



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



NINA BERNACCHI SARMENTO

**OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DA ESTRUTURA DO SILICOALUMINOFOSFATO  
SAPO-34, UTILIZANDO ROTAS ALTERNATIVAS DE SÍNTESES**

Maceió - AL

2020

NINA BERNACCHI SARMENTO

**OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DA ESTRUTURA DO SILICOALUMINOFOSFATO  
SAPO-34, UTILIZANDO ROTAS ALTERNATIVAS DE SÍNTESES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, orientado pela Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina.

Maceió - AL

2020

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S246o Sarmiento, Nina Bernacchi.

Otimização da obtenção da estrutura do silicoaluminofosfato SAPO-34, utilizando rotas alternativas de sínteses / Nina Bernacchi Sarmiento. – 2020. 45 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientadora: Maritza Montoya Urbina.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió.

Bibliografia: f. 35-38.

Apêndices: f. 39-44.

1. Chabazita (Mineral) - Síntese. 2. Morfolinos. 3. Sementes de cristalização. 4. Dióxido de silício. 5. Óxido de alumínio. I. Título.

CDU: 661.183.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



NINA BERNACCHI SARMENTO

***OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DA ESTRUTURA DO  
SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-34, UTILIZANDO ROTAS ALTERNATIVAS DE  
SÍNTESES.***

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maritza Montoya Urbina

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Soraya Lira Alencar

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Albanise Enide da Silva

## AGRADECIMENTOS

À minha família, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi o que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

Obrigada aos meus irmãos, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente e por aguentar horas dentro do carro de idas e vindas da UFAL.

Aos meus avôs (in memoriam), por ter me ensinado valores que carrego comigo em todos os momentos. Obrigado por sempre me olhar e acompanhar.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maritza Urbina pela orientação, apoio, paciência e confiança.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade e colaboração na realização de diversas etapas deste trabalho.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Aos membros da PROTEQ, FEJEA, Enactus, CAEQ e NTI, por terem me proporcionando crescimento profissional e pessoal através da vivência dentro do movimento de empresários juniores, do empreendedorismo social e da vida. E por me apresentarem a pessoas incríveis que são meus amigos até hoje.

Aos meus amigos, que fizeram parte dessa jornada, compartilhando alegrias, tristezas e dores. Com vocês, as pausas entre uma aula e outra melhorava tudo, além de nos motivar a continuar os estudos. A vocês um muito obrigada.

## RESUMO

O Trabalho de Conclusão de Curso teve como objetivo realizar um estudo em relação as diferentes formas de obtenção da estrutura do CHA, variando a razão molar (Si/Al), basicidade e temperatura. A partir das diferentes formas de obtenção do material foi possível analisar os resultados que apresentaram maiores rendimentos e melhores cristalizações, através de caracterização dos materiais com difração de raios X (DRX). No trabalho, sintetizou-se com sucesso a Chabazita CHA, utilizando sementes de cristalização e a morfolina como direcionador orgânico. Para a obtenção dos materiais sintetizados foram utilizados os seguintes parâmetros: razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28, 40, 60$  e  $100$ , razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$  e  $0,8$ , temperatura de  $140$  e  $170$  °C e tempos de cristalizações entre  $4\text{h}30$  min a  $72$  horas. A semente de cristalização, com estrutura CHA, foi sintetizada a partir de géis inorgânicos e com proporção de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ . Os padrões de difração das amostras sintetizadas mostraram que apresentam os principais picos relacionados à estrutura CHA, indicando que a combinação de sementes e morfolina para formar a estrutura zeolítica necessária foi excelente, e o tempo de síntese foi menor do que os relatados na literatura. Verificou-se que as melhores condições de formação da Chabazita com pureza e cristalinidade, foi aquela sintetizada com a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ , razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$  e temperatura  $140$  °C.

**Palavras-chaves:** Síntese. Chabazita. Morfolina. Sementes. Razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ABSTRACT

The Course Completion Work aimed to conduct a study in relation to the different ways of obtaining the CHA structure, varying the molar ratio (Si/Al), basicity and temperature. From the different ways of obtaining the material it was possible to analyze the results that showed higher yields and better crystallizations, through the characterization of the materials with X-ray diffraction (XRD). At work, Chabazite CHA was successfully synthesized, using crystallization seeds and morpholine as an organic driver. To obtain the synthesized materials, the following parameters were used:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio = 28, 40, 60 and 100,  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  ratio = 0.6 and 0.8, temperature of 140° and 170°C and crystallization times between 4h30 min to 72 hours. The crystallization seed, with CHA structure, was synthesized from inorganic gels and with a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$  ratio. The diffraction patterns of the synthesized samples showed that they present the main peaks related to the CHA structure, indicating that the combination of seeds and morpholine to form the necessary zeolitic structure was excellent, and the synthesis time was shorter than those reported in the literature. It was found that the best conditions for formation of Chabazite with purity and crystallinity, was that synthesized with the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ ,  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  ratio = 0.6 and temperature 140°C.

**Keywords:** Synthesis. Chabazite. Morpholine. Seeds.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Zeólita tipo CHA.....	15
Figura 2 – Estrutura da morfolina.....	17
Figura 3 – Fluxograma síntese da semente.....	20
Figura 4 – Fluxograma síntese da estrutura CHA com adição de sementes.....	22
Figura 5 – Difrátogramas comparativo entre as sementes de cristalização: (a) Estrutura padrão da IZA da CHA, (b) CHAY <sub>1</sub> e (c) CHAY <sub>2</sub> .....	26
Figura 6 – Difrátogramas comparativo entre a estrutura padrão da IZA de CHA e a amostra mais cristalina, com a marcação dos picos de maior intensidade: (a) Estrutura padrão da IZA da CHA e (b) CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°48h.....	27
Figura 7 – Difrátogramas comparativos com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina que formaram a zeólita P. (a) Estrutura padrão da IZA da zeólita P, (b) CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°72h, (c) CHAS <sub>60</sub> B <sub>06</sub> 140°24h, (d) CHAS <sub>40</sub> B <sub>06</sub> 140°24h e (e) CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°48h.....	29
Figura 8 – Difractometria de raios X das amostras padrões sintetizadas com morfolina, sementes e razão OH/SiO <sub>2</sub> