity in zeolites mordenite and ferrierite, obtained through the addition of organosilane to the synthesis gel. The synthesis of the zeolites in question was carried out by means of the hydrothermal method, and the influence of the organosilane as mesoporosity generating agent was analyzed with the addition of dimethyl octadecyl [3- (trimethoxysilyl) propyl] ammonium chloride (TPOAc) chloride solution in the (XRD), nitrogen adsorption at -196°C , thermogravimetric analysis (ATG / DTG), absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier Transform (FT- IR), ammonia desorption at programmed temperature (TPD- NH_3) and scanning electron microscopy (SEM). The diffractograms of the obtained materials showed peaks corresponding to the reference structure, but in 192 hours of crystallization for sample of ferrierite with addition of TPOAc complete conversion to mordenite occurred. The extended peaks observed in the diffractograms made the sample of mordenite using TPOAc, with 96 hours of crystallization, a possible candidate for nanostructured zeolite, followed for later characterizations. The sample of mordenite with addition of silanizing agent related to 96 hours of crystallization presented high external area, as well as greater area and volume of mesopores, guaranteeing the additional mesoporosity, whereas for ferrierite synthesized with organosilane for 96 hours the extinction of micropores of the structure, not obtaining a secondary porosity. The thermogravimetric curves of the samples obtained with silane showed four mass loss events and a greater loss compared to the standard samples. The absorption spectra in the infrared region showed the same absorption bands, and there was a change in their intensity. The desorption profiles of NH_3 indicated very similar behaviors between the mordenite sample with organosilane and its respective standard, although the addition of silane promoted the reduction of acidic sites of the sample. The micrographs ensured the obtaining of nanometric crystals formed by spherical agglomerates resulting in mordenite nanozeolite, whereas for ferrierite sample the crystals presented superior dimensions. Therefore, the crystallization of mordenite at 140°C for 96 hours favors mesoporosity secondary to the zeolite structure, in addition to nanometric crystals with properties superior to ferrierite under the same conditions.

Keywords: zeolite; mesoporosity; nanostructure; mordenite; ferrierite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Ilustração da estilbita, onde é representado apenas os átomos de coordenação e b) Ilustração da estrutura da esterilita.	18
Figura 2 - Estruturas de quatro zeólitas: faujasita ou zeólitas X, Y; ZSM-12; ZSM-5 ou silicalita-1; Theta-1 ou ZSM-22.	20
Figura 3 - Síntese hidrotérmica de zeólita.	23
Figura 4 - Tipos de seletividade.	26
Figura 5 - Ilustração esquemática da estrutura da mordenita ao longo do plano [001].	28
Figura 6 - Ilustração esquemática da estrutura da ferrierita.	30
Figura 7 - Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.	32
Figura 8 - Reação do silano na presença de água.	36
Figura 9 - Ilustração da funcionalização da superfície zeolítica com organossilano.	37
Figura 10 - Tipos de isotermas segundo a IUPAC.	41
Figura 11 - Fluxograma de síntese da zeólita mordenita para amostras padrão e com agente silanizante.	46
Figura 12 - Fluxograma de síntese da zeólita ferrierita para amostras padrão e com agente silanizante.	48
Figura 13 - Difractogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 140 °C e sem adição de TPOAc.	55
Figura 14 - Difractogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 170 °C e sem adição de TPOAc.	56
Figura 15 - Difractogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 140°C com adição de TPOAc no teor de 0,05.	58
Figura 16 - Difractogramas de amostras de ferrierita sintetizadas com uso de sementes e sem adição de TPOAc.	59
Figura 17 - Difractogramas de amostras de ferrierita sintetizadas com uso de sementes e adição de TPOAc.	60
Figura 18 - Difractogramas na região de baixos ângulos de amostras de mordenita e ferrierita padrões e sintetizadas.	61
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras MOR_PADRAO e MOR_0,05TPOAc_T140_96H.	62
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras FER_COM e FER_0,05TPOAc_S15_96H.	62
Figura 21 - Curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH para as amostras sintetizadas de MOR e FER.	64
Figura 22 - Curva termogravimétrica da amostra MOR_0TPOAc_T170_96H.	66
Figura 23 - Curva termogravimétrica da amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H.	66
Figura 24 - Curva termogravimétrica da amostra FER_COM.	67
Figura 25 - Curva termogravimétrica da amostra FER_0,05TPOAc_S15_96H.	67
Figura 26 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de mordenita analisadas na banda entre 1400-400 cm ⁻¹	70

Figura 27 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de ferrierita analisadas na banda entre 1400-400 cm^{-1}	71
Figura 28 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras sintetizadas com adição de organossilano analisadas na banda entre 3000-1000 cm^{-1}	72
Figura 29 - Curvas de TPD- NH_3 das amostras MOR_0,05TPOAc_T140_96H e MOR_0TPOAc_T170_96H.	74
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras A) MOR_0TPOAc_T170_96H com ampliação de 2000 vezes, B) MOR_0,05TPOAc_T140_96H com ampliação de 10000, C) FER_COM com ampliação de 3500 vezes e D) FER_0,05TPOAc_S15_96H com ampliação de 6000 vezes.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Palavras-chave utilizadas para busca de patentes nas bases nacionais e internacionais.....	39
Tabela 2 - Quantitativo de artigos científicos relacionados à síntese e modificação de metodologia para obtenção de zeólita nanoestruturada.	39
Tabela 3 - Características e procedência dos reagentes utilizados na síntese de amostras de mordenita e ferrierita nanoestruturadas.....	44
Tabela 4 - Codificação das amostras obtidas na síntese da zeólita ferrierita e seus respectivos teores de TPOAc, tempos de cristalização.	50
Tabela 5 - Codificação das amostras obtidas na síntese da zeólita mordenita e seus respectivos teores de TPOAc, temperaturas e tempos de cristalização.....	50
Tabela 6 - Valores de pH e rendimento para sínteses de mordenita sem e com adição de organosilano.	53
Tabela 7 - Valores de pH e rendimento para síntese de ferrierita na presença de sementes de cristalização,sem e com adição de organosilano.	54
Tabela 8 - Resultados obtidos das análises de adsorção de nitrogênio a -196 °C.	64
Tabela 9 - Resultados associados a cada evento de perda de massa das amostras com e sem uso de organosilano.....	69
Tabela 10 - Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região entre 1300-400 cm ⁻¹	73
Tabela 11 - Quantificação de sítios ácidos presentes nas amostras de mordenita.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
AIPO	Estrutura zeolítica (Aluminofosfato) (do inglês: <i>aluminophosphate</i>)
APTES	(3-aminopropil) trietoxisilano
ATG	Análises termogravimétricas
BET	Brunauer, Emmet e Teller
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EPO	Base de dados internacional (do inglês: <i>Espacenet</i>)
FAU	Tipo de estrutura zeolítica (faujasita) (do inglês: <i>faujasite</i>)
FER	Tipo de estrutura zeolítica (ferrierita) (do inglês: <i>ferrierite</i>)
INPI	Base de dados nacional (Instituto Nacional da Propriedade Industrial)
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação internacional de zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
LTA	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type A</i>)
LTX	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type X</i>)
LTY	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type Y</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PHAPTMS	Fenil amino propil-trimetoxisilano
PHTMS	Fenil trimetoxisilano
SAPO	Estrutura zeolítica (Silicaluminofosfato) (do inglês: <i>Silicoaluminophosphate</i>)
SAR	Razão Sílica/Alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (do inglês: <i>Silica/Alumina Ratio</i>)
TPAOC	Dimetil octadecil [3-(trimetoxisilil)propil]amônio
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia a temperatura programada (do inglês: <i>Temperature-Programmed Dessorption of Ammonia</i>)
USPTO	Base de dados internacional (do inglês: <i>United States Patent Trademark Office</i>)
WIPO	Base de dados internacional (do inglês: <i>World Intellectual Property Organization</i>)

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	17
1.1	Objetivo geral	17
1.2	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Zeólitas	18
2.1.1	Definição e Histórico.....	18
2.1.2	Estruturas das zeólitas	18
2.1.3	Tipos de zeólitas.....	20
2.1.3.1	Zeólitas naturais	20
2.1.3.2	Zeólitas sintéticas	21
2.1.4	Método de síntese hidrotérmico	22
2.1.5	Propriedades das zeólitas	24
2.1.5.1	Troca iônica	24
2.1.5.2	Acidez.....	24
2.1.5.3	Estabilidade térmica	25
2.1.5.4	Seletividade.....	25
2.1.5.5	Adsorvente	26
2.1.5.6	Agente de troca iônica	27
2.1.5.7	Catálise	27
2.2	Mordenita	27
2.2.1	Histórico	27
2.2.2	Estrutura.....	28
2.2.3	Propriedades e aplicações	29
2.3	Ferrierita	29
2.3.1	Histórico	29
2.3.2	Estrutura.....	29
2.3.3	Propriedades e aplicações	30
2.4	Materiais mesoporosos	31
2.5	Materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados	31
2.6	Nanozeólitas	33

2.6.1	Definição.....	33
2.6.2	Aplicações e propriedades	33
2.6.3	Fatores que afetam a obtenção de nanozeólitas	34
2.7	O uso de agente silanizante na obtenção de nanozeólitas	35
2.8	Pesquisa de prospecção tecnológica	38
2.9	Técnicas de caracterização	39
2.9.1	Difratometria de raios X (DRX)	39
2.9.2	Adsorção de nitrogênio a -196°C.....	40
2.9.3	Análises termogravimétricas (ATG/DTG)	42
2.9.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	42
2.9.5	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃).....	43
2.9.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3	METODOLOGIA	44
3.1	Reagentes utilizados.....	44
3.2	Síntese de zeólitas.....	44
3.2.1	Mordenita.....	44
3.2.2	Ferrierita	46
3.3	Tratamento térmico	48
3.4	Troca iônica.....	49
3.5	Nomenclatura das amostras	49
3.6	Caracterização das amostras.....	51
3.6.1	Difratometria de raios X (DRX)	51
3.6.2	Adsorção de N ₂ a -196 °C (BET).....	51
3.6.3	Análises termogravimétricas (ATG/DTG)	51
3.6.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	51
3.6.5	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃).....	52
3.6.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Rendimentos das amostras	53
4.2	Difratometria de raios X (DRX).....	54
4.2.1	Amostras de mordenita sintetizadas sem adição de TPOAc	54
4.2.2	Amostras de mordenita sintetizadas com adição de TPOAc	57

4.2.3	Amostras de ferrierita sintetizadas sem adição de TPOAc.....	58
4.2.4	Amostras de ferrierita sintetizadas com adição de TPOAc.....	59
4.3	Adsorção de nitrogênio à -196 °C.....	61
4.4	Análises termogravimétricas.....	65
4.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	69
4.6	Dessorção a temperatura programada de amônia.....	73
4.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	75
5	CONCLUSÕES.....	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

INTRODUÇÃO

A origem do termo peneira molecular se deu a partir da descoberta do mineral chabazita em 1932, por *McBain*, por apresentar propriedades de adsorção seletiva de moléculas com diâmetro inferior a 5 Å (*ZHAO et al.*, 1996). As peneiras moleculares têm grande aplicabilidade na indústria de refino de petróleo, petroquímica e química como catalisadores seletivos, adsorvente e permutadores de íons (*MASTERS e MASCHMEYER*, 2011).

A capacidade de “peneirar” moléculas tornou possível o desenvolvimento de novos tipos de processos de separação seletiva (troca iônica e sorção) e em sua forma ácida, as zeólitas são, provavelmente, os mais importantes catalisadores ácidos na indústria (*CUNDY e COX*, 2003). Como os poros têm preferência em adsorver moléculas que adentram adequadamente no poro, sendo as demais exclusas, as zeólitas atuam como peneira em escala molecular (*MAESEN*, 2007).

A microporosidade associada às zeólitas, apesar de conferir excelentes propriedades catalíticas, apresentam limitações relacionadas à sua aplicabilidade devido ao tamanho dos poros (*CIESLA e SCHÜTH*, 1999). As estruturas zeolíticas são de fundamental importância nas áreas petroquímica, de refino de petróleo e na síntese de produtos orgânicos com moléculas de diâmetro cinético menor que 10 Å (*CORMA*, 1997).

A mordenita e ferrierita são tipos de zeólitas, as quais possuem características peculiares. Apesar de sua alta estabilidade térmica e ácida, a mordenita apresenta difusão unidimensional e então sua estrutura torna-se suscetível a desativação devido ao bloqueio de seus poros, os quais possuem diâmetro inferior a 2 nm de acordo com a IUPAC (*LOZANO-CASTELLO et al.*, 2006). Enquanto que a ferrierita trata-se de uma zeólita de poro médio (*BONILLA et al.*, 2009), caracterizada por apresentar estabilidade térmica dependente do agente direcionador de estrutura utilizado no processo de síntese e da razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e sua acidez de Brønstedé tida como parâmetro ajustável (*SANTOS*, 2015).

A limitação existente nos microporos relacionados à difusão propiciou o desenvolvimento de materiais mesoporosos. Diversas peneiras moleculares mesoporosas têm sido desenvolvidas, porém por apresentarem baixa acidez e estabilidade térmica quando comparadas às zeólitas, possuem aplicações catalíticas limitadas. Com isso esforços são destinados no desenvolvimento de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros (*GRECCO*, 2013), os quais apresentam, pelo menos, um nível adicional de porosidade, ou

seja, além dos microporos provenientes da própria zeólita contêm também mesoporos intercrystalinos (LIMA, 2016).

As nanozeólitas vêm despertando grande interesse nas últimas décadas devido a ampla gama de aplicações como sensoriamento químico, medicina, optoeletrônica, além das convencionais, como nas áreas da catálise e adsorção. Com dimensões menores que 1000 nm, alta acessibilidade da fase ativa e alta área de superfície externa configuram um maior desempenho as zeólitas em escala nanométrica (VUONG *et al.*, 2010).

Estudos são continuamente direcionados para compreensão dos mecanismos de nucleação e crescimentos de cristais, bem como a compreensão do papel desempenhado pelos agentes direcionadores de estruturas, com o objetivo de alcançar um modelo de síntese (CORMA *et al.*, 1999). Nas últimas décadas o uso dos mais diversos organossilanos na síntese de materiais com estrutura hierárquica de poros vem sendo estudados, como por exemplo, a síntese de ZSM-5 e zeólita beta (VENKATESAN *et al.*, 2008; LUAN *et al.*, 2014; SERRANO *et al.*, 2006). A obtenção de nanoestruturas zeolíticas requer uma melhor compreensão dos fatores que afetam o processo de síntese, e controle do crescimento dos cristais (VUONG *et al.*, 2010).

No presente trabalho é proposto avaliar a influência na síntese das zeólitas ferrierita e mordenita do uso do organossilano cloreto de dimetil octadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio. O emprego de agente silanizante tem como objetivo se obter estruturas com acessibilidade otimizada pela presença de mesoporos e com isso melhorar o desempenho catalítico. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a -196°C pelo método BET, análises termogravimétricas (ATG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólitas nanoestruturadas, mordenita e ferrierita, pelo método hidrotérmico convencional com adição de agente silanizante.

1.2 Objetivos específicos

- Síntese de sólidos baseados nas zeólitas mordenita e ferrierita, com nanoestrutura, por meio do método hidrotérmico convencional, em diferentes tempos e temperaturas de cristalização;
- Estudo da influência da solução de cloreto de dimetil octadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAc), no teor de 0,05, na obtenção de nanoestrutura das zeólitas mordenita e ferrierita;
- Caracterização dos materiais sintetizados pelas técnicas de análise de difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (ATG/DTG), adsorção de nitrogênio a -196°C (BET), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

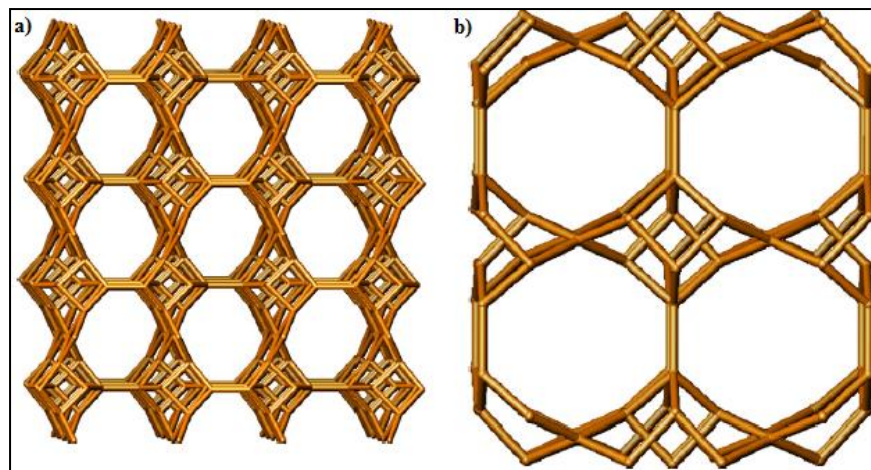
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Zeólitas

2.1.1 Definição e Histórico

A descoberta do mineral denominado de estilbita (Figura 1) em 1756, pelo mineralogista sueco Barão *Axel Cronsted*, foi considerada o marco inicial de uma nova classe de minerais, as zeólitas. A denominação dessa classe é originada das palavras gregas “*zeo*” e “*lithos*”, as quais significam, respectivamente, “ferver” e “pedra”, resultante da propriedade do sólido intumescer quando submetido ao aquecimento, justificada pela perda de água na forma de vapor (BRAGA e MORGON, 2007; FLANIGEN, 1991). Recentemente pesquisadores concluíram que o material original encontrado por Crönsted correspondia, provavelmente, ao mineral esterilita (Figura 1) e pequenas quantidades de estilbita (COLELLA e GUALTIERI, 2007).

Figura 1 - a) Ilustração da estilbita, onde é representado apenas os átomos de coordenação e b) Ilustração da estrutura da esterilita.



Fonte: Adaptado de COLELLA e GUALTIERI, 2007.

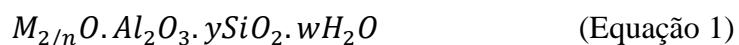
2.1.2 Estruturas das zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos de origem natural ou sintética (BRAGA e MORGON, 2007; FLANIGEN, 1991), sua estrutura é formada por uma extensa rede tridimensional onde as unidades elementares de construção são compostas por tetraedros do

tipo TO_4 (T= Si ou Al), interligados por meio de átomos de oxigênio em comum, resultando em uma molécula inorgânica microporosa (BRAGA e MORGON, 2007; WEITKAMP, 2000; MARTINEZ e CORMA, 2013), como cada átomo de oxigênio apical é compartilhado entre dois tetraedros adjacentes resulta numa razão de estrutura de O/T=2 (DAVIS e LOBO, 1992).

As fórmulas líquidas dos tetraedros contidos na estrutura da zeólita são SiO_2 e AlO_2^- , o que indica que a presença de uma carga negativa em cada tetraedro que possui no centro de sua estrutura o átomo de alumínio (WEITKAMP, 2000), visto que materiais de silicato puro não contêm carga, pois o silício é tetravalente (DAVIS e LOBO, 1992). As estruturas das zeólitas apresentam canais e cavidades, denominados de vazios, com dimensões de 0,2 a 1 nm, preenchidos com água e cátions compensadores de carga (WEITKAMP, 2000). Os chamados contra-íons são, geralmente, metais alcalinos, por exemplo, Na^+ , K^+ , e alcalinos terrosos, por exemplo, Ca^{2+} e Ba^{2+} (BRAGA e MORGON, 2007; FLANIGEN, 1991).

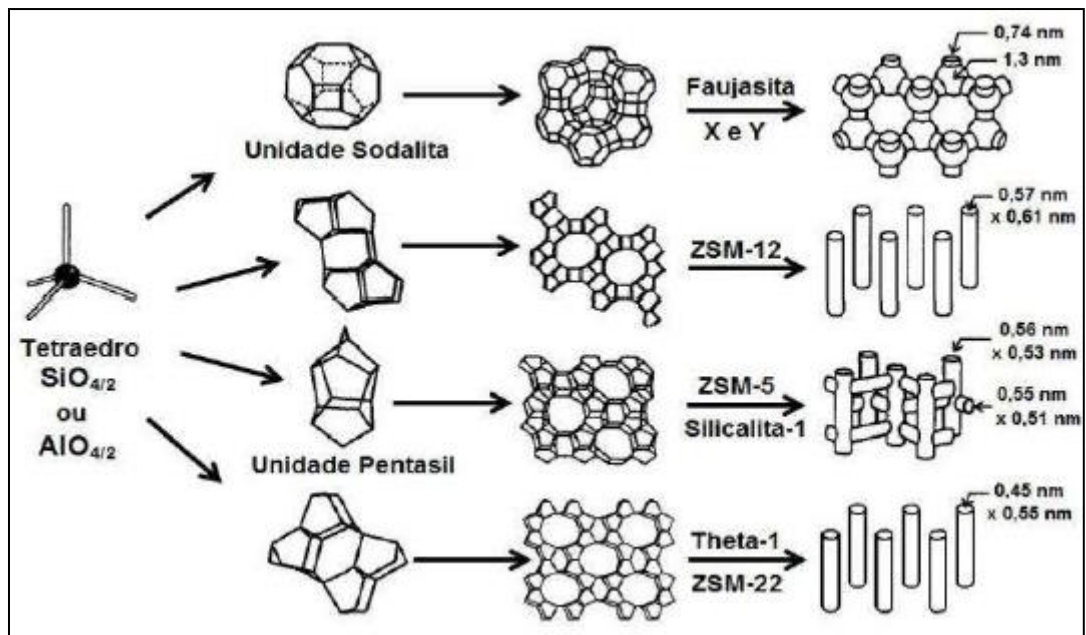
Quimicamente, as zeólitas são representadas pela fórmula empírica (Equação 1) (FLANIGEN, 1991):



Em que o valor de y pode variar de 2 a 10, n representa a valência catiônica e w corresponde à quantidade de água presente nos vazios da estrutura.

É possível a obtenção de diversos tipos de zeólitas, as quais são formadas quando são introduzidos outros elementos, além de Si e Al, em posição tetraédrica, como os aluminofosfatos microporosos cristalinos (AIPO's), silicoaluminofosfatos (SAPO's) entre outros (MARTINEZ e CORMA, 2013). A Figura 2 representa quatro estruturas de zeólitas com seus respectivos sistemas de vazios e dimensões de poros.

Figura 2 - Estruturas de quatro zeólitas: faujasita ou zeólitas X, Y; ZSM-12; ZSM-5 ou silicalita-1; Theta-1 ou ZSM-22.



Fonte: WEITKAMP, 2000.

O tipo de estrutura microporosa das zeólitas é o responsável pela capacidade da superfície interna ser muito maior que a externa, como também pelo transporte de matéria entre os espaços intracristalinos. Essa transferência não é limitada somente pelo diâmetro de poros, conhecido por seletividade física, mas também pelas propriedades físico-químicas do material, referindo-se à seletividade química (GIANNETTO, 1990).

2.1.3 Tipos de zeólitas

2.1.3.1 Zeólitas naturais

Zeólitas naturais ocorrem, comumente, como constituintes menores em cavidades de rochas vulcânicas e balsáticas (FLANIGEN, 1991). O início da comercialização das zeólitas naturais chabazita, erionita e mordenita como peneiras moleculares foi datada em 1962, e marcada pela introdução de tais zeólitas como novos materiais adsorventes em várias aplicações relacionadas a secagem de gás natural “ácido”, devido as suas características superiores (FLANIGEN, 1980). As zeólitas naturais apresentam baixa razão Si/Al, uma vez que os agentes de estrutura orgânicos necessários para a formação de zeólitas siliciosas estão ausentes (FLANIGEN, 1980). As estruturas zeolíticas são de grande interesse na área da

catálise, apesar de suas formas naturais possuírem baixo valor agregado. Isto ocorre devido a uma série de fatores associados dos quais pode citar a presença de impurezas indesejadas, composição química variável e propriedades catalíticas não otimizadas em sua forma natural (WEITKAMP, 2000).

2.1.3.2 Zeólitas sintéticas

O histórico das zeólitas sintéticas teve início em meados de 1940, a partir da descoberta da mordenita (MOR) e das zeólitas comercialmente significativas, denominadas de A (“*Linde Type A*”), X (“*Linde Type X*”) e Y (“*Linde Type Y*”). A partir de estudos de tais zeólitas, tornou-se possível aplicação mais específica por meio da obtenção de materiais com propriedades superiores, como o desenvolvimento de zeólitas com maior tamanho de poros em relação as de origem natural (SHERMAN, 1999; BRAGA e MORGON, 2007). A composição química de zeólitas sintéticas enfatiza a possibilidade de conter cátions orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, Na^+ , íons de amônio quaternários e prótons, o que não ocorre nas zeólitas naturais (DAVIS e LOBO, 1992).

As zeólitas sintéticas podem ser classificadas ainda de acordo com o teor de sílica (razão Si/Al) em baixo, intermediário, e alto:

Zeólitas com baixo teor de sílica: A composição de suas estruturas são consideradas “saturadas” em alumínio com razão Si/Al de aproximadamente um, com isso apresentam alto conteúdo de cátion e capacidade de troca iônica (FLANIGEN, 1980; PAYRA e DUTTA, 2005).

Zeólitas com intermediário teor de sílica: Com o objetivo de aprimorar a estabilidade térmica e ácida, a superfície das zeólitas com teor intermediário de sílica permanece heterogênea e com alta seletividade para moléculas de água e as demais polares (FLANIGEN, 1980).

Zeólitas com alto teor de sílica: Caracterizadas pela homogeneidade de sua superfície com seletividade hidrofóbica organofílica, adsorvendo mais fortemente as moléculas orgânicas menos polares e interagem fracamente com a água e demais moléculas fortemente polares (FLANIGEN, 1980).

2.1.4 Método de síntese hidrotérmico

O método hidrotérmico utilizado nas sínteses de grande parte das zeólitas e materiais microporosos (XU *et al.*, 2007; YU, 2007), como também a obtenção de outros materiais inorgânicos destacando os condutores superiônicos, sensores químicos, sólidos condutores eletrônicos, cerâmicas complexas de óxidos e fluoretos, materiais magnéticos e fósforo de luminescência (YU, 2007), atualmente, representa a abordagem mais utilizada.

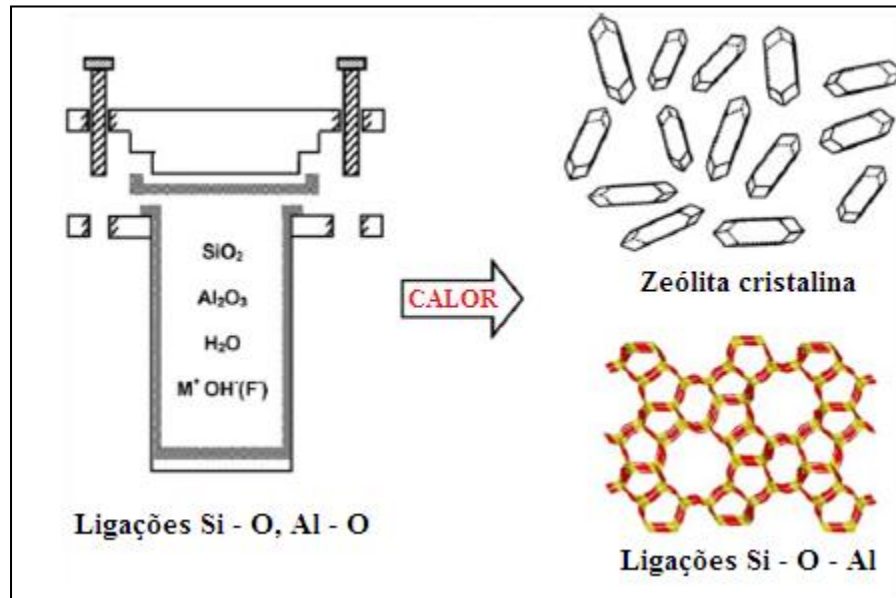
A síntese hidrotérmica é realizada em meio alcalino e refere-se a reações de soluções aquosas, em um sistema fechado (autoclave), que se processam em condições de alta temperatura ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão ($> 1\text{ bar}$) (YU, 2007). Durante o processo de aquecimento da autoclave ocorre a transformação do material amorfo em zeólita. No tratamento hidrotérmico, as ligações T-O dos precursores são rompidas e são formadas ligações T-O-T do produto cristalino. As ligações químicas dos reagentes e produto são semelhantes, não havendo uma variação significativa de entalpia, de tal forma que, o processo de síntese de zeólitas é controlado por parâmetros cinéticos (CUNDY e COX, 2003). O mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: período de indução, nucleação e crescimento dos cristais (DÍAZ *et al.*, 2006)

Uma síntese típica de zeólitas pelo método hidrotérmico (Figura 3) pode ser resumida nos seguintes tópicos (CUNDY e COX, 2005):

- Reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio, são misturados a uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso e alcalino (pH alto);
- A mistura reacional é inserida em autoclave selada e aquecida em temperatura, geralmente, acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Durante um intervalo de tempo após atingir a temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos (período de indução);
- Após o período de indução, o produto cristalino pode começar a ser detectado;

- O material amorfo é, gradualmente, substituído por uma massa equivalente de cristais de zeólita, os quais são recuperados por processos de filtração, lavagem e secagem.

Figura 3 - Síntese hidrotérmica de zeólita.



Fonte: Adaptado de YU, 2007.

Os reagentes utilizados são: fontes de silício e de alumínio, um agente mineralizante como OH^- , e para zeólitas de alta razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estruturas, sais de amônio quaternário são comumente usados nestes casos (CUNDY e COX, 2005). Os cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ e K^+ , são utilizados com o objetivo de neutralizar a carga da estrutura.

As condições de síntese, impostas pelo método, apresentam inúmeros benefícios, destacando-se os dois principais, o aumento da solubilidade efetiva da água e dos reagentes, e a ativação da reatividade dos materiais de origem, a qual é responsável pelo rearranjo e dissolução do gel primário, o que acarreta no aumento da taxa de nucleação e cristalização (XU *et al.*, 2007). A temperatura de reação, composição da mistura reacional, tempo de síntese, tipos de reagentes e uso de sementes apresentam influência não somente na cinética do processo, mas também o tipo de estrutura formada (NISHI e THOMPSON, 2002).

2.1.5 Propriedades das zeólitas

Algumas propriedades típicas das zeólitas são de interesse primordial à indústria, as quais podem destacar a troca iônica, acidez, alta estabilidade térmica e seletividade de forma.

2.1.5.1 Troca iônica

Uma importante propriedade das zeólitas está associada a relação Si/Al, denominada de SAR, que corresponde à composição estequiométrica molar da mesma e, pode estar ligada a suas propriedades físico-químicas (CALDEIRA, 2011). A capacidade de troca iônica da zeólita está referente ao SAR, uma vez que a substituição de Al por Si acaba por gerar carga negativa na estrutura zeolítica, a qual é compensada por cátions (FERRET, 2004). A presença de cátions compensadores de carga na estrutura, os quais podem ser intersticiais ou trocáveis (AGUIAR *et al.*, 2004), associa às zeólitas o posto de excelentes trocadores iônicos (IZIDORO, 2013), pois tais cátions encontram-se livres para deslocar pelos canais de rede, tornando possível a troca de cátions dos materiais com o líquido no qual se encontra imerso (AGUIAR *et al.*, 2004).

2.1.5.2 Acidez

A acidez da zeólita é um importante ponto em reações de transformações de hidrocarbonetos (PAYRA e DUTTA, 2003), e pode ocorrer de duas formas: acidez de Brønsted, a qual é gerada pela substituição isomórfica de Si por Al ou qualquer outro átomo trivalente em posição tetraédrica, e pode ser intensificada pela presença de água coordenada (SHELDON e VAN BEKKUM, 2002); e acidez de Lewis, que ocorre devido ao processo de lixiviação pelo tratamento ácido de cátions tri ou divalentes, os quais permanecem no espaço intercalar como cátion de troca. Apesar de alguns tipos de zeólitas apresentarem acidez superior ao H₂SO₄ concentrado, devido à estrutura neutra dos aluminossilicatos faz com que tais materiais, em geral, apresentem baixa acidez.

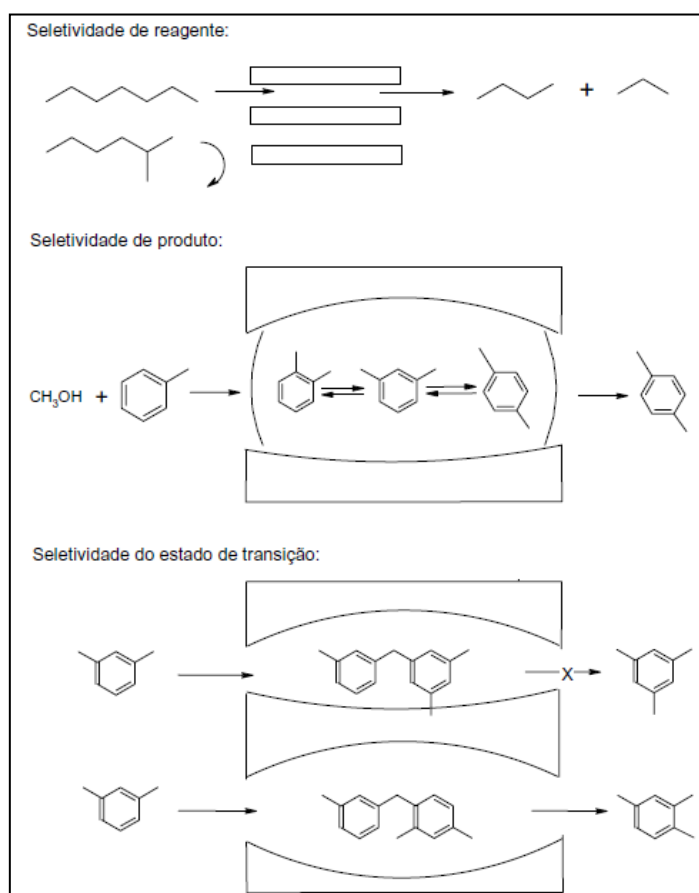
2.1.5.3 Estabilidade térmica

O fato de grande parte dos processos industriais serem conduzidos sob condições relativamente extremas, a necessidade de síntese de materiais termicamente estáveis tornou-se primordial. A estabilidade térmica dos materiais zeolíticos varia em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com sua composição química. Para a decomposição de zeólitas de baixa sílica é exigida uma temperatura de em torno de 700 °C, enquanto que para materiais de alto teor de sílica, como a silicalita, zeólita com estrutura MFI rica em silício, a estabilidade é garantida em temperaturas até 1300 °C (PAYRA e DUTTA, 2003).

2.1.5.4 Seletividade

O fenômeno de seletividade nas zeólitas é designado para a condução de uma determinada reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas, e pode ocorrer de diferentes formas como a seletividade de reagentes, de produtos e estado de transição, conforme a Figura 4 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; CSICSERY, 1986). As zeólitas estão propensas a modificações com o objetivo de otimizar sua atividade e seletividade catalítica (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Os sítios catalíticos encontram-se confinados em poros de dimensões moleculares contidos numa complexa rede tridimensional, de forma que a rota das moléculas de reagentes e prováveis produtos seja determinada por algumas condições como dimensões e configurações das moléculas, e também pelos tipos dos sítios ativos (CSICSERY, 1986).

Figura 4 - Tipos de seletividade.



Fonte: SMART e MOORE, 1992.

As aplicações das zeólitas estão intrinsecamente relacionadas às propriedades primordiais a indústria, destacando nas áreas de adsorventes, troca iônica e catálise (PAYRA e DUTTA, 2005).

2.1.5.5 Adsorvente

A aplicação de zeólitas como adsorventes para a realização de separação e purificação tem ganhado grande espaço na indústria de processo químico. As aplicações se dividem em duas principais categorias (FLANIGEN, 1980):

- **Purificação:** Em geral, dependem da seletividade de superfície para moléculas polares ou polarizáveis, como compostos de água, CO_2 ou enxofre. Muitas das aplicações de purificação envolvem peneiramento molecular para a seleção do adsorvente zeolítico.

- Separação em massa: Baseada no princípio de peneiramento molecular, destacando as separações de solventes orgânicos, olefinas, aminoácidos, CO₂, SO₂ e NH₃.

2.1.5.6 Agente de troca iônica

Em zeólitas, a troca iônica é habitualmente utilizada nas modificações das propriedades dos materiais usados nas áreas de adsorção e catálise. A aplicação comercial dos trocadores iônicos ocorreu devido à grande promulgação, no final dos anos 60, dos padrões de poluição ambiental. Uma das maiores funções dos trocadores iônicos encontra-se no setor de abrandamento da água pela substituição de fosfato na produção de detergentes (FLANIGEN, 1980).

2.1.5.7 Catálise

A introdução de catalisadores no processo de craqueamento catalítico causou uma grande revolução na indústria petroquímica, como também nas áreas de hidrocraqueamento e isomerização. Os constantes avanços no uso dos materiais em questão no âmbito industrial estão intrinsecamente relacionados às exigências ambientais no controle da poluição e também pela necessidade de gasolina sem chumbo com maior octanagem. A aplicação de catalisadores nesta área está relacionada às propriedades de sítios ácidos extremamente fortes e alta seletividade (FLANIGEN, 1980).

2.2 Mordenita

2.2.1 Histórico

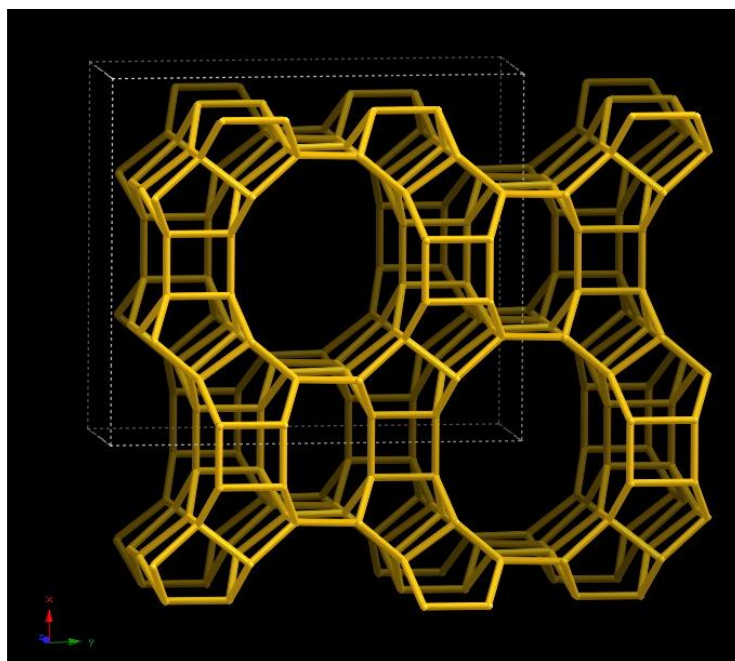
O mineral encontrado ao longo da costa da Baía de *Fundy*, próximo a *Morden*, condado de *King* no Canadá, em 1864, recebeu tal nomenclatura em homenagem a localidade (IZA, 2018). Apesar de sua ocorrência na natureza, a síntese da zeólita mordenita, codificada por MOR, tornou necessária devido à pureza e a estrutura de poros controlada exigidas na adsorção e catálise (BAJPAI, 1986), uma vez que a forma e o tamanho dos cristais da zeólita são de grande importância na transferência de reagentes e produtos.

2.2.2 Estrutura

Por se referir a um tipo de zeólita microporosa de alta sílica de grande importância na catálise, a mordenita possui composição química ideal $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$ (NASSAR *et al.*, 2017; MEIER, 1961) e apresenta os seguintes parâmetros de cela unitária ortorrômbica de simetria topológica do grupo espacial *Cmcm*: $a = 18,2560 \text{ \AA}$, $b = 20,5340 \text{ \AA}$ e $c = 7,5420 \text{ \AA}$ (NASSAR *et al.*, 2017).

Dois tipos de cavidades (MEIER, 1961) fazem parte da estrutura da mordenita compostos por: um canal principal o qual é circunscrito por anéis de 12 membros ao longo do eixo *c* e possui dimensão de $6,7 \text{ \AA} \times 7,9 \text{ \AA}$, e canais menores que são envolvidos por anéis de 8 membros que percorrem a direção *b* com dimensão de $2,6 \text{ \AA} \times 5,7 \text{ \AA}$ (Figura 5) (DEMUTH *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2009). Estes últimos muitas vezes são denominados de “bolsas laterais”, por serem inseridas no canal principal sem servir de conexão entre os canais adjacentes (DEMUTH *et al.*, 2000). Como os canais laterais são pequenos comparados a grande parte das moléculas, a mordenita é geralmente considerada unidimensional (1D) (NASSAR *et al.*, 2017; DEMUTH *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2009).

Figura 5 - Ilustração esquemática da estrutura da mordenita ao longo do plano [001].



Fonte: IZA, 2018.

2.2.3 Propriedades e aplicações

Apesar de algumas vantagens como tamanho de poros pequeno, elevada área de superfície interna, estrutura uniforme e flexível e química controlada, a mordenita, como todas as zeólitas em geral, apresentam um grande inconveniente associado ao tamanho limitado dos canais e cavidades, como também falta de interconectividade (LI *et al.*, 2009). Problemas com limitações difusionais resultam no comprometimento da atividade, seletividade e estabilidade da zeólita.

Sua aplicação como peneira molecular está associada a diversos processos como na separação de adsorção de misturas gasosas ou líquidas envolvendo catalisadores ácidos (BAJPAI, 1986), também como catalisador em importantes processos no refino de petróleo e na petroquímica, como se pode citar a hidroisomerização, alquilação, hidrocrackeamento (BAJPAI, 1986; NASSAR *et al.*, 2017), desparafinação, controle de NO_x e hidrogenação seletiva (NASSAR *et al.*, 2017).

2.3 Ferrierita

2.3.1 Histórico

Descrita e nomeada em 1968 por Graham, a zeólita ferrierita homenageia o mineralogista Walter F. Ferrier, responsável pela sua descoberta na costa norte do lago Kamloops, localizado em British Columbia no Canadá (VAUGHAN, 1966).

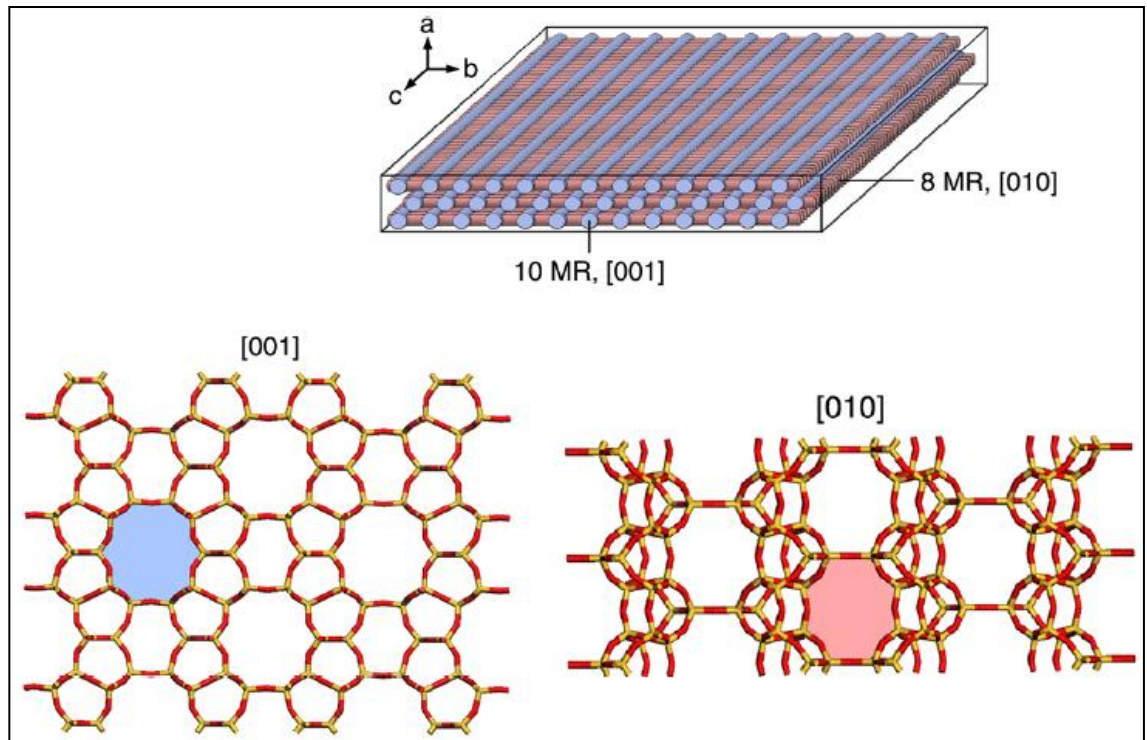
2.3.2 Estrutura

A zeólita ferrierita, codificada por FER, apresenta estrutura ortorrômbica de tipologia *lmmm*, com os seguintes parâmetros de cela unitária: $a = 19,156 \text{ \AA}$ $b = 14,127 \text{ \AA}$ e $c = 7,489 \text{ \AA}$ e de composição $\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2\text{Si}_{30,5}\text{Al}_{5,5}\text{O}_{72}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (VAUGHAN, 1966; BAERLOCHER *et al.*, 2007).

O sistema de poros da estrutura da zeólita ferrierita é composto por dois canais unidimensionais, em que um deles é formado por anéis de 10 membros, com dimensões de 0,43 X 0,55 nm, e encontra-se paralelo ao eixo c [001] além de interconectado perpendicularmente ao canal composto por anéis de 8 membros, com dimensões de 0,35 X

0,48 nm, paralelos ao eixo b [010], formando cavidades esféricas com dimensão de 6 – 7 Å (Figura 6) (ÇULFAZ & YILMAZ, 1985; BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Figura 6 - Ilustração esquemática da estrutura da ferrierita.



Fonte: Adaptado de BONILLA *et al.*, 2009.

2.3.3 Propriedades e aplicações

Além de tratar-se de umas das zeólitas naturais mais silicosas, a ferrierita está relacionada a outras estruturas zeolíticas de alta concentração de sílica como a mordenita, clinoptilolita entre outras (IZA, 2018).

Os cristais da ferrierita de origem natural apresentam formato de plaquetas ou agulhas, porém a morfologia da zeólita é dependente da metodologia implementada, os cristalitos obtidos a partir do uso de TMA como agente direcionador de estruturas promove a formação de agregados elipsoidais (FJELLVÁG *et al.*, 1989).

As expressivas estabilidades térmica e hidrotérmica conferem a ferrierita aplicações em processos industriais na área petrolífera (CHENG *et al.*, 2009), além de diversas

funcionalidades, tanto em sua forma padrão quanto modificada, nas mais diversas reações como: craqueamento de n-parafina, desidrogenação oxidativa do propano, redução de NO_x (BONILLA *et al.*, 2009; CHENG *et al.*, 2009),

Estudos apontam desempenho catalítico bastante expressivo da ferrierita em isomerizações esqueléticas de n-butenos (CHU *et al.* 2016) e de olefinas (CHENG *et al.*, 2009), melhoria na produção de olefinas leves no craqueamento catalítico de n-hexano e olefinas (HOCC) (BASTIANI *et al.*, 2013), como também excelente estabilidade catalítica na degradação de polipropileno (JEON *et al.*, 2006).

2.4 Materiais mesoporosos

Almejando uma melhor acessibilidade aos sítios ativos além de poros bem definidos e maiores, quando comparados às zeólitas microporosas, foram desenvolvidos materiais mesoporosos, em que o diâmetro de poros varia entre 2-50 nm (IUPAC, 1971) e área superficial de 700-1500 m² (NASCIMENTO, 2014). A partir do desenvolvimento de tais materiais, com diâmetros na região de mesoporos, tornaram possível o uso de reagentes com moléculas orgânicas maiores.

Estruturalmente a diferença entre zeólitas e materiais mesoporosos consiste no ordenamento da estrutura resultante. Nas zeólitas, os tetraedros TO₄ estão espacialmente ordenados, sendo possível a formação de uma estrutura cristalina a partir da repetição no espaço de uma unidade elementar (célula unitária). Enquanto que os materiais mesoporosos não possuem definição de célula unitária e tampouco as posições cristalográficas (GRECCO, 2013).

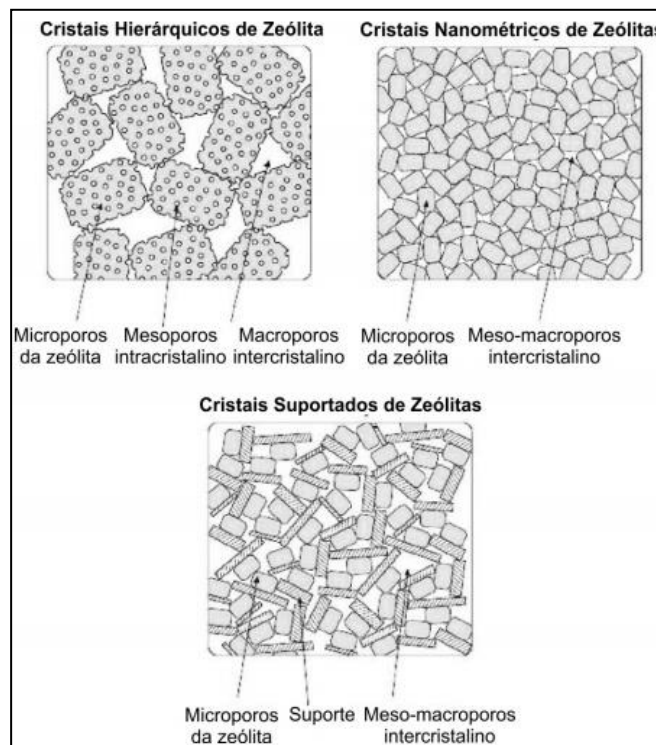
2.5 Materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados

Segundo Grecco (2013) as vantagens presentes nas zeólitas e nos materiais mesoporosos têm sido a força motriz para o desenvolvimento de novas pesquisas para a geração de materiais com melhores propriedades e aplicabilidade na área da catálise. Estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, acidez elevada e mesoporosidade garantem ao material uma maior importância e visibilidade no mercado. As estratégias encontradas por pesquisadores para otimizar a acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas envolvem a geração de mesoporos dentro dos cristais ou a síntese de nanocristais. Os materiais obtidos constituem

as zeólitas com estrutura hierárquica de poros, podendo ocorrer em 3 formas (Figura 7), denominados de cristais hierárquicos, cristais nanométricos e cristais suportados em zeólitas.

Serrano e colaboradores (2011) definem materiais com sistema hierárquico de poros como materiais que apresentam além da microporosidade típica de zeólitas, uma porosidade secundária, geralmente na faixa de mesoporos. A mesoporosidade garante a melhoria na acessibilidade aos sítios ativos, resultando em reduções a restrição à difusão e estéricas presentes nas zeólitas convencionais.

Figura 7 - Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.



Fonte: GRECCO, 2013.

Os cristais hierárquicos de zeólita apresentam um sistema de mesoporos intracristalinos e macroporos intercrystalinos (porosidade resultante da aglomeração de cristais de zeólita), além da microporosidade presente nas zeólitas. Os cristais nanométricos incluem todos os cristais de zeólita com tamanhos de até 1000 nm, porém em alguns trabalhos publicados têm-se obtido cristais inferiores a 100 nm, os quais apresentam um sistema de microporos bem definidos e de mesoporos intercrystalinos, resultante do empacotamento dos cristais nanométricos. Nos cristais suportados de zeólita, estes se encontram suportados ou dispersos no sistema de poros de outro material, o sólido final não é uma zeólita pura, pois

contem microporos da zeólita e um sistema de meso e macroporos inter cristalinos, onde o diâmetro de mesoporos é dado pelo suporte. Tais sólidos têm um inconveniente por apresentar acidez relativamente baixa, resultando na limitação de sua aplicação industrial.

Dentre os métodos para a obtenção de zeólitas com mesoporos incluem uso da técnica de nanomoldagem. Geralmente os métodos que empregam as técnicas de nanomoldagem tornam possível o ajuste do tamanho dos poros por meio do uso de molde de mesoporos com tamanho característico, que ao ser removido ocorre à formação de poros com tamanho e forma semelhantes ao molde. Estes métodos ainda podem ser classificados como moldagem sólida, supramolecular e indireta (EGEBLAD *et al.*, 2008).

Na moldagem sólida a cristalização da fase zeolítica ocorre na presença de um molde sólido, enquanto que na modelagem indireta tem-se a deposição controlada de uma fase zeolítica em uma estrutura contendo meso ou macroporos, e por fim a modelagem supramolecular faz uso de moléculas que agregam como surfactantes, formando micelas, e quando removidos acabam por gerar os mesoporos, os quais podem ser intra ou inter cristalinos (NOVAK, 2018).

2.6 Nanozeólitas

2.6.1 Definição

De maneira geral as nanozeólitas são definidas como materiais que possuem cristais de tamanho reduzido, diâmetro inferior a 1000 nm. As suspensões coloidais de zeólita, tamanho inferior a 200 nm, e nanozeólitas de 5-20 nm têm grande importância nos estudos atualmente. A depender de sua estrutura, os cristais de zeólita podem variar 5-50 células unitárias (SEVERANCE, 2014; TOSHEVA e VALTCHEV, 2005). A crescente razão entre superfície e volume, garante as nanopartículas a capacidade de maximizar o número de átomos presentes na superfície exposta e então maximizar as propriedades químicas distintas derivadas (SEVERANCE, 2014).

2.6.2 Aplicações e propriedades

Tais estruturas apresentam elevadas áreas superficiais externas, menor percurso de difusão e maior acessibilidade de sítios ativos comparadas as zeólitas convencionais. Desta forma é possível ampliar a gama de aplicações por resultar em melhoria na acessibilidade para

reações com moléculas grandes (VOUNG *et al.*, 2010; TOSHEVA e VALTCHEV, 2005; FIGUEIREDO, 2015). A razão entre o número externo e interno de átomos aumenta rapidamente à medida que ocorre a redução no tamanho das partículas, associado a esse comportamento encontram-se as propriedades já citadas das nanozeólitas (VUONG *et al.*, 2010).

Em contrapartida à medida que a matéria condensada apresenta dimensões físicas próximas a escala nanométrica, suas propriedades físicas e químicas se alteram, muitas vezes, drasticamente, trazendo impactos em suas aplicações tradicionais (SEVERANCE, 2014). As nanozeólitas atualmente são aplicadas desde as áreas clássicas da catálise e adsorção, podendo ser utilizadas também como sementes e blocos de construção para preparação de materiais zeolíticos mesoporosos (VUONG *et al.*, 2010; TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

2.6.3 Fatores que afetam a obtenção de nanozeólitas

A síntese de nanozeólitas é um assunto amplamente estudado, seu procedimento é originado da teoria clássica de nucleação e cristalização, em que o processo de nucleação é favorecido de modo a produzir núcleos tanto quanto possível, visto que o aumento do número de cristais viáveis acarreta na redução do tamanho final do cristal (VUONG *et al.*, 2010; TOSHEVA e VALTCHEV, 2005); e o crescimento lento subsequente de cristais de zeólita é controlado. Idealmente os dois processos devem acontecer separadamente.

Estudos apontam que a obtenção de nanoestrutura é possível a partir de ajustes no método geral de síntese de zeólitas, a qual ocorre em fase aquosa, onde o gel de síntese inicial tem de ser uma solução límpida ou transparente, para que ocorra a nucleação homogênea em detrimento da heterogênea (VUONG *et al.*, 2010).

Um refino nos parâmetros de síntese como composição do gel, temperatura, tempo de cristalização e de envelhecimento, podem influenciar diretamente na formação das zeólitas em nanodimensões, por meio do controle dos processos de nucleação e crescimento (VUONG *et al.*, 2010; VASCONCELLOS, 2015), de acordo com os apontamentos descritos a seguir:

O envelhecimento da mistura reacional é um fator considerável por priorizar as taxas de nucleação, e ao ser realizado em baixas temperaturas além de ser capaz de promover alta formação de núcleos (CHAVES, 2014), também gera aumento da energia de ativação. Alta supersaturação e estabilização estérica dos proto-núcleos são fatores importantes para formação de nanocristais não agregados (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005);

É possível obter tais condições dos núcleos utilizando grandes quantidades de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, pois o cátion orgânico favorece a transformação zeolítica, além de apresentar baixa mobilidade devido a seu grande raio iônico (CHAVES, 2014); e baixo teor de cátions alcalinos, geralmente cátions de amônio quaternário (na forma de hidróxido) atuam como agente direcionador e fornecem alta alcalinidade necessária para a síntese (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

A alcalinidade do meio encontra-se relacionada à solubilidade por meio da concentração de OH^- , uma vez que o seu aumento acarreta no incremento da solubilidade das espécies de silicato e aluminato. As fontes de sílica mais solúveis são frequentemente usadas para obtenção de nanoestruturas, atualmente destaca-se o uso de silicato de sódio, tetraortossilicato (TEOS) e sílica coloidal (CHAVES, 2014). Com isso, adequadas escolhas de reagentes precursores altamente ativos e planejamento de síntese, garantem com os demais pontos citados, a obtenção de nanocristais.

A síntese de nanozeólitas a partir de sistemas coloidais estáveis iniciou a partir dos anos 90. Somente alguns materiais dos já existentes, como MFI, BEA, FAU, LTA e outros, foram preparados como nanozeólitos. Dessa forma é possível verificar a dificuldade no controle reacional de síntese de nanozeólitas, sendo seu mecanismo ainda desconhecido (SEVERANCE, 2014; VASCONCELLOS, 2015).

Hincapie e colaboradores (2004) investigaram a influência de diversos fatores na obtenção de estrutura da zeólita mordenita mais cristalina como também nanoestruturada, como: fonte de alumínio, temperatura e tempo de cristalização, SAR e uso de sementes. A condição de síntese composta por SAR igual a 15 e uso de sementes, com dissolução do gel de sílica antes da mistura com a solução aquosa de alumínio metálico em hidróxido de sódio, e cristalização a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas forneceu cristais com menor tamanho e boa cristalinidade.

2.7 O uso de agente silanizante na obtenção de nanozeólitas

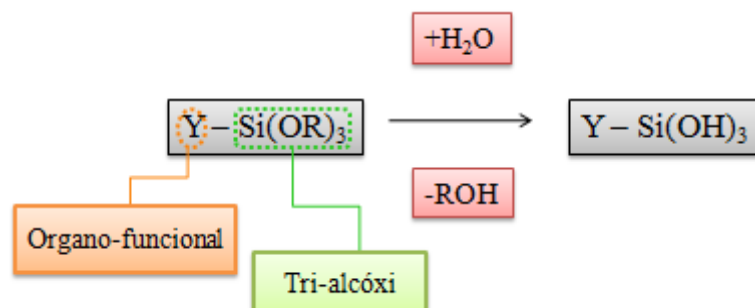
O interesse no estudo da influência da ação do agente silanizante ocorreu devido a pesquisa realizada por Serrano e colaboradores (2006) em que objetivaram a perturbação no crescimento dos cristais de zeólitas por meio da silanização das sementes zeolíticas para impedir sua agregação adicional, onde a adição do agente silanizante ocorreu logo após que as primeiras entidades de zeólitas foram formadas.

Os agentes silanos são moléculas bifuncionais de fórmula $Y-Si(OR)_3$, possuem ampla gama de atuação, entre as quais é possível citar como principais promotores de adesão e co-agentes de reticulação (SANTOS, 2011; COGO, 2011). Interações entre materiais orgânicos e inorgânicos se dão pela modificação da superfície da partícula inorgânica, causada pelo agente modificador, dentre os quais se destacam: cloropropilmetoxisilano, viniltriclorosilano, aminopropilsilano e mercaptoalquiltrialcoxisilano (SANTOS, 2011).

O objetivo principal de tal modificação química da superfície é associar as propriedades da matriz com as do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície. O material final tido como composto híbrido inorgânico-orgânico irá conter características da matriz orgânica, como resistência mecânica, térmica, química e porosidade; e da parte orgânica, a qual foi incorporada, apresentará os grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada (COGO, 2011).

O grupo tri-alcóxi corresponde à extremidade sílico-funcional que, em presença de água, ocorre a hidrólise para formar grupos silanol, originando moléculas de álcool, como esquematizado na Figura 8. Silanos com o grupo funcional tri-alcóxi reagem facilmente com substratos hidroxilados, formando ligação covalente entre as moléculas de silano e a superfície hidroxilada de um suporte, e então a liberação do álcool correspondente (SANTOS, 2011; COGO, 2011; FONSECA e AIROLDI, 2003).

Figura 8 - Reação do silano na presença de água.



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2011.

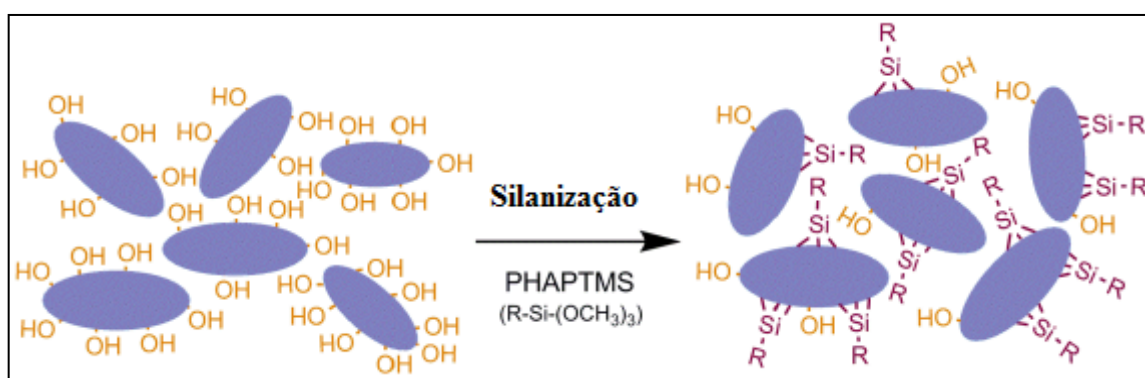
Os organosilanos apresentam estrutura do tipo $R-SiX_3$, em que os mais comumente utilizados apresentam como grupo hidrolisável (X), metóxi ($-OCH_3$) ou etóxi ($-OC_2H_5$) (SANTOS, 2011). O grupo funcional contém um grupo reativo (R') ligado a um grupo espaçador, que geralmente é o propil, de forma que seja: $R'-(CH_2)_3-SiX_3$. O grupo reativo pode ser vinil ($-HC=CH_2$), amino ($-NH_2$), mercapto ($-SH$), dentre outros (FONSECA e AIROLDI, 2003).

As duas extremidades da molécula do agente silano, estando livres, podem estar propícias a sofrer modificações químicas, simultaneamente ou separadamente, a depender das condições de reação. A natureza do grupo funcional e a reatividade do grupo tri-alcóxi são fatores determinantes na aplicação de determinados silanos (SANTOS, 2011).

Um ganho para ciência dos materiais consistiu na obtenção de superfícies com grande capacidade reativa, tal hipótese pode ser alcançada a partir de materiais naturais aplicados em processos de modificação química estrutural e/ou superficial, como processo de pilarização e/ou funcionalização com organossilano (COGO, 2011).

Diversos métodos vêm sendo estudados para obtenção de mesoporos em materiais zeolíticos, um deles trata-se da cristalização de núcleos zeolíticos silanizados utilizando agente silanizante (organossilanos) (Figura 9). O agente forma uma camada superficial ao redor das nanopartículas protozeolíticas, atuando na redução ou impedimento significativo de uma maior agregação e aglomeração, favorecendo então a obtenção de cristais zeolíticos de menor dimensão (FIGUEIREDO, 2015).

Figura 9 - Ilustração da funcionalização da superfície zeolítica com organossilano.



Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO, 2015.

Apesar dos benefícios previamente citados das nanozeólitas, há probabilidade de ocorrência de reações de superfície não seletivas indesejáveis. Dessa forma a modificação da superfície, ou seja, a inativação de locais catalíticos externos é de importância relevante nos ajustes das propriedades catalíticas e seletivas das zeólitas de escala nanométrica (BAUER *et al.*, 2007).

Um estudo realizado por Venkatesan e colaboradores (2008) sobre a influência do SAR juntamente com o uso de organossilano contendo surfactante na obtenção de nanoestrutura da zeólita- β , mostra que uma ampla faixa de SAR fornece nanoestruturas, sem que haja a adição de co-agentes direcionadores de estruturas. Um controle sobre a temperatura

de cristalização, em conjunto com um prévio envelhecimento do gel de síntese, foram fundamentais para obtenção de melhores amostras com morfologia uniforme, porosidade e alta acidez.

As nanozeólitas são sintetizadas por meio da incorporação de silano, no gel de síntese, com o objetivo de impedir o crescimento de cristais de zeólita, e então promover a estabilidade de partículas de tamanho ultrapequenos (DI FERREIRA, 2012).

2.8 Pesquisa de prospecção tecnológica

Com o objetivo de ampliar a literatura referente à obtenção das zeólitas nanoestruturadas, motivou a busca refinada, tanto em território nacional quanto internacional, em cinco bases de dados: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), *Espacenet* (EPO), *United States Patent Trademark Office* (USPTO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e Periódicos Capes.

As palavras-chave utilizadas nas pesquisas foram: zeólita, síntese e nanoestrutura, para as bases de dados internacionais foram utilizados os termos citados anteriormente no idioma inglês: *zeolite, synthesis, nanostructure*. Também foram pesquisados outros termos comumente utilizados em substituição de “nanoestrutura” como, mesoporos (*mesoporous*) e estrutura hierarquizada (*hierarchical structure*). A Tabela 1 reúne os dados obtidos na busca de patentes, sendo os termos entre parênteses utilizados na pesquisa no INPI.

É possível observar poucas patentes depositadas relacionadas à síntese de zeólitas mesoporosas, e até mesmo com estrutura hierárquica de poros, porém um número ainda menor de patentes está associada a obtenção de zeólitas nanoestruturadas, evidenciando a dificuldade na determinação de metodologias de síntese para materiais zeolíticos com nanoestrutura.

Os dados da busca por artigos científicos na base de dados Periódicos da CAPES encontram-se dispostos na Tabela 2. Em comparação ao número de depósito de patentes é observado um maior quantitativo de artigos científicos publicados.

As publicações referentes à síntese de zeólitas nanoestruturadas, tratam-se de atualizações das metodologias de síntese e/ou aplicações da estrutura, porém algumas estruturas zeolíticas apresentam uma maior quantidade de metodologias exploradas para obtenção de nanoestrutura, como pode-se citar as zeólitas beta, faujasita, zsm-5 entre outras.

Tabela 1 - Palavras-chave utilizadas para busca de patentes nas bases nacionais e internacionais.

Palavras-chave	Número de patentes depositadas			
	INPI	USPTO	ESPACENET	WIPO
<i>Zeolite</i> (zeólita)	222	3.623	+10.000	51.876
<i>Zeolite and synthesis</i> (Zeólita e síntese)	22	188	2.984	2.809
<i>Zeolite and synthesis and nanostructure</i> (Zeólita e síntese enanoestrutura)	0	0	1	1
<i>Zeolite and synthesis and mesoporous</i> (Zeólita e síntese e mesoporos)	0	67	80	78
<i>Zeolite and synthesis and hierarchical structure</i> (Zeólita e síntese e estrutura hierarquizada)	0	0	28	8

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 2 - Quantitativo de artigos científicos relacionados à síntese e modificação de metodologia para obtenção de zeólita nanoestruturada.

Palavras-chave	Número de artigos científicos
<i>Zeolite</i>	177.366
<i>Zeolite and synthesis</i>	59.891
<i>Zeolite and synthesis and nanostructure</i>	2.087
<i>Zeolite and synthesis and mesoporous</i>	18.717
<i>Zeolite and synthesis and hierarchical structure</i>	4.617

Fonte: Autora, 2019.

2.9 Técnicas de caracterização

A presença de impurezas amorfas ou cristalinas pode resultar em alteração nas propriedades das zeólitas, sintetizadas ou modificada, a identificação por meio de técnicas de caracterização torna-se, portanto imprescindível.

2.9.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é um dos métodos principais utilizados na caracterização microestruturas em materiais cristalinos. A espectroscopia de raios X, como

também a óptica, está baseada na emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. A difração de raios X trata-se do resultado obtido de interferências construtivas e destrutivas dos raios espalhados pelo ambiente ordenado do cristal (HOOLER *et al.*, 2009).

Na difratometria de raios X, pelo método do pó, a amostra é constituída por um grande número de cristais cuja orientação é aleatória, existindo certo número de cristais que estão em posição para que uma dada família de planos hkl (índices de *Miller*), cumpra a lei de *Bragg* (Equação 2), para um dado ângulo de incidência θ .

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Na expressão da lei de Bragg n representa o número inteiro de comprimentos de onda, θ é o ângulo de Bragg, d se refere à distância entre os planos inter-reticulares e λ o comprimento de onda da radiação iniciante (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2008). A técnica possibilita o estudo das propriedades dos materiais por meio de algumas determinações como:

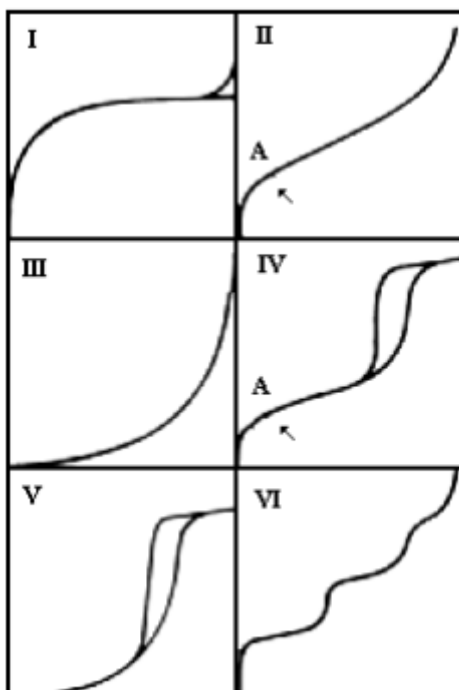
- i. Estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- ii. Identificação e análise quantitativa de fases;
- iii. Parâmetros de cela unitária;
- iv. Textura e tamanho dos cristalitos.

2.9.2 Adsorção de nitrogênio a -196°C

O método BET elaborado por *Brunauer, Emmet e Teller* é o mais antigo e utilizado na determinação experimental da área da superfície específica de um material, fundamentado na adsorção física de um gás inerte, no caso N_2 . Tais informações são determinadas pelas isotermas de adsorção (GOMES, 2011). Nas isotermas é expressa a quantidade de gás adsorvido pelo seu volume, em condições padrão de temperatura e pressão, enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. O formato das isotermas é função do tipo de

porosidade do sólido, atualmente existem várias formas, porém todas elas são variações de seis tipos principais de acordo com a IUPAC (Figura 9).

Figura 10 - Tipos de isotermas segundo a IUPAC.



Fonte: GREGG e SING, 1982.

As isotermas do tipo I são dadas para sólidos microporosos, tendo superfície externa relativamente pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada, nesse caso os processos de adsorção e dessorção coincidem e a isoterma é considerada reversível. As do tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos, o ponto A fornece a capacidade da monocamada, e nesse ponto começa a formação da multicamada (GOMES, 2011).

As isotermas do tipo III não são comuns, resultado da maior afinidade das moléculas gás umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente, tornando difícil a análise da área superficial e porosidade. As do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporosos, na maioria dos casos exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. As do tipo V são incomuns e estão relacionadas às do tipo III, em que a interação entre adsorvente-adsorbato é fraca. E por fim, as do tipo VI estão associadas a adsorção sobre superfícies não porosas uniformes, são uma variante do tipo II (GOMES, 2011).

A ausência de histerese não representa a ausência de poros, visto que a histerese configura a diferença de o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido o qual ocorre em diferentes valores de pressão relativa, sua forma é determinada, sobretudo, pela geometria de poros e recebe quatro classificações de acordo com a IUPAC.

Histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. A do tipo H2 a composição de poros característica é cilíndrica, abertos e fechados com estrangulações, resultando em uma morfologia semelhante a uma “garrafa”. Na histerese tipo H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas, e do tipo H4 ocorre em sólidos com raio de poro menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula de adsorvato, sendo a morfologia dos poros não definida (SING *et al.*, 1985).

2.9.3 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

A análise termogravimétrica (ATG) e termoderivada (DTG) são empregadas para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos (CORRÊA, 1996). A análise termogravimétrica trata-se de uma técnica termoanalítica em que é dada a variação de massa da amostra em função da programação temperatura, ou tempo de aquecimento. Enquanto que a termogravimetria derivada é um arranjo matemático, em que a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo (PEREIRA, 2013; DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

2.9.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho permite a identificação e investigação da composição química de uma amostra. Atualmente a espectroscopia com transformada de Fourier tem sido bastante utilizada por ser um método rápido, confiável e sensível. O método é utilizado para obtenção de espectro de infravermelho numa faixa completa de número de ondas simultaneamente (SKOOG *et al.*, 2002).

Em materiais zeolíticos o espectro na região do infravermelho apresenta bandas de absorção bem definidas, com relação às vibrações da estrutura cristalina, cátions de compensação, grupos hidroxilas superficiais e espécies adsorvidas do material. São observadas vibrações de rede das zeólitas entre 300 e 1300 cm^{-1} (SZOSTAK, 1998).

2.9.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

O TPD-NH₃ permite a mensuração da acidez dos catalisadores, através da força e distribuição dos sítios ácidos ativos do composto. Durante a técnica a amostra tratada previamente, é submetida a mudanças de temperatura a taxa constante, sob fluxo de um gás inerte. A amônia é utilizada como adsorvato por ser uma molécula pequena, o que favorece o acesso aos microporos. Além do fato da adsorção poder ocorrer nas formas de NH₃ e NH₄⁺, identificando tanto os sítios ácidos de Brønsted quanto os de Lewis, porém a diferenciação ocorre de acordo com relação da força ácida e não com a classificação dos sítios (MORENO, 2009).

A etapa inicial do método consiste na “limpeza” da amostra, para a remoção de compostos indesejáveis adsorvidos no catalisador. Logo após a amostra, quando necessária, é reduzida para a forma ativada, da mesma forma que a amostra é tratada quando ocorre uma reação catalítica. Na adsorção, segunda etapa da técnica, a amostra é submetida a um fluxo de adsorvato, e o material não adsorvido é removido pela passagem de um fluxo de gás inerte. A última fase consiste na termodessorção, em que o aquecimento é iniciado e a curva de dessorção é registrada (MENDES, 2012).

2.9.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Trata-se de uma análise microestrutural versátil, que permite analisar a morfologia dos cristais formados. As imagens obtidas no MEV apresentam aparência tridimensional característica, de grande importância na avaliação da estrutura superficial de uma dada amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes utilizados

A lista de reagentes utilizados, e suas respectivas características e procedências para a síntese das zeólitas mordenita e ferrierita, encontra-se dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Características e procedência dos reagentes utilizados na síntese de amostras de mordenita e ferrierita nanoestruturadas.

Reagente	Fórmula	Função	Fabricante	Pureza
Sulfato de alumínio hidratado	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Fonte de alumínio	Merck	99%
Alumínio metálico		Fonte de alumínio	Merck	100%
Sílica fumed	SiO_2	Fonte de silício	Sigma-Aldrich	98% SiO_2 2% H_2O
Hidróxido de sódio	NaOH	Fonte de sódio	Sigma-Aldrich	98%
Hidróxido de potássio	KOH	Fonte de potássio	Dinâmica	
Cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio	$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]\text{Cl}$	Agente silanizante	Sigma-Aldrich	42% CH_3OH
Amostra comercial de ferrierita	-	Semente de cristalização	Zeolyst	100%
Água destilada	H_2O	Solvente	-	-

Fonte: Autora, 2019.

3.2 Síntese de zeólitas

3.2.1 Mordenita

A síntese da zeólita mordenita foi baseada na metodologia proposta por Samanta *et al.* (2004), com modificações, e géis de síntese de composições: 9 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 30 SiO_2 :

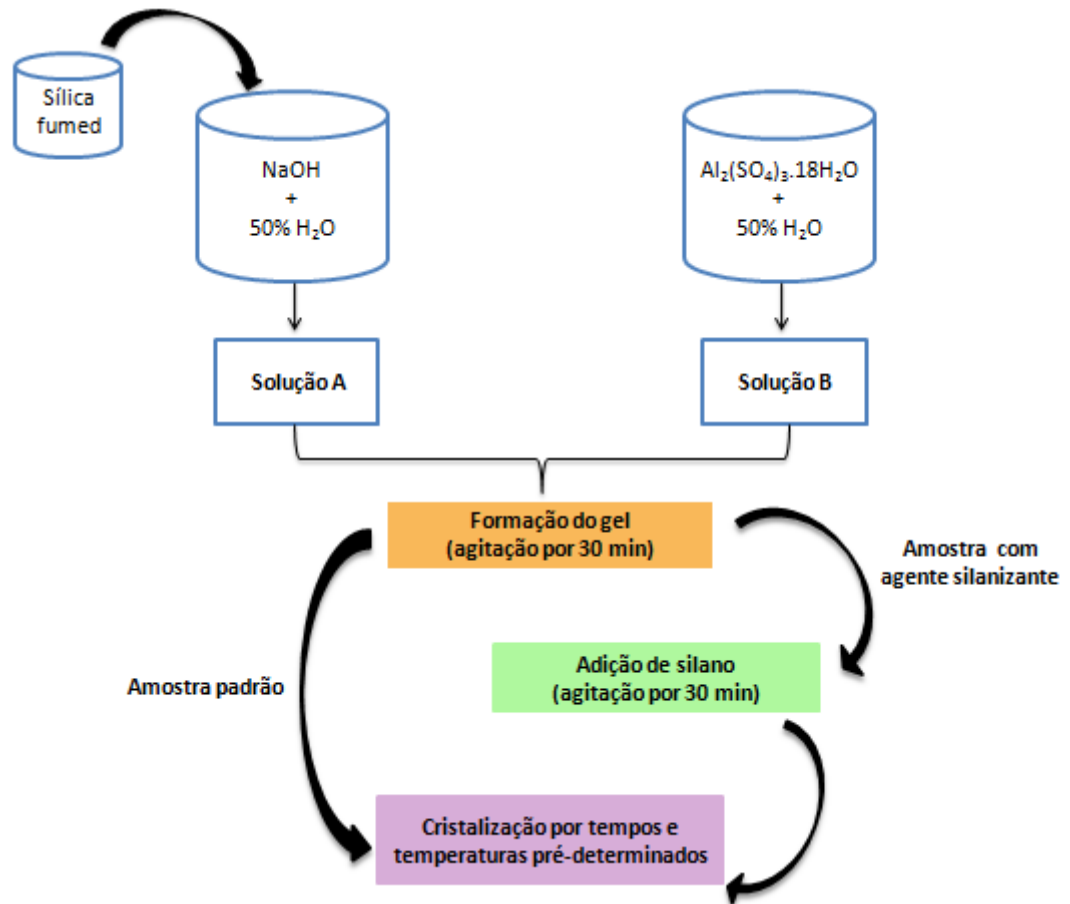
3 H₂SO₄ : 1000 H₂O para amostra padrão e, 1,5 TPOAc : 32 CH₃OH: 9 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 30 SiO₂ : 3 H₂SO₄ : 1000 H₂O para amostra com adição de agente silanizante. O procedimento é ilustrado conforme a Figura 11, e descrito nas seguintes etapas:

- i. Dissolução de hidróxido de sódio em 50% da água destilada requerida;
- ii. Adição de sílica fumed na solução do item i, seguido de agitação mecânica até a completa homogeneização da mistura, gerando a solução A;
- iii. Dissolução de sulfato de alumínio hidratado em 50% restante da água destilada, até a completa homogeneização da mistura, gerando a solução B;
- iv. Mistura das soluções A e B para formar um gel, seguido de agitação mecânica por 30 minutos, até a completa homogeneização da mistura;
- v. Para amostras com adição do silano, o mesmo foi então acrescentado ao gel do item iv, seguido de agitação mecânica por 30 minutos.

O gel final foi transferido para vasos de teflon, revestidos com autoclaves de aço inoxidável e levados a estufa estática sob aquecimento por diversos tempos de cristalização. Após atingir os períodos pré-determinados de cristalização do material, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas até a temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração à vácuo, sendo lavados diversas vezes com água destilada (até pH neutro) e seco em estufa a 120°C.

O aquecimento da estufa ocorreu em diferentes temperaturas de cristalização para obtenção de nanoestrutura da zeólita mordenita. Baseados em estudos realizados por Grecco (2013), a síntese com o agente silanizante a temperatura de cristalização utilizada foi de 140°C, enquanto que para a síntese padrão foram testadas as temperaturas de 140 e 170°C.

Figura 11 - Fluxograma de síntese da zeólita mordenita para amostras padrão e com agente silanizante.



Fonte: Autora, 2019.

3.2.2 Ferrierita

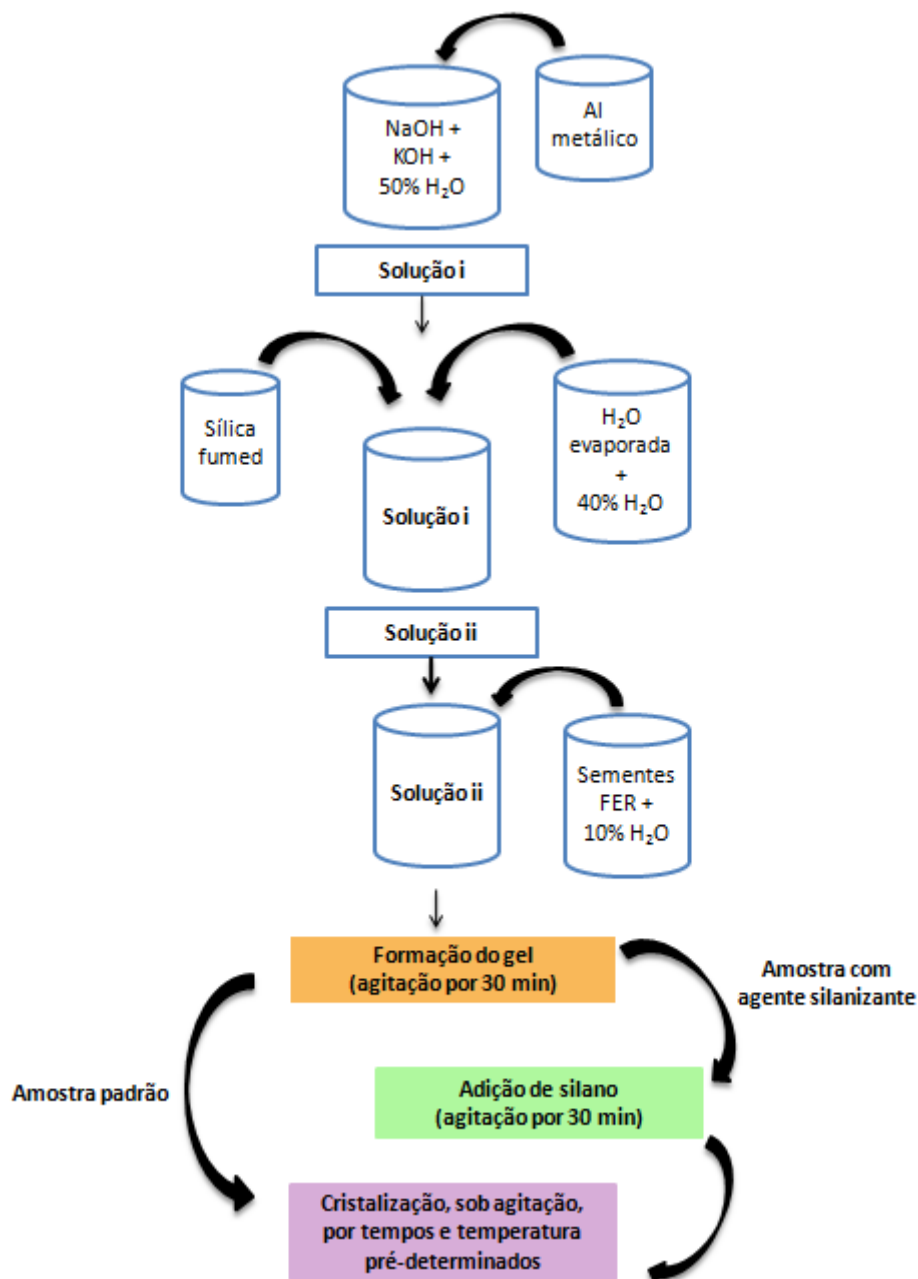
Baseada na metodologia proposta por Suzuki e colaboradores (2009), com algumas modificações, o preparo da ferrierita consistiu em géis de síntese com as seguintes composições: 0,075 NaOH : 0,075 KOH : 0,1 Al metálico : 1 SiO₂ : 35 H₂O para o caso da amostra padrão e, 0,05TPOAc : 1 CH₃OH : 0,075 NaOH : 0,075 KOH : 0,1 Al metálico : 1 SiO₂ : 35 H₂O, é ilustrado de acordo com a Figura 12 e descrito nos seguintes tópicos:

- i. Dissolução da semente de ferrierita em 10% da água destilada requerida, e posterior encaminhamento para o aparelho de ultrassom por 60 minutos;
- ii. Dissolução de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio em 50% da água destilada requerida;

- iii. Adição de alumínio metálico à solução do item ii, sob agitação mecânica vigorosa e aquecimento a 90°C até a completa dissolução da fonte de alumínio;
- iv. Reposição da água evaporada durante o procedimento do item iii, e adição da água destilada requerida restante e sílica fumed, sob vigorosa agitação até a completa homogeneização;
- v. Adição das sementes de ferrierita a mistura do item iv, e agitação por 30 minutos;
- vi. Para as amostras com adição de silano, o mesmo foi então acrescentado ao gel do item vi, sob agitação por 30 minutos

O gel final foi transferido para vasos de teflon, revestidos com autoclaves de aço inoxidável e levados a estufa agitada sob aquecimento por diversos tempos de cristalização. Após atingir os períodos pré-determinados de cristalização do material, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas até a temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração à vácuo, sendo lavados diversas vezes com água destilada (até pH neutro) e seco em estufa a 120°C.

Figura 12 - Fluxograma de síntese da zeólita ferrierita para amostras padrão e com agente silanizante.



Fonte: Autora, 2019.

3.3 Tratamento térmico

Para a remoção do composto orgânico, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico sob fluxo de ar, utilizando uma rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 550°C , sendo mantida nesta condição por 6 horas.

3.4 Troca iônica

Para obtenção dos sítios ácidos, algumas amostras foram submetidas ao processo de troca iônica utilizando sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \geq 99\%$, *Vetec*). Foram realizadas duas trocas iônicas sucessivas com sulfato de amônio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (50 mL/g de sólido) a 80°C por 3 horas. Em seguida, os materiais foram centrifugados e lavados com água destilada para a remoção dos íons Na^+ trocados e os íons (SO_4^-) , e secos em estufa a 80°C por 12 horas. Posteriormente, os materiais foram tratados termicamente sob fluxo de ar, com rampa de aquecimento de 1°C.min^{-1} até atingir 550°C , sendo mantidos nesta temperatura por 6 horas, para a eliminação da amônia e então a obtenção dos sítios ácidos de Brönsted.

3.5 Nomenclatura das amostras

A codificação adotada no trabalho segue a seguinte regra:

$$X_y\text{TPOAc_}Wz_tH$$

Em que:

X representa a estrutura formada. Assumindo MOR e FER para amostras de mordenita e ferrierita, respectivamente;

y corresponde ao teor de organosilano adicionado, assumindo os valores de 0, para amostras padrão, ou 0,05, para amostras com adição de TPOAc;

Wz corresponde para amostras da zeólita mordenita a temperatura de cristalização estudada, sendo então substituído por T140 ou T170, e para amostras de ferrierita corresponde ao uso de sementes de cristalização (15%), sendo substituído por S15;

tH representa o tempo de cristalização, em horas (H), da amostra.

As composições das misturas reacionais usadas nas sínteses estão dispostas em 2 aspectos, estrutura formada e teor de silano, em especial para a síntese de mordenita um aspecto adicional foi considerado, a temperatura de cristalização, conforme indicados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Codificação das amostras obtidas na síntese da zeólita ferrierita e seus respectivos teores de TPOAc, tempos de cristalização.

Amostra	Teor de silano	Tempo de cristalização (h)
FER_0TPOAc_S15_12H	0	12
FER_0TPOAc_S15_24H	0	24
FER_0TPOAc_S15_144H	0	144
FER_0,05TPOAc_S15_12H	0,05	12
FER_0,05TPOAc_S15_24H	0,05	24
FER_0,05TPOAc_S15_48H	0,05	48
FER_0,05TPOAc_S15_96H	0,05	96
FER_0,05TPOAc_S15_144H	0,05	144
FER_0,05TPOAc_S15_192H	0,05	192

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 5 - Codificação das amostras obtidas na síntese da zeólita mordenita e seus respectivos teores de TPOAc, temperaturas e tempos de cristalização.

Amostra	Teor de silano	Temperatura de cristalização (°C)	Tempo de cristalização (h)
MOR_0TPOAc_T140_24H	0	140	24
MOR_0TPOAc_T140_48H	0	140	48
MOR_0TPOAc_T140_96H	0	140	96
MOR_0TPOAc_T170_24H	0	170	24
MOR_0TPOAc_T170_48H	0	170	48
MOR_0TPOAc_T170_96H	0	170	96
MOR_0,05TPOAc_T140_24H	0,05	140	24
MOR_0,05TPOAc_T140_48H	0,05	140	48
MOR_0,05TPOAc_T140_96H	0,05	140	96
MOR_0,05TPOAc_T140_144H	0,05	140	144
MOR_0,05TPOAc_T140_192H	0,05	140	192

Fonte: Autora, 2019.

3.6 Caracterização das amostras

3.6.1 Difratomia de raios X (DRX)

As amostras secas foram caracterizadas por difratometria de raios X pelo método do pó, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram obtidos no intervalo de 2θ entre 3 a 40° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$.

3.6.2 Adsorção de N_2 a -196°C (BET)

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais da amostras foram realizadas no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a -196°C . Previamente as amostras foram desgasificadas por 12 horas, sob vácuo ($2 \mu\text{m}$ de Hg) a 350°C , com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

3.6.3 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas numa termobalança Shimadzu DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massa de amostra de 10 mg. A razão de aquecimento utilizada é de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

3.6.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de absorção foram obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, com a finalidade de se obter informações estruturais das zeólitas em estudo. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr), homogeneizadas e prensadas hidraulicamente com $10 \text{ ton}.\text{cm}^{-2}$ para obtenção das pastilhas, e analisadas num espectrômetro VARIAN 660-IR.

3.6.5 Dessorção de amônia à temperatura programada(TPD-NH₃)

As medidas de dessorção de amônia à temperatura programada utilizando foram realizadas em um equipamento sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica, com o objetivo de determinar a acidez das amostras. Em que aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a 400 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL.min⁻¹. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 100 °C e a amostra submetida a corrente de amônia, para adsorção química, por 45 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistirá na remoção das moléculas de NH₃ fisisorvidas por 1 hora a 100 °C, em vazão de hélio 30 mL.min⁻¹. As curvas de dessorção foram obtidas por meio do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹.

Para a quantificação das frações de sítios ácidos fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana.

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e tamanho dos cristais foram determinados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com auxílio de um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo de amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona, com o objetivo de melhorar a dispersão de cristais, seguida de deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida ao porta-amostra. Para garantir a obtenção de uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro é depositada sobre a amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Rendimentos das amostras

As Tabelas 6 e 7 contêm dados coletados antes e após as cristalizações de amostras com e sem adição do organossilano cloreto de dimetil octadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio no teor de 0,05. A partir dos resultados são observados altos rendimentos no geral, porém para amostras de ferrierita maiores valores são obtidos. É verificado também que em ambas as estruturas o uso do agente silanizante, ainda que em baixo teor, promove rendimentos próximos a 100%, possivelmente em razão de uma maior retenção de umidade no interior do material. De acordo com as medições de pH antes e após o período de cristalização, uma constância no parâmetro obtendo meios altamente básicos.

Tabela 6 - Valores de pH e rendimento para sínteses de mordenita sem e com adição de organossilano.

Amostra	T _{cristalização} (°C)	pH _i	pH _f	Rendimento
				pós-síntese (%)
MOR_0TPOAc_T140_24H	140	12	12	63
MOR_0TPOAc_T140_48H	140	12	12	67
MOR_0TPOAc_T140_96H	140	12	12	65
MOR_0TPOAc_T170_24H	170	12	12	68
MOR_0TPOAc_T170_48H	170	12	12	71
MOR_0TPOAc_T170_96H	170	12	12	95
MOR_0,05TPOAc_T140_24H	140	12	12	≈100
MOR_0,05TPOAc_T140_48H	140	12	12	≈100
MOR_0,05TPOAc_T140_96H	140	12	12	≈100
MOR_0,05TPOAc_T140_144H	140	12	12	≈100
MOR_0,05TPOAc_T140_192H	140	12	12	≈100

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 7 - Valores de pH e rendimento para síntese de ferrierita na presença de sementes de cristalização, sem e com adição de organosilano.

Amostra	T _{cristalização} (°C)	pH _i	pH _f	Rendimento
				pós-síntese (%)
FER_0TPOAc_S15_12H	140	13	12	94
FER_0TPOAc_S15_24H	140	13	12	88
FER_0TPOAc_S15_144H	140	13	12	86
FER_0,05TPOAc_S15_12H	140	12	12	≈100
FER_0,05TPOAc_S15_24H	140	12	12	≈100
FER_0,05TPOAc_S15_48H	140	12	12	≈100
FER_0,05TPOAc_S15_96H	140	12	12	≈100
FER_0,05TPOAc_S15_144H	140	12	12	≈100
FER_0,05TPOAc_S15_192H	140	12	12	≈100

Fonte: Autora, 2019.

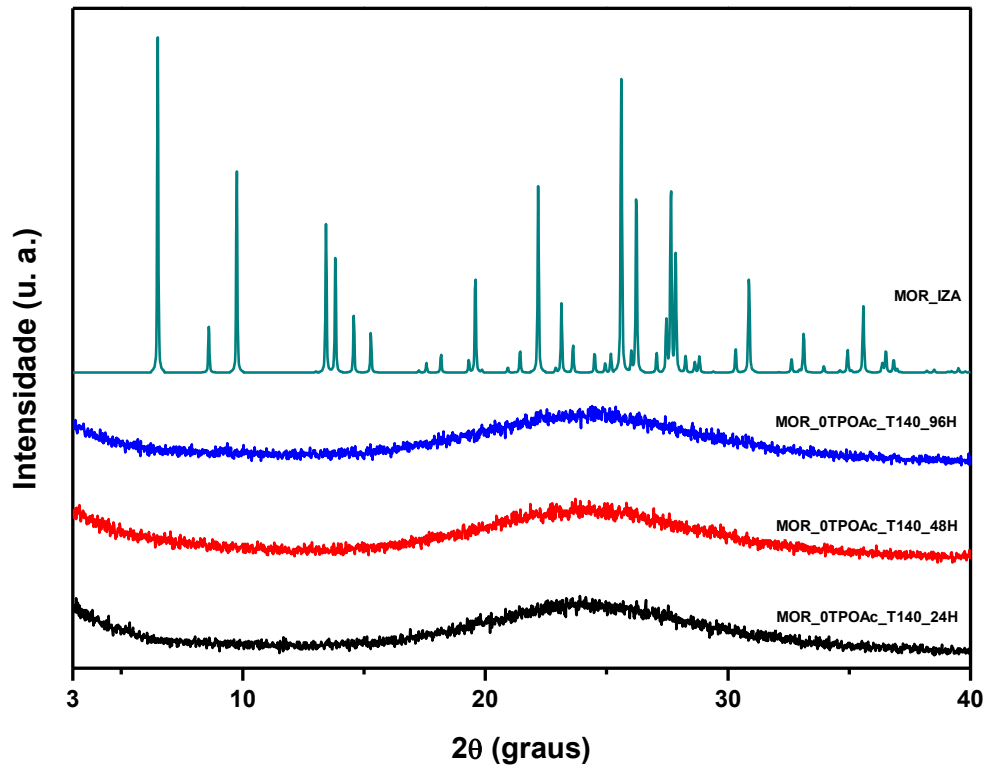
4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A principal técnica utilizada na caracterização das amostras sintetizadas é a difratometria de raios X. Os perfis de DRX obtidos nas amostras sintetizadas de mordenita foram comparados ao padrão da estrutura MOR obtido no banco de dados da IZA, enquanto que para as amostras sintetizadas de ferrierita a comparação ocorreu com amostra comercial da própria estrutura FER, e por meio desta técnica foi verificada a natureza cristalina das amostras.

4.2.1 Amostras de mordenita sintetizadas sem adição de TPOAc

Os resultados obtidos na caracterização por DRX das amostras de mordenita sintetizadas a temperatura de cristalização de 140°C e sem adição de agente silanizante, são apresentados na Figura 13. É verificado que a síntese estática na temperatura estudada não ocorre a formação de picos característicos da zeólita mordenita, obtendo apenas amorfo para amostras retiradas até 96 horas de cristalização.

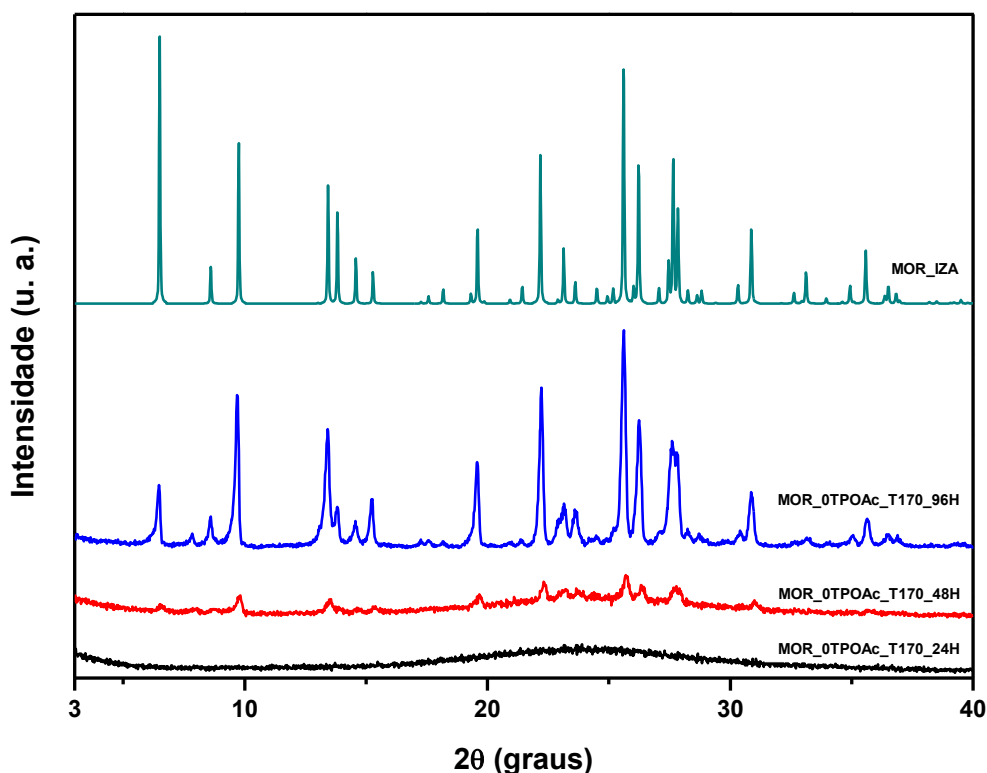
Figura 13 - Difratogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 140 °C e sem adição de TPOAc.



Fonte: Autora, 2019.

A título de comparação, os difratogramas de raio X de amostras sintetizadas na temperatura de cristalização de 170°C, a partir do mesmo gel de síntese das amostras anteriormente comentadas, são expostas na Figura 14. Em 48 horas já é observado o crescimento inicial dos picos característicos da fase MOR e isento de contaminantes, no ponto seguinte, em 96 horas picos da fase encontram-se bem definidos.

Figura 14 - Difratogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 170 °C e sem adição de TPOAc.



Fonte: Autora, 2019.

Comparando os resultados obtidos é possível verificar que os parâmetros de síntese, como basicidade, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e outros, são favoráveis para obtenção da estrutura da mordenita, porém o fator determinante foi a temperatura de cristalização na síntese da zeólitas.

Comportamento semelhante foi obtido em estudos realizados por Shaikh e colaboradores (1993) em que para uma dada composição de gel de síntese foram avaliadas diversas temperaturas durante o processo de cristalização da zeólita mordenita e observado que a redução da temperatura requer maior tempo de cristalização. Mohamed e colaboradores (2005) também observaram que para diferentes temperaturas de cristalização, além da cristalinidade das amostras de zeólita mordenita, tamanho e volume do cristal e parâmetros de cela também são influenciados.

A influência da temperatura no processo de cristalização das zeólitas encontra-se relacionada ao processo de indução bem como no processo de crescimento dos cristais (KIM e AHN, 1991), de forma que o acréscimo na temperatura promove um aumento na energia do sistema resultando na redução do tempo de cristalização (ZHANG *et al.*, 2013).

4.2.2 Amostras de mordenita sintetizadas com adição de TPOAc

Os difratogramas das amostras de mordenita sintetizadas com adição de TPOAc, no teor de 0,05 estão expostos na Figura 15. É possível acompanhar a obtenção da zeólita mordenita, onde em 96 horas de cristalização obtém-se o crescimento inicial de picos característicos da fase e isento de contaminantes, e a partir de 144 horas os picos encontram-se bem definidos.

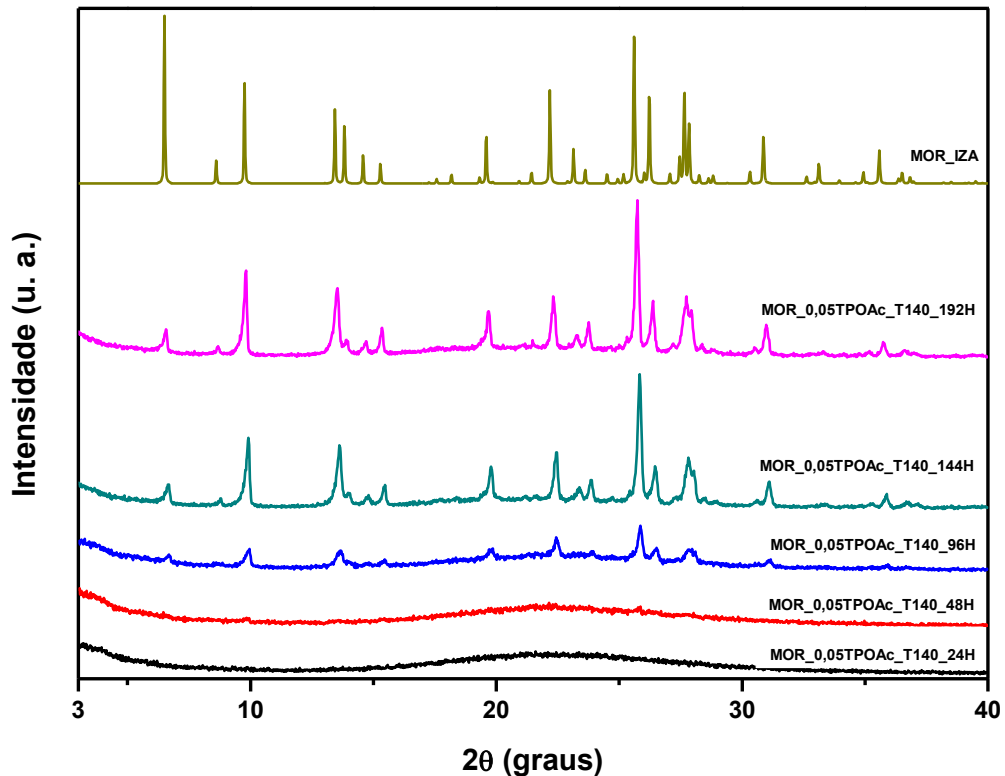
Em sua pesquisa, Koekkoek e colaboradores (2011), obtiveram difratogramas com comportamento bastante semelhante aos do presente estudo, como resultado da influência tempo de cristalização na obtenção de mesoporos em zeólitas com uso de organossilano, em que inicialmente é obtida uma fase de aluminossilicato desordenada amorfa e com o acréscimo de tempo tal fase é gradativamente substituída por picos definidos, característicos de amostras cristalinas.

A variação brusca da cristalinidade observada durante o intervalo de 48 horas entre as amostras referentes a 96 e 144 horas, representada pela alteração de picos pouco intensos e alargados da amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H, torna-a candidata à zeólita mesoporosa, sendo submetida a posterior caracterização para confirmação de nanoestrutura.

Estudos mostram que o alargamento de picos trata-se de uma evidência da obtenção de nanoestrutura. De acordo com Lee e colaboradores (2013) foram observados difratogramas isento de amorfo, a presença de picos mais largos da amostra sintetizada de ferrierita em relação aos da ferrierita referenciada como padrão, apesar de encontrarem-se em posições e intensidades relativas de acordo com o esperado. De maneira semelhante Luan e colaboradores (2014) estudaram a influência do agente silanizante na síntese da zeólita ZSM-5 e verificaram que a utilização do mesmo promove o alargamento dos picos presentes nos difratogramas das amostras, de modo que quanto maior o teor adicionado, mais largo será o pico.

Comparando os resultados obtidos para síntese da zeólita mordenita com e sem adição de organossilano sob a mesma temperatura de cristalização de 140°C, é observado que o TPOAc contribuiu para formação da zeólita mordenita atuando de forma a contribuir no processo de nucleação.

Figura 15 - Difratogramas de amostras de mordenita sintetizadas a 140°C com adição de TPOAc no teor de 0,05.

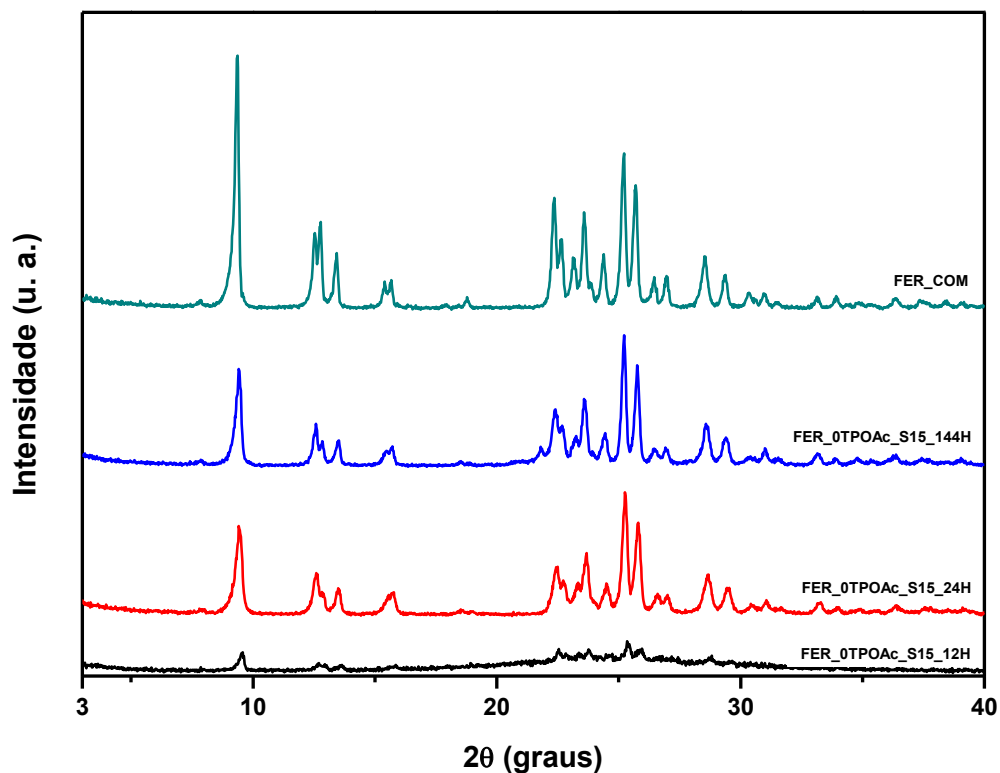


Fonte: Autora, 2019.

4.2.3 Amostras de ferrierita sintetizadas sem adição de TPOAc

Os resultados obtidos pela caracterização por DRX das amostras de ferrierita sintetizadas sem adição de organosilano, em comparação com o difratograma da amostra de ferrierita comercial encontram-se dispostos na Figura 16. Inicialmente em 12 horas de cristalização são observados pequenos picos provenientes da própria semente adicionada durante o preparo do gel de síntese, porém a partir de 24 horas picos apresentaram-se bem definidos da fase ferrierita e isento de contaminantes, dessa forma é verificado que a metodologia de síntese é eficaz para a formação da zeólita FER.

Figura 16 - Difratogramas de amostras de ferrierita sintetizadas com uso de sementes e sem adição de TPOAc.

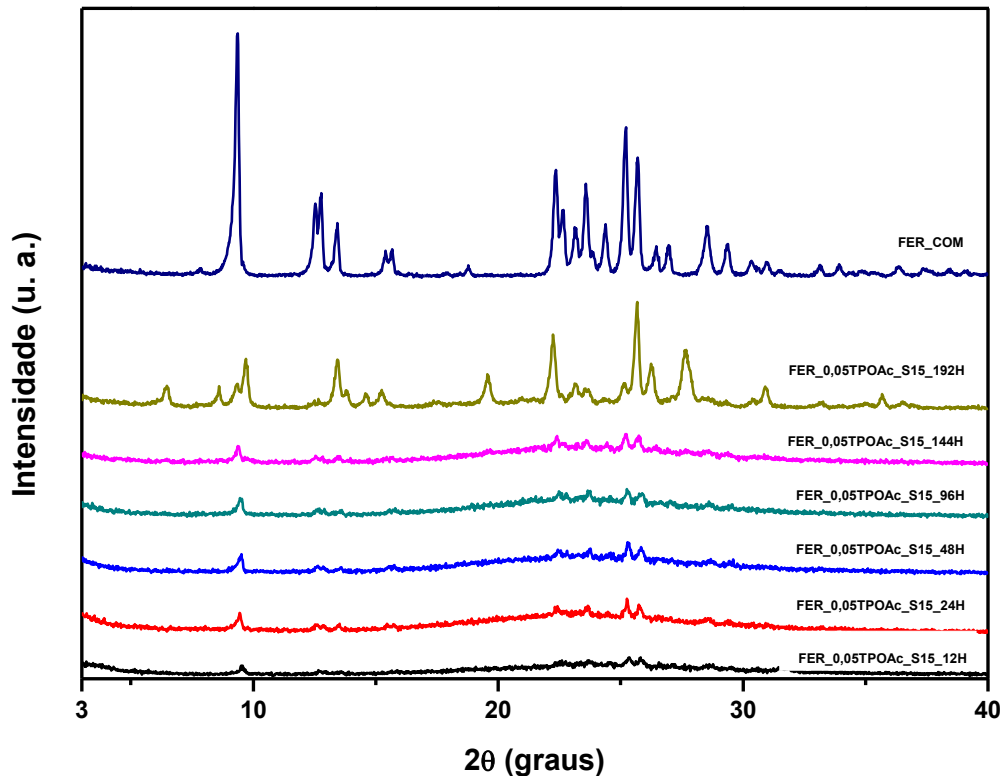


Fonte: Autora, 2019.

4.2.4 Amostras de ferrierita sintetizadas com adição de TPOAc

Os difratogramas das amostras de ferrierita sintetizadas com adição de sementes e do organosilano TPOAc no teor de 0,05, em contraste com a ferrierita comercial encontram-se dispostos na Figura 17. É observado em 12 horas de cristalização apenas os picos referentes à própria semente. O acréscimo de 12 horas promoveu um discreto aumento nos picos, porém a cristalinidade permaneceu constante pelas seguintes 120 horas de cristalização, apresentando uma variação apenas com 192 horas em que o material é completamente convertido a mordenita.

Figura 17 - Difratogramas de amostras de ferrierita sintetizadas com uso de sementes e adição de TPOAc.



Fonte: Autora, 2019.

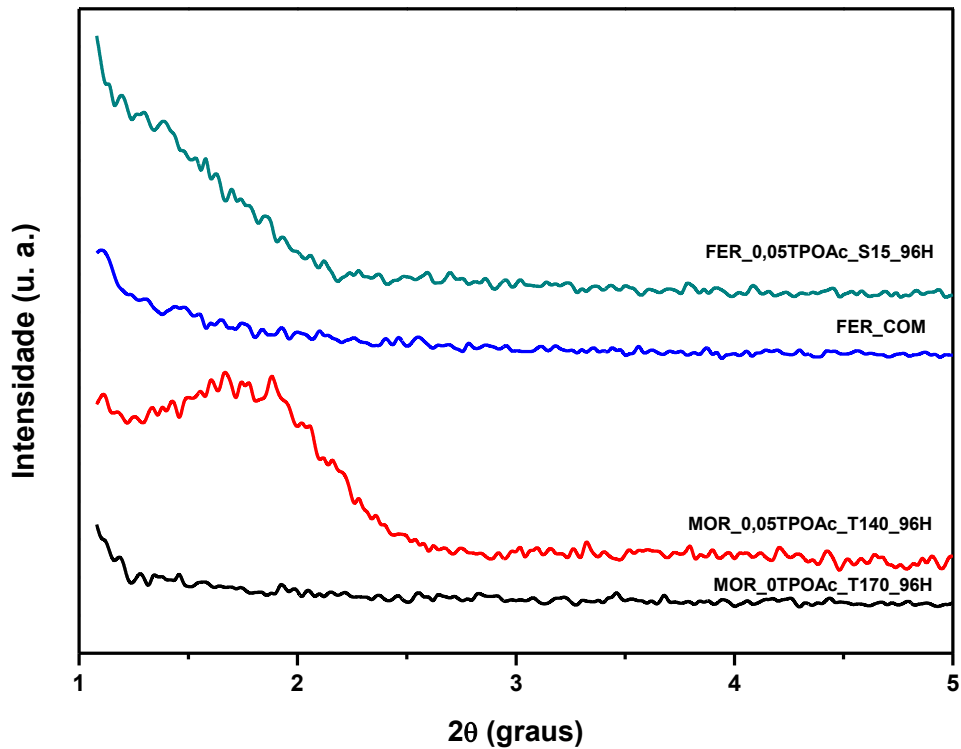
O comportamento observado foi similarmente obtido em estudos realizados por Cysneiros e colaboradores (2015), em que o uso de sementes de cristalização de ferrierita no gel de síntese propiciou a obtenção de picos representativos da estrutura de mordenita após 12 horas de cristalização, sendo justificado pelo fato de que as subunidades de construção oligomérica fornecidas pela semente de FER são comuns às estruturas de MOR e FER. Além disso, a presença do organossilano apresenta influência, ainda que indireta, na razão Si/Al do meio, de acordo com Chaves (2014), dessa forma ocorre uma maior efetividade na obtenção de mordenita em detrimento da ferrierita, por ser uma estrutura mais estável termodinamicamente.

Com o objetivo de analisar o comportamento do sistema, além de obter uma cristalinidade desenvolvida antes da conversão em mordenita, a amostra FER_0,05TPOAc_S15_96H foi selecionada para as posteriores caracterizações.

Os difratogramas em baixos ângulos das amostras selecionadas de MOR e FER sintetizadas e seus respectivos padrões encontram-se expostos na Figura 18, a fim de avaliar a possível presença de mesoporosidade. É observada para a amostra de mordenita a presença de um ombro próximo a 2° e a geração do ombro, ainda que discretamente, para ferrierita em

1,5° aproximadamente, os quais sugerem a formação de materiais com estrutura mesoporosa desordenada, fato que corrobora com a literatura (MELO *et al.*, 2017; CALDEIRA, 2013; GRECCO, 2013).

Figura 18 - Difratogramas na região de baixos ângulos de amostras de mordenita e ferrierita padrões e sintetizadas.

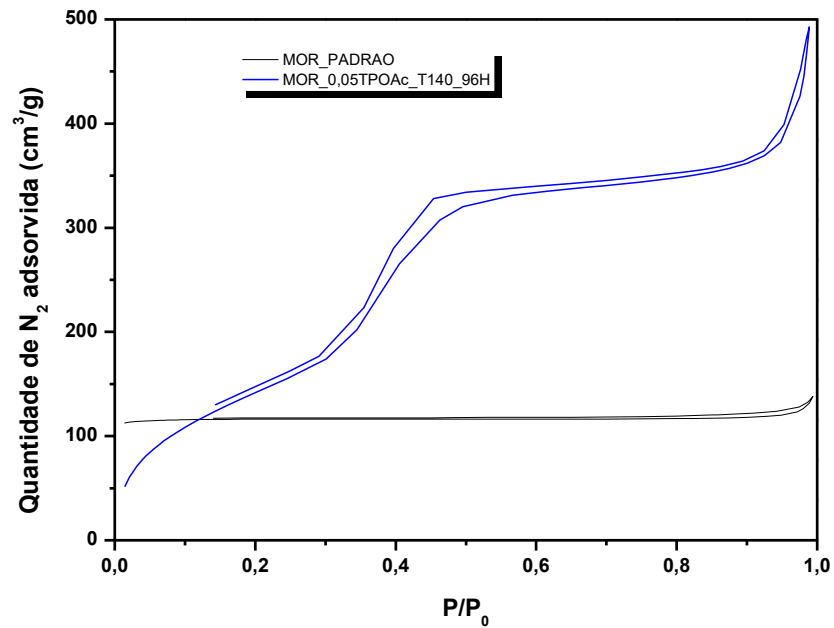


Fonte: Autora, 2019.

4.3 Adsorção de nitrogênio à -196 °C

As isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C das amostras codificadas por MOR_0,05TPOAc_T140_96H e FER_0,05TPOAc_S15_96H encontram-se nas Figuras 19 e 20, respectivamente, e foram comparadas com amostras intituladas padrões. Através desta análise foi possível a determinação da área, volume e diâmetro de poros existentes nas estruturas sintetizadas utilizando o método BET, na faixa de P/P_0 entre 0 e 1.

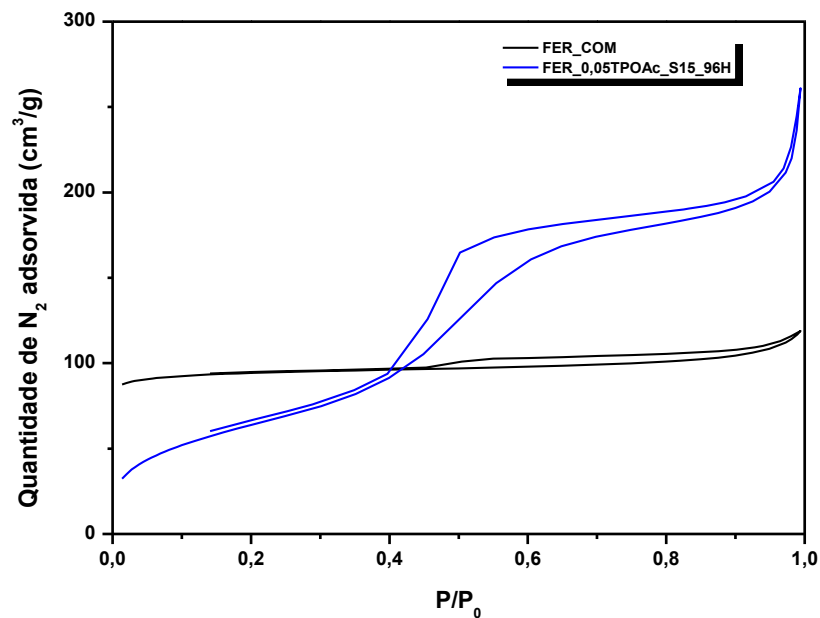
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras MOR_PADRAO e MOR_0,05TPOAc_T140_96H.



Dados de MOR_PADRAO retirados de estudos realizados por CYSNEIROS e colaboradores, 2015.

Fonte: Autora, 2019.

Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras FER_COM e FER_0,05TPOAc_S15_96H.



Fonte: Autora, 2019.

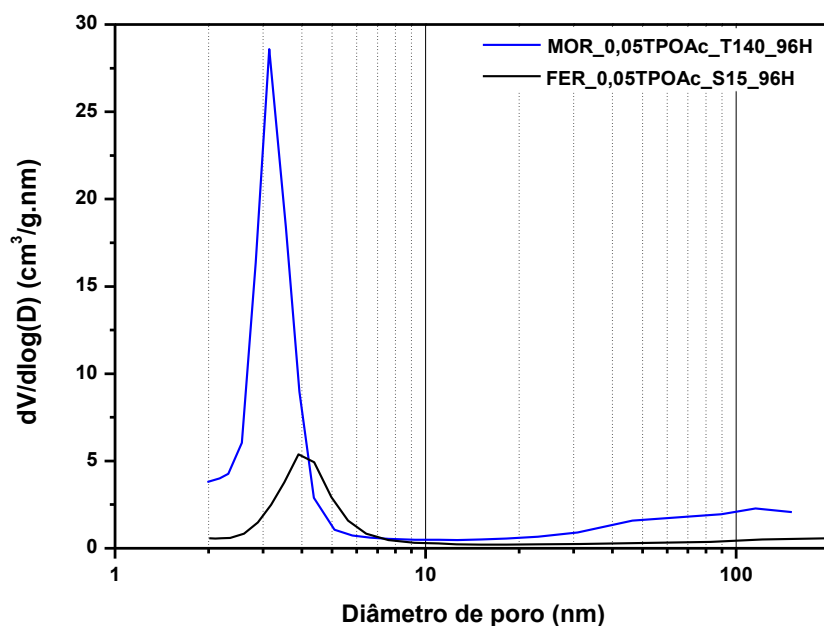
De acordo com a classificação da IUPAC as isotermas das amostras MOR_PADRAO e FER_COM apresentaram perfil do tipo I, característica de materiais microporosos, os quais

apresentam a capacidade de adsorver grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões, resultado esperado visto que a zeólita mordenita apresenta estrutura microporosa. O comportamento das isotermas referente às amostras com adição de silano, MOR_0,05TPOAc_T140_96H e FER_0,05TPOAc_S15_96H, estão classificadas entre os perfis do tipo I e IV, característico de materiais que apresentam micro e mesoporos, similarmente obtido por Grecco (2013).

A isoterma referente a amostra de mordenita apresenta duas histereses, sendo a primeira delas encontrada na faixa de pressão relativa de 0,2 e 0,5 e é característico pela condensação capilar em estrutura mesoporosa confinada, e a segunda histerese localiza-se numa faixa de pressão relativa superior a 0,8 a qual corresponde a presença de mesoporos em espaçamentos interparticulares (GRECCO *et al.*, 2014). Similarmente a amostra referente a estrutura de ferrierita apresentou histereses em mesmos intervalos de pressão relativa, porém com intensidade inferior, devido ao baixo volume de nitrogênio associado.

As distribuições de poros das amostras sintetizadas de mordenita e ferrierita encontram-se dispostas na Figura 21. De modo geral, as amostras apresentam uma ampla faixa de tamanho de poro de, aproximadamente, 2 a 150 nm. O diâmetro médio das amostras, caracterizado pelos picos existentes em ambas as curvas de distribuição de poros, são de aproximadamente 3 e 4 nm, para mordenita e ferrierita, respectivamente, apesar de pouco evidente para a amostra da última estrutura. A elevação observada, acima de 10 nm, na curva de distribuição de poros da amostra de mordenita confirma a obtenção de uma porosidade secundária adicional na estrutura (SILVA, 2017; GRECCO *et al.*, 2014; GRECCO, 2013; KOEKKOEK *et al.*, 2011; GARCÍA *et al.*, 2008). Ainda de acordo com estudos realizados por García *et al.* (2008), é afirmado que o agente de silanização promove influência direta na porosidade adicional, a qual está gerada a partir dos vazios existentes entre os cristais.

Figura 21 - Curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH para as amostras sintetizadas de MOR e FER.



Fonte: Autora, 2019.

Os resultados obtidos de área BET (A_{BET}), área externa (A_{ext}), área e volume de microporos e mesoporos (A_{micro} , V_{micro} e V_{meso} , respectivamente) e diâmetro de poros (d_p) encontram-se dispostos na Tabela 12.

Tabela 8 - Resultados obtidos das análises de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{ext}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro}^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p^b (nm)
MOR_PADRAO	447	10	437	0,17	0,04	-
MOR_0,05TPOAc_T140_96H	596	479	116	0,05	0,61	4
FER_COM	359	37	322	0,13	0,05	-
FER_0,05TPOAc_S15_96H	126	105	21	0,01	0,19	5

^aobtido pelo método t-plot; ^bobtido pelo método BJH.

Fonte: Autora, 2019.

Os valores expostos na Tabela 8 comprovam que para amostras sintetizadas no trabalho ocorreu a obtenção da zeólita mordenita nanoestruturada com o uso de TPOAc como

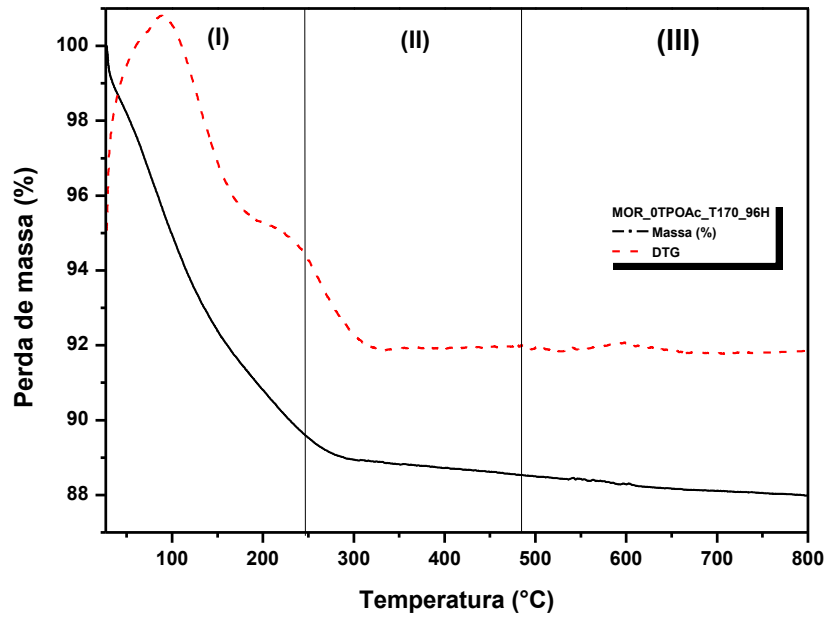
agente silanizante, em 96 horas de cristalização, confirmando que a presença de picos de pequena intensidade no difratograma referente a presente amostra comprovam a obtenção de nanozeólita. Os dados referentes à mesoporos encontram-se superiores a respectiva amostra padrão, exceto para amostra de ferrierita em que houve uma redução abrupta no volume de microporos, promovendo praticamente a inexistência dos mesmos de forma a não obter uma estrutura com micro e mesoporos.

Carvalho (2012) investigou a influência de diversos organosilanos para obtenção da zeólita beta nanoestruturada, em seus resultados o silano PHAPTMS apresentou maior volume adsorvido em baixas pressões e um crescimento mais acentuado na adsorção em altas pressões relativas quando comparados com os demais compostos (PHTMS e APTES) indicando uma microporosidade mais desenvolvida que as demais, e maior volume de mesoporos entre as amostras. Efeito explicado pelo comprimento da cadeia orgânica do organossilano em questão, o qual apresenta importância relevante no impedimento do crescimento do cristal zeolítico.

4.4 Análises termogravimétricas

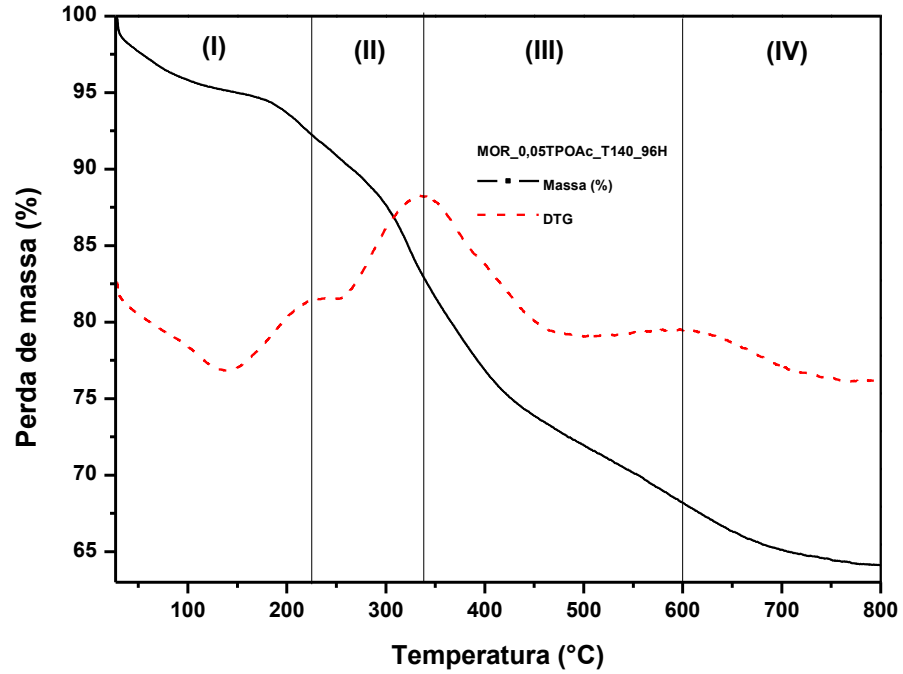
Os resultados obtidos das análises termogravimétricas das amostras padrões e sintetizadas das amostras de MOR e FER encontram-se expostas nas Figuras 22 a 25. É possível observar através das curvas termogravimétricas que os comportamentos obtidos nas amostras padrões se coincidem, da mesma forma que as amostras sintetizadas com uso de agente silanizante apresentaram desempenhos bastante semelhantes entre si.

Figura 22 - Curva termogravimétrica da amostra MOR_0TPOAc_T170_96H.



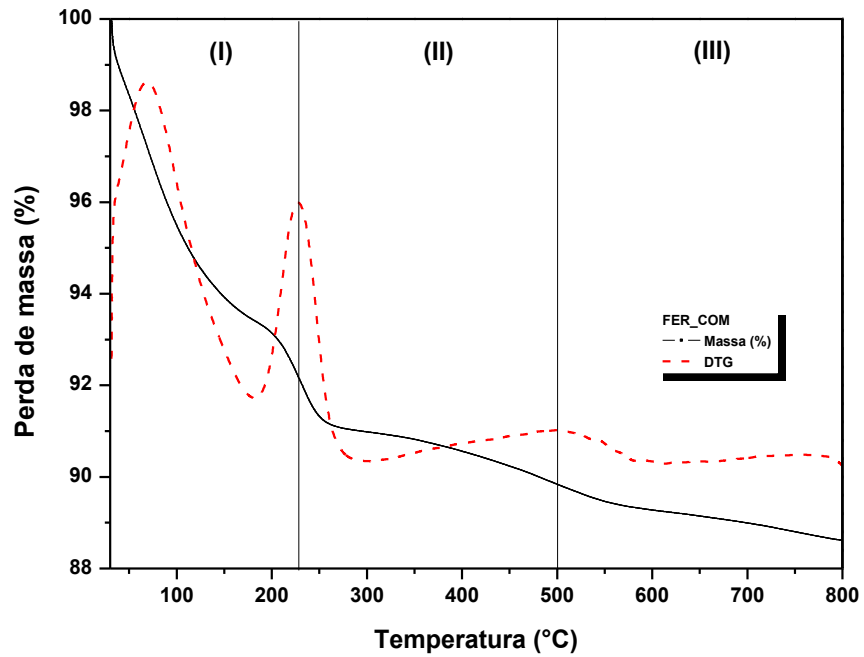
Fonte: Autora, 2019.

Figura 23 - Curva termogravimétrica da amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H.



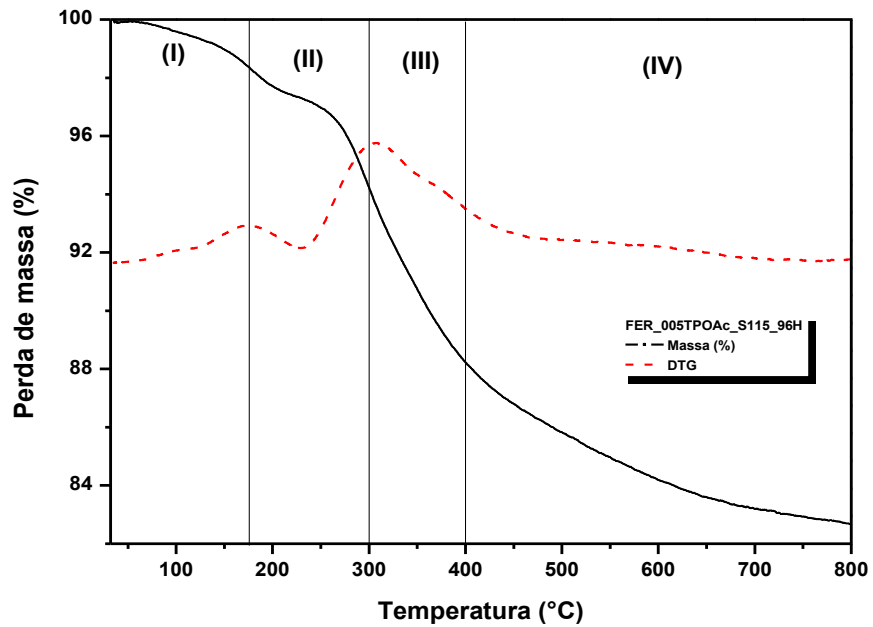
Fonte: Autora, 2019.

Figura 24 - Curva termogravimétrica da amostra FER_COM.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 25 - Curva termogravimétrica da amostra FER_0,05TPOAc_S15_96H.



Fonte: Autora, 2019.

Em todas as amostras ao longo do tempo ocorreram perdas de massa com a elevação da temperatura, porém as amostras sintetizadas de MOR e FER apresentaram mais estágios de perda de massa que as suas respectivas amostras padrões.

Os quatro eventos observados no DTG das amostras com organosilano TPOAc, MOR_0,05TPOAc_T140_96H e FER_0,05TPOAc_S15_96H, foram quantificados segundo a Tabela 9. Resultados similares foram obtidos por Ferreira (2016) e justificados pelos tópicos seguintes:

- I) Remoção das moléculas de água fisicamente adsorvidas;
- II) Decomposição dos cátions orgânicos, no caso o organosilano TPOAc, por meio da fragmentação da cadeia carbônica em compostos menores e oxidação parcial desses fragmentos;
- III) Oxidação dos fragmentos restantes oriundos do evento II);
- IV) Remoção de mais moléculas de água por meio da condensação de grupos silanóis.

Nas amostras padrões três eventos são observados e suas respectivas perdas de massa foram quantificadas, e descritas na Tabela 9. Aly e colaboradores (2012) atribuem aos eventos de perda de massa aos seguintes fatos:

- I) Remoção das moléculas de água fisicamente adsorvidas;
- II) Extração das moléculas de água quimicamente adsorvidas;
- III) Condensação dos grupos silanóis, promovendo dessa maneira a extração de mais moléculas de água.

Tabela 9 - Resultados associados a cada evento de perda de massa das amostras com e sem uso de organossilano.

Amostra	Eventos				Perda total (%)
	(I)	(II)	(III)	(IV)	
MOR_0TPOAc_T170_96H	10,4%	1,2%	0,6%	-	12,2
MOR_0,05TPOAc_T140_96H	7,7%	10,1%	17,7%	6%	41,5
FER_COM	7,8%	2,5%	1,4%	-	11,7
FER_0,05TPOAc_S15_96H	1,6%	4,2%	6,4%	6,3%	18,5

Fonte: Autora, 2019.

De maneira geral a síntese de zeólitas com uso de organossilano resultou em 4 eventos de perda de massa, sendo observada perdas superiores aos seus respectivos padrões somente a partir do 2º evento e maiores perdas totais em relação as amostras MOR_0TPOAc_T170_96H e FER_COM. Em comparação as amostras que sofreram adição de agente silanizante, a maior perda de massa é observada para amostra da zeólita mordenita.

O efeito proveniente do processo de silanização já era esperado, visto que as estruturas zeolíticas encontram-se revestidas com silano, de acordo com Mendonça e colaboradores (2009) o uso de silano promove uma redução na temperatura de degradação do material, resultando numa maior perda de massa.

4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

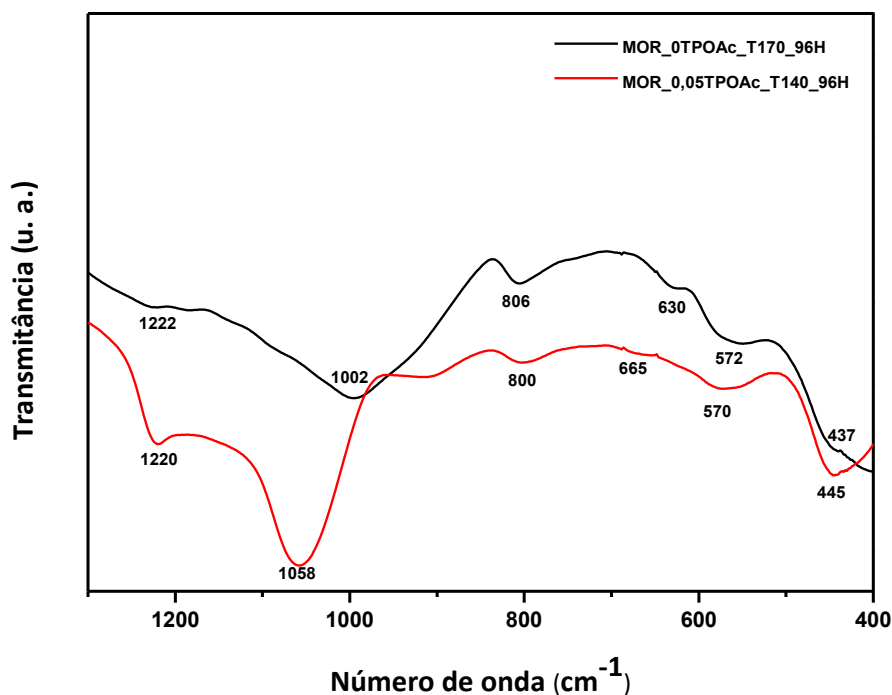
Flanigen e colaboradores (1974) afirmam que o espectro das zeólitas apresenta dois tipos de vibrações: i) vibrações internas do tetraedro TO₄, que são insensíveis ao tipo de estrutura cristalina e ii) vibrações associadas as ligações externas entre os tetraedros, que por sua vez são sensíveis a tipologia estrutural.

Os espectros de infravermelho das amostras encontram-se dispostos nas Figuras 26 e 27, a partir deles ocorreram as determinações das frequências vibracionais, bem como as respectivas identificações nas estruturas das amostras. Com o objetivo de identificar as bandas

referentes às estruturas zeolíticas em questão, as amostras tiveram seus espectros de absorção avaliados na região de 1300-400 cm^{-1} .

As bandas de absorção características das estruturas dos aluminosilicatos foram preservadas havendo alteração na intensidade dos picos. Ao analisar a Figura 26 é observado que para as amostras referentes à estrutura de mordenita o uso de organosilano ocasionou um acréscimo na intensidade das bandas, decorrente da possível presença de silano na superfície da estrutura (HASSAN *et al.*, 2013), enquanto que para as de ferrierita o comportamento obtido na Figura 27, foi contrário.

Figura 26 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de mordenita analisadas na banda entre 1400-400 cm^{-1} .

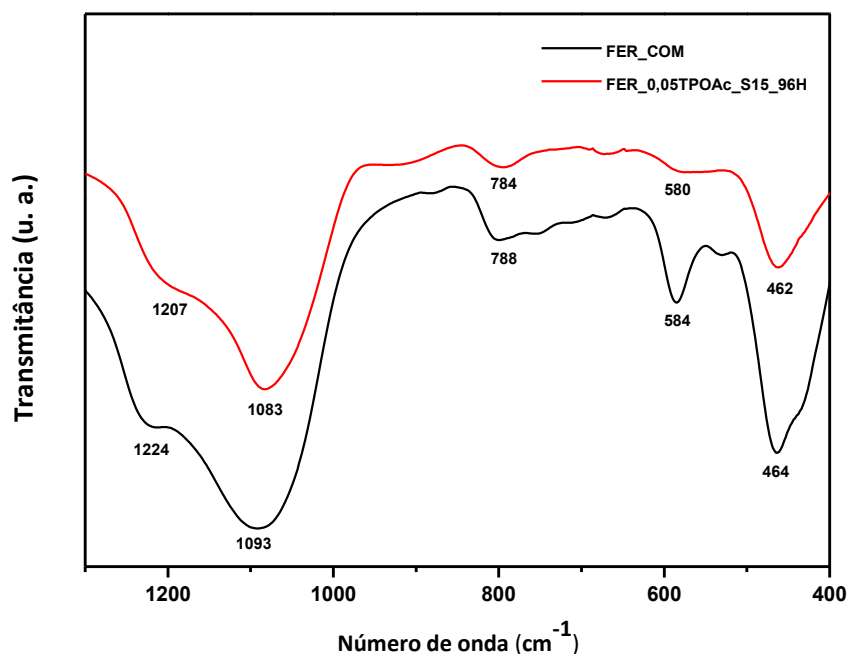


Fonte: Autora, 2019.

Conforme as atribuições realizadas por Flanigen *et al.* (1974), na Figura 26, os espectros ampliados forneceram vibrações próximas a 806 e 1002 cm^{-1} correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das ligações externas entre os tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}$ ou Al), enquanto que a vibração referente ao estiramento assimétrico das ligações internas dos tetraedros TO_4 ocorre em torno de 1222 cm^{-1} . As duas vibrações existentes em aproximadamente 500 e 600 cm^{-1} , segundo Dimitrov e colaboradores (2006), são

características da zeólita mordenita relacionadas à vibração dos anéis duplos de seis membros. Grecco (2013) associa a ocorrência da vibração em 437 cm^{-1} à vibrações internas dos tetraedros. Como observado as vibrações presentes no espectro da amostra sintetizada com adição de organosilano, MOR_0,05TPOAc_T140_96H, sofrem um deslocamento devido ao aumento da intensidade das mesmas, porém estão de acordo com a literatura consultada (LIMA, 2018; CÓRDOVA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; GRECCO, 2013; DIMITROV *et al.*, 2006).

Figura 27 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de ferrierita analisadas na banda entre $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



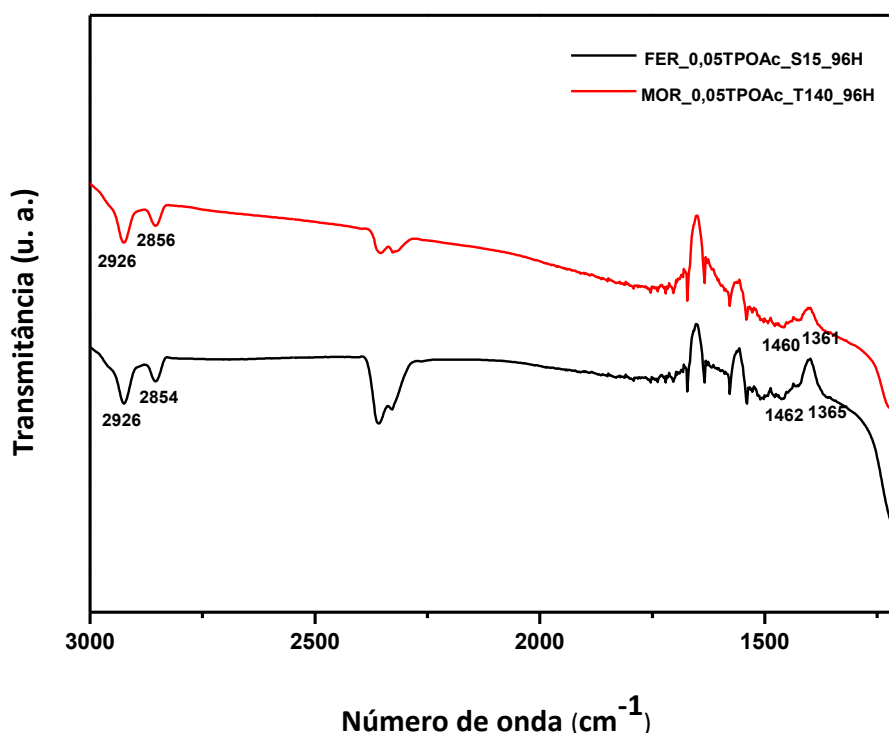
Fonte: Autora, 2019.

Semelhante a amostra de mordenita, as atribuições para as amostras da estrutura de ferrierita foram baseadas em Flanigen e colaboradores (1974). De acordo com a Figura 27, os espectros ampliados forneceram vibração em torno de 1224 cm^{-1} correspondendo ao estiramento assimétrico das ligações internas dos tetraedros TO_4 , enquanto que em torno de 788 e 1093 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, das ligações externas entre os tetraedros TO_4 . Próximo a 584 cm^{-1} ocorre a vibração correspondente aos anéis duplos de cinco membros, os quais encontram-se presentes na estrutura da ferrierita. As vibrações das ligações T-O encontram-se representadas pela vibração em torno de 484 cm^{-1} . Um pequeno deslocamento é verificado em algumas vibrações

para a amostra sintetizada FER_0,05TPOAc_S15_96H, porém são condizentes com a amostra padrão e a literatura utilizada (SANTOS, 2014; QUINTELA, 2011; NETO, 2011).

De acordo com Grecco (2013) as vibrações correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, características de grupos CH₂ e CH₃ do composto orgânico, TPOAc, ocorrem próximas de 2920 e 2850 cm⁻¹, e a deformação angular das ligações estão presentes em torno de 1450 e 1390 cm⁻¹. Para as amostras do presente estudo sintetizadas com adição do organosilano, as vibrações das ligações C-H ocorrem em 2926 e 2855 cm⁻¹, enquanto que as deformações ocorrem em vibrações entre 1460 e 1360 cm⁻¹, aproximadamente, de acordo com a Figura 28.

Figura 28 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras sintetizadas com adição de organosilano analisadas na banda entre 3000-1000 cm⁻¹.



Fonte: Autora, 2019.

Para uma melhor visualização das atribuições presentes na banda entre 1300-400 cm⁻¹ dos espectros de infravermelho obtidos como resultado da análise realizada nas amostras padrões e sintetizadas de ferrierita e mordenita, encontram-se resumidas na Tabela 10.

Tabela 10 - Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região entre 1300-400 cm^{-1} .

Atribuições	Amostra			
	A	B	C	D
	Número de onda (cm^{-1})			
Estiramento assimétrico interno aos tetraedros	1222	1220	1207	1224
Estiramento assimétrico externo aos tetraedros	806	800	784	788
Estiramento simétrico externo aos tetraedros	1002	1058	1088	1093
Vibrações do anel duplo	572 e 630	570 e 665	580	584
Vibrações das ligações T-O	437	445	482	484

A corresponde a amostra MOR_0TPOAc_T170_96H; B a amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H; C a amostra FER_COM e D refere-se a amostra FER_0,05TPOAc_S15_96H.

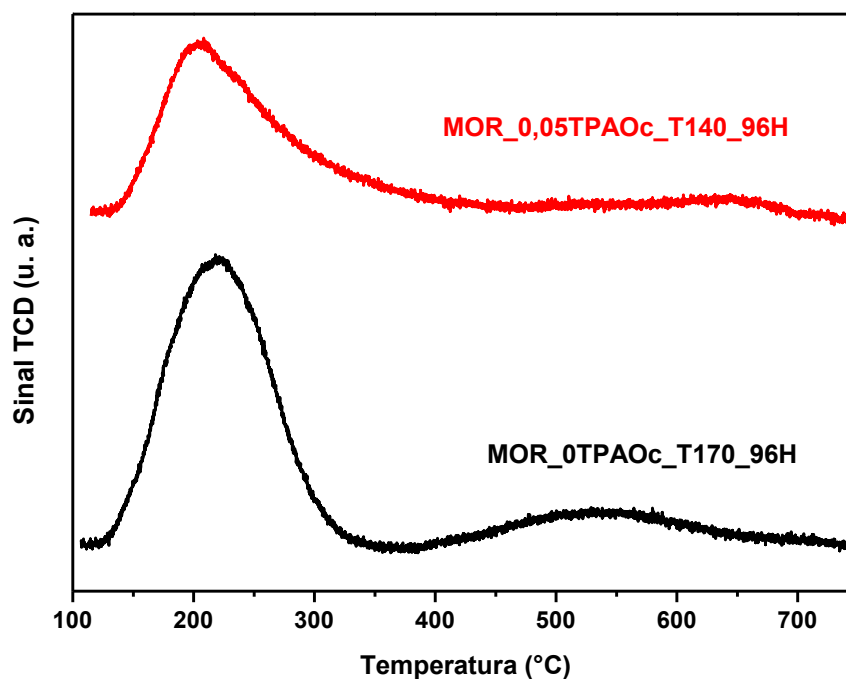
Fonte: Autora, 2019.

4.6 Dessorção a temperatura programada de amônia

As curvas de TPD das amostras MOR_0,05TPOAc_T140_96H e MOR_0TPOAc_T170_96H encontram-se dispostas na Figura 29. Devido ao baixo rendimento nas sínteses de ferrierita não foram realizadas a presente análise nas amostras referentes a FER. A quantificação de sítios fracos e fortes foi realizada por intermédio da decomposição das curvas de dessorção de NH_3 .

Para ambas as amostras são verificadas a presença de dois picos, um intenso na faixa entre 100 e 350°C e o de baixa intensidade de 350 até 750°C. As faixas de ocorrências dos picos correspondem as faixas relativas aos sítios ácidos fracos e fortes, respectivamente, de acordo com Kulawong *et al.*(2015). Jun *et al.* (2016) associa a faixa de ocorrência do primeiro pico à dessorção oriundas de sítios ácidos de Brönsted fracos ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$) e/ou sítios de Lewis moderados ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, íons K^+), enquanto que a segunda faixa configura à dessorção de amônia com ocorrência em sítios ácidos com forte acidez.

Figura 29 - Curvas de TPD-NH₃ das amostras MOR_0,05TPOAc_T140_96H e MOR_0TPOAc_T170_96H.



Fonte: Autora, 2019.

A partir dos perfis de dessorção de NH₃ é observado um comportamento semelhante entre as amostras, ocorrendo uma redução na intensidade dos picos para a amostra de mordenita sintetizada com adição de agente silanizante TPOAc. De acordo com os dados expostos na Tabela 11, a presença do organosilano promoveu uma redução na densidade total de sítios ácidos. O baixo teor de alumínio proveniente de uma menor adesão destes átomos na rede cristalina da zeólita, bem como a forma de coordenação de tais átomos na estrutura zeolítica (MIRANDA, 2009) são fatores que estão relacionados ao comportamento observado de redução da densidade de sítios ácidos ocasionada pelo uso de organosilano.

Tabela 11 - Quantificação de sítios ácidos presentes nas amostras de mordenita.

Amostra	Sítios ácidos fracos ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Sítios ácidos fortes ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total de sítios ácidos ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MOR_0TPOAc_T170_96H	880	146	1026
MOR_0,05TPOAc_T140_96H	632	106	737

Fonte: Autora, 2019.

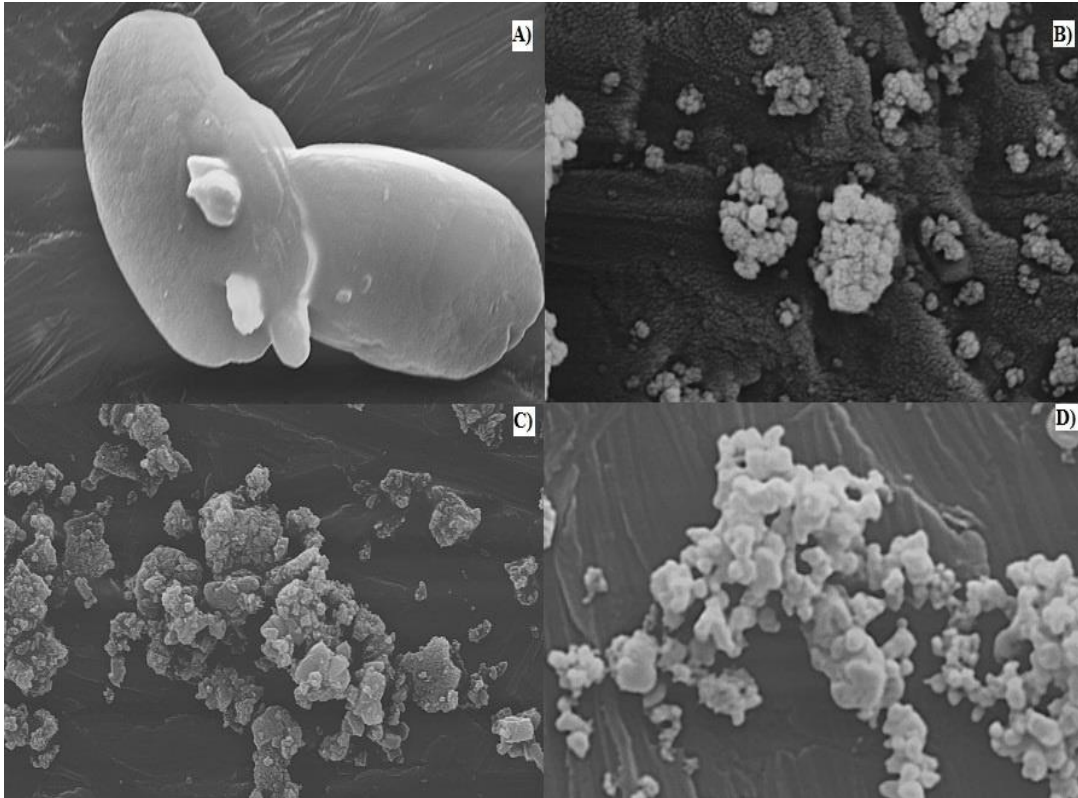
4.7 Microscopia eletrônica de varredura

Diferentes morfologias foram observadas a partir das micrografias eletrônicas de varredura das amostras de mordenita e ferrierita, apresentadas na Figura 30, sendo elas padrões e as sintetizadas com adição do agente silanizante. É verificado que para ambas as amostras submetidas ao acréscimo de TPOAc, houve a formação de aglomerados esféricos (Figura 30 B e D), diferentemente do que é observado para as respectivas amostras padrões (Figura 30 A e C).

O comportamento observado está em conformidade com o fato de que as espécies de aluminossilicato podem reagir com a parte hidrolisável existente no organossilano, levando a formação de precursor esférico de aluminossilicato, pois ocorre a redução de sua energia livre superficial (WUAMPRAKHON *et al.*, 2015; GRECCO, 2013; CHOI *et al.*, 2006). Ainda é observado um aspecto esponjoso nos aglomerados esféricos das amostras MOR_0,05TPOAc_T140_96H e FER_0,05TPOAc_S15_96H, o qual é comum a partículas mesoporosas desordenadas, similarmente relatados na literatura (GRECCO, 2013; KOEKKOEK *et al.*, 2011; VENKATESAN *et al.*, 2008).

É observado a formação de aglomerados de pequenas esferas, de tamanhos nanométricos, observados na amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H, confirmam a obtenção da zeólita mordenita nanoestruturada. Contrariamente para a amostra FER_0,05TPOAc_S15_96H os aglomerados observados eram contidos por esferas com tamanhos superiores a escala nanométrica.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras A) MOR_0TPOAc_T170_96H com ampliação de 2000 vezes, B) MOR_0,05TPOAc_T140_96H com ampliação de 10000, C) FER_COM com ampliação de 3500 vezes e D) FER_0,05TPOAc_S15_96H com ampliação de 6000 vezes.



Fonte: Autora, 2019.

5 CONCLUSÕES

Mediante as interpretações dos resultados obtidos nas técnicas de caracterizações das amostras foi possível concluir que:

- Os difratogramas referentes às amostras sem adição do agente silanizante sintetizadas a 170°C mostraram a evolução na obtenção das zeólitas mordenita e ferrierita, porém a cristalização a 140°C para mordenita não progride para estrutura cristalina. Enquanto que os comportamentos observados pelos difratogramas das nanozeólitas mordenita e ferrierita mostram que o processo de nucleação é influenciado pelo TPOAc, além de observar que a ação combinada do uso de organosilano e da temperatura de cristalização do gel de síntese promove condições favoráveis para obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros.
- Os dados obtidos das isotermas de adsorção das amostras MOR_0,05TPOAc_T140_96H e FER_0,05TPOAc_S15_96H indicam a obtenção de micro e mesoporos na estrutura de mordenita, porém para ferrierita a adição de agente silanizante comprometeu a existência de microporos na estrutura, favorecendo a obtenção única e exclusivamente de mesoporos.
- As curvas termogravimétricas das amostras que sofreram adição do organosilano mostraram uma perda de massa superior, devido ao acréscimo de um evento de perda de massa, em comparação as suas respectivas estruturas padrões, comportamento associado ao revestimento das estruturas zeolíticas pelo TPOAc.
- Os espectros de absorção na região do infravermelho mostraram que a adição de organosilano apresentou influência na intensidade das bandas de absorção, porém foram obtidas as mesmas bandas entre as amostras padrões e suas respectivas amostras sintetizadas com uso de TPOAc.
- Os perfis de dessorção de NH₃ das amostras apresentaram comportamentos bastante semelhantes, havendo além de uma redução na intensidade dos picos para amostra

MOR_0,05TPOAc_T140_96H como também uma menor densidade total de sítios ácidos quando comparadas com a amostra MOR_0TPOAc_T170_96H.

- As micrografias das amostras sintetizadas com o agente silanizante mostraram que a adição de organosilano promove a formação de aglomerados esféricos com aspecto esponjoso, porém é confirmada a obtenção de aglomerados nanométricos apenas para a amostra MOR_0,05TPOAc_T140_96H.

De modo geral é possível comprovar que a temperatura de cristalização, bem como do uso de organosilano têm influência fundamental na obtenção de zeólitas nanoestruturadas. Para a estrutura de mordenita a condição favorável para a formação de nanozeólita, com adição de TPOAc a 0,05, encontra-se na temperatura de cristalização à 140°C. Enquanto que para a ferrierita é necessário estudos em diferentes temperaturas, a fim de avaliar a interação dos dois fatores em questão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento sobre a obtenção de mesoporos na zeólita ferrierita é necessária a realização de pesquisas complementares. Com isso são sugeridas as seguintes propostas de pesquisas futuras:

- Estudar rota de síntese de nanozeólita ferrierita sem adição de sementes de cristalização e agente direcionador de estrutura;
- Analisar a influência da temperatura de cristalização no processo de síntese da zeólita ferrierita, bem como na obtenção de mesoporosidade em sua estrutura;
- Avaliar o efeito causado por organosilanos de menor cadeia, em diversos teores, na obtenção de ferrierita nanoestruturada;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, vol. 25, no. 6B, PP. 1145-1154, 2002.
- ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 757-760, 2012.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types. 6 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- BAJPAI, P. K. Synthesis of mordenite type zeolite. **Zeolites**, v. 6, p. 2-8, 1986.
- BASTIANI, R.; LAM, Y. L.; HENRIQUES, C. A.; SILVA, V. T. Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking. **Fuel**, v. 107, p. 680-687, 2013.
- BAUER, F.; CHEN, W. H.; BILZ, E.; FREYER, A.; SAUERLAND, V.; LIU, S. B. Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization. **Journal of catalysis**, v. 251, p. 258-270, 2007.
- BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v.265, p. 170-180, 2009.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quim. Nova**, vol. 30, n. 1, pp. 178-188, 2007.
- CALDEIRA, V. P S. Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, 2013. (Doutorado em Química)
- CALDEIRA, V. P. S. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011. (Mestrado em Química)
- CARVALHO, D. R. Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2012. (Mestrado em Química)
- CHAVES, T. F. Síntese e avaliação catalítica de zeólitas com estrutura BEA, MFI e MTW na reação de knoevenagel. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014. (Doutorado em Engenharia Química)
- CHENG, X.; WANG, J.; GUO, J.; HE, H.; LONG, Y. FER zeolite crystallized in THF–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃–H₂O reactant system containing catalytic amount of organic additives. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 60-67, 2009.
- CHOI, M.; CHO, H. S.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D.-H.; RYOO, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, p.718-723, 2006.

CHU W.; I, X.; ZHU, X.; XIE, S.; GUO, C.; LIU, S.; CHEN, F.; XU, L. Sized-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1-butene skeletal isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 27, pg. 131-149, 1999.

COGO, J. M. Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Mato Grosso. Cuiabá, 2011. (Mestrado em Geociências)

COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 105, pp. 213-221, 2007.

CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; CHÁVEZ-RIVAS, F. Mordenita natural em el tratamiento de disoluciones alcalinas com cromo hexavalente. **Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias**, v. 6 (11), p. 56-69, 2012.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, vol. 97, p. 2373-2419, 1997.

CORMA, A; FORNÉS, V; MARTÍNÉZ, -TRIGUEIRO, J.; PERGHER, S. B. Delaminated zeolites: combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses. **Journal of catalysis**, vol. 186, p. 57-63, 1999.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Quim. Nova**, v. 19 (1), p. 43-50, 1996.

CSICSERY, S. M. Catalysis by shape selective zeolites – science and technology. **Pure & Appl. Chem.**, vol. 58, n. 6, p. 841-856, 1986.

ÇULFAZ, A.; YILMAZ, K. Synthesis and characterization of ferrierite. **Crystal Res & Technol.**, vol. 20, p. 11-19, 1985.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chem. Rev.**, vol 103, p. 663-701. 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 85, p. 1-78, 2005.

CYSNEIROS, O. M. S. SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; ALENCAR, S. L.; SANTOS, R. B.; SOARES, F. M.; MENDONÇA, T. R. D.; SOUSA JÚNIOR, L. V.; SANTOS, J. R. Cristalização da zeólita mordenita com adição de sementes em meios reacionais com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃. **Scientia Plena**, v. 12, n. 4, 2016.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chem. Mater**, vol. 4, pp. 756-768, 1992.

DEMUTH, T.; HAFNER, J.; BENCO, L.; TOULHOAT, H. Structural and acidic properties of mordenite. An ab initio density-functional study. **J. Phys. Chem. B**, vol. 04, n. 19, p. 4593-4607, 2000.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2012.

DI FERREIRA, K. M. C. Avaliação de catalisadores heterogêneos para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química Universidade de Brasília. Brasília, 2012. (Mestrado em Química)

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and mesoporous materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.

DIMITROV, L. D.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Mordenite Seeding Gels Mesostuctured by the Nonionic Surfactant Pluronic P123. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.162, p. 433, 2006.

EGEBLAD, K; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M. Templating Mesoporous Zeolites. **Chemistry Materials**, v. 20, p. 946, 2008.

FERREIRA, A. R. O. Propriedades de sílicas híbridas obtidas por co-condensação com HDTMS e TPOAC. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016. (Mestrado em Engenharia Química)

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004. (Doutorado em Engenharia)

FJELLVÅG, H.; LILLERUD, K. P.; NORBY, P.; SØRBY, K. Structural properties of some ferrierite-type zeólitas. **Zeolites**, v. 9, p. 152-158, 1989.

FIGUEIREDO, A. L. Síntese e caracterização da zeólitas HZSM-5 nanocristalina com porosidade hierárquica aplicada no craqueamento de polímeros. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2015. (Doutorado em Química)

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves an historical perspective. **Stud. In Surf. Sci. and Catal.**, vol. 58, pp. 13-34, 1991.

FLANIGEN, E. M. Molecular sieve zeolite technology – the first twenty-five years. **Pure & Appl. Chem.**, vol. 52, pp. 2191-2211. 1980.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. **Molecular Sieves Zeollites I**, p. 201-229, 1974.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. **Quim.Nova**, v. 6, no. 5, p.699-707, 2003.

GARCÍA, R. A.; SERRANO, D. P.; VICENTE, G.; OTERO D.; LINARES, M. Catalytic activity of beta zeolite with enhanced textural properties in the Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 174, part 2, p. 1091-1094, 2008.

GIANNETTO, G. Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Ed. Caracas, 1990.

- GOMES, K. K. P. Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011. (Doutorado em Engenharia Química)
- GRECCO, S. T. F.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; REYES, P.; OPORTUS, M.; RANGEL, M. C. Influence of temperature and time of seed aging on the properties of beta zeolite/MCM-41 materials. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol 25, n 12, p. 2444-2454, 2014.
- GRECCO, S. T. F. Preparação de zeólitas mordenita com estrutura hierárquica de poros. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2013. (Doutorado em Química)
- HASSAN, N.; RAMLI, Z.; ENDUD, S. Synthesis of nanosiliceous zeolite and its functionalization with silane derivatives. **Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)**, v. 62, n. 3, p. 89-93, 2013.
- HINCAPIE, B. O.; GARCES, L. J.; ZHANG, Q.; SACCO, A.; SUIB, S. L. Synthesis of mordenite nanocrystals. **Microporous and mesoporous materials**, vol. 67, p. 19-26, 2004.
- HOOLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. Tradução: Celio Pasquim; Jarbas José Rodrigues Rolwedder; 6ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.
- Internacional Zeolite Association (IZA)*. Disponível em < <http://www.iza-structure.org/databases/> > . Acesso em 15 de Julho de 2018.
- IUPAC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, 1971.
- IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013. (Doutorado em Ciência de Tecnologia Nuclear)
- JEON, J. K.; HUN, J. P.; KIM, J. S.; JI, M. K.; JUNG, J.; YIM, J. H.; JEONG, K. E.; IHM, S. K.; PARK, Y. K. Application of ferrierite catalyst to polyolefin degradation. **Studies of surface science and catalysis**, v. 159, p. 317-320, 2006.
- JUN, J. W.; KHAN, N. A.; SEO, P. W.; KIM, C. U.; KIM, H. J. Conversion of Y into SSZ-13 zeolites and ethylene-to-propylene reactions over the obtained SSZ-13 zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 667-674, 2016.
- KIM, G. J.; AHN, W. S. Synthesis and characterization of iron-modified ZSM-5. **Applied Catalysis**, v. 71, p. 55-68, 1991.
- KOEKKEOK, A. J. J.; TEMPELMAN, C. H. L.; DEGIRMENCI, V.; GUO, M.; FENG, Z.; LI, C.; HENSEN, E. J. M. Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: A study of synthesis mechanism and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 168, p. 96-111, 2011.
- KULAWONG, S.; PRAYOONPOKARACH, S.; ROESSNER, F.; WITTAYAKUN, J. Acidity of modified mordenites synthesized from rice husk silica and catalytic transformation of methylbutynol. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 191-195, 2015.

- LEE, Y.; PARK, M. B.; KIM, P. S.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; NAM, I. S.; HONG, S. B. Synthesis and catalytic behavior of ferrierite zeolite nanoneedles. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 617-621, 2013.
- LI, X.; PRINS, R.; BOKHOVEN, J. A. V. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of catalysis**, v. 262, p. 257-265, 2009.
- LIMA, R. C. Zeólita mordenita: estudo sobre a formação e o tamanho dos cristais. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018. (Mestrado em Química)
- LIMA, R. de O. Zeólitas sintetizadas com estrutura hierárquica aplicadas a pirólise de resíduos da indústria de petróleo. Tese. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo)
- LOZANO-CASTELLO, D.; ZHU, W.; LINARES-SOLANO, A.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Micropore accessibility of large mordenite crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 145-153, 2006.
- LUAN, C.; JIN, L.; GUO, X.; YU, Y.; HU, H.; WANG, Y. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite and its application in alkylation of 2-methylnaphthalene with methanol. **Acta Petrolei Sinica (Petroleum processing section)**, v. 30, 2° ed., p. 204-210, 2014.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, vol. 24, no. 6, pp. 885-892, 2001.
- MAESEN, T. In: CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**, 3° ed., vol 168 Elsevier, pp. 1-12, 2007.
- MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. *Comprehensive inorganic chemistry II*. Universidad Politécnica de Valencia. Elsevier, pp. 103-131. Spain, 2013.
- MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – from curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 142, p. 423-438, 2011.
- MEIER, W. M. The crystal structure of modernite (ptilolite). **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 15, p. 439-450, 1961.
- MELO, J. H. S.; AQUINO, A.; FONTOURA, L. A. M.; SOUZA, G.; SOUZA, M. O.; MARCILIO, N. R. Avaliação de rotas para criação de mesoporosidade em zeólitas Y para aplicação em processos catalíticos. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Criciúma, Santa Catarina, 2017.
- MENDES, A. C. L. Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (TPR) e dessorção a temperatura programada de amônio (DTP-NH₃) em catalisadores de níquel. Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012. (Trabalho de Conclusão de Curso)
- MENDONÇA, R. M.; MEDEIROS, A. M.; ITO, E. N.; PASKOCIMAS, C. A.; MELO, J. D. D. Efeito da silanização de nanopartículas de sílica nas propriedades térmicas da resina epóxi. X Congresso Brasileiro de Polímeros. Paraná, 2009.

- MIRANDA, A. V. Avaliação do desempenho das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 no craqueamento do n-octano. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. (Mestrado em Engenharia Química)
- MOHAMED, M. M.; SALAMA, T. M.; OTHMAN, I.; ELLAH, I. A. Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 84-96, 2005.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quim. Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.
- NASCIMENTO, A. R. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos para a captura de CO₂: influência do óxido de níquel. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014. (Doutorado em Engenharia Química)
- NASSAR, M. Y.; ABDELRAHMAN, E. A.; ALY, A. A.; MOHAMED, T. Y. A facile synthesis of zeolite nanostructures for efficient bleaching of crude soybean oil and removal of methyleneblue dye from aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 302-313, 2017.
- NETO, P. P. M. Preparação da zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, Alagoas, 2011. (Mestrado em Engenharia Química)
- NISHI, K.; THOMPSON, R. W. Synthesis of classical zeolites. In: SCHUTH, F; SING, K. A; DUTTA, P. K. (eds). **Handbook of porous solids**. V. 2 Weinheim: Wiley-VCH, p. 736-814, 2002.
- NOVAK, S. Síntese de materiais micro/mesoporosos hierárquicos com estrutura MFI. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2018. (Mestrado em Química)
- PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (eds). **Handbook of zeolite science and technology**. Marcel Dekker, Inc., p. 1-23, 2005.
- PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, pp. 1-17, 2003.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of material, 2^o ed., New York: Springer, 2008.
- PEREIRA, T. M. M. Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol). Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, 2013. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)
- QUINTELA, P. H. L. Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, Alagoas, 2011. (Mestrado em Engenharia Química)

SAMANTA, S.; MAL, N. K.; KUMAR, P.; BHAUMIK, A. Hydrothermally synthesized high sílica mordenite as an efficient catalyst in alkylation reaction under liquid phase condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 215, p. 169-175, 2004.

SANTOS, L. V. A. Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão, Sergipe, 2014. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)

SANTOS, M. B. Síntese e caracterização e aplicação catalítica do zeólito ferrierita na desidratação de glicerol à acroleína em fase gasosa. Dissertação. Universidade Federal da Bahia, programa de pós-graduação em química. Salvador, 2015. (Mestrado em Química)

SANTOS, P. T. A. Novos materiais híbridos a base de $ZnAl_2O_4$ dopados com európio. Tese. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2011. (Doutorado em Engenharia de Processos)

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M.; PERAL, A. Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 2462-2464, 2006.

SERRANO D. P.; GARCIA, R. A.; VICENTE, G.; LINARES, M.; PROCHÁZKOVÁ, D., CEJKA, J. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeólitas and hybrid ordered mesoporous materials assembled MFI protozeolitic units. **Journal of catalysis**, v. 279, p. 366-380, 2011.

SEVERANCE, M. A. Nanocrystalline zeolites: synthesis, mechanism and applications. Tese. The Ohio State University. Estados Unidos. 2014. (Doutorado em Filosofia)

SHAIKH, A. A.; JOSHI, P. N.; JACOB, N. E.; SHIRALKAR, V. P. Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-pore mordenite. **Zeolites**, v. 13, p. 511-517, 1993.

SHELDON, R. A.; VAN BEKKUM, H. **Fine chemicals through heterogeneous catalysis**. Wiley-VCH, 2^o ed. 2002.

SHERMAN, J. D. Synthetic zeólitas and other microporous oxide molecular sieves. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, vol. 96, p. 3471-3478, 1999.

SILVA, B. J. B. Obtenção de materiais com estruturas hierárquica de poros através da dessilicação da zeólita ZSM-22. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, Alagoas, 2017. (Mestrado em Engenharia Química)

SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A., SIEMIENIEWSKA, R.; SIEMIENIEWSKA, T. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity" **Pure and Applied Chemistry**, Vol. 57, No. 4, p. 603-619, 1985.

SKOOG, D. A.; HOOLER F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental, 5^a edição, Bookman: São Paulo, p. 836, 2002.

SMART, L.; MOORE, E. Solid State Chemistry, An introduction, Chapman & Hall, Londres, 1992.

SUZUKI, Y.; WAIHARA, T.; ITABASHI, K.; OGURA, M.; OUBO, T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. **Top Catal.** v. 52, p. 67-74, 2009.

SZOSTAK, R. Molecular sieves; principles of synthesis and identification. London: ITP, p. 358, 1998.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism and applications. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 2494-2513, 2005.

VASCONCELLOS, A. Nanozeólitas como suportes sólidos para imobilização enzimática: Síntese, caracterização de complexos nanozeólitas/enzimas e sua aplicação como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel via rota etílica. Tese. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto, São Paulo, 2015. (Doutorado em Microbiologia)

VAUGHAN, P. A. The crystal structure of zeolite ferrierite. **Acta Cryst.** Vol. 21, p. 983-990, 1966.

VENKATESAN, C.; AOYAMA, K.; KOMURA, K.; SUGI, Y. A new synthesis route to nano-sized β -zeolite with organic silane containing surfactant. **Zeolite and related materials: trends, targets and challenges**, p. 225-228, 2008.

VUONG, G. T.; HOANG, V. T.; NGUYEN, D. T.; DO, T. O. Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in oil gas cracking reaction. **Applied catalysis A: general**, vol. 382, p. 231-239, 2010.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, vol. 131, pp. 175-188, 2000.

WUAMPRAKHON, P.; WATTANAKIT, C.; WARAKULWIT, C.; UTTHALEKHA, T.; WANNAPAKDEE, E.; ITTISANRONNACHAI, S.; LIMTRAKUL, J. Direct synthesis of hierarchical ferrierite nanosheet assemblies via an organosilane template approach and determination of their catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 1-41, 2015.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. **Ed. John Wiley & Sons**, 2007.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. Elsevier, 3th edition, vol. 168, p. 39-103, 2007.

ZHANG, X.; TANG, D.; ZHANG, M.; YANG, R. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 235, p. 322-328, 2013.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 35, p. 2075-2090, 1996.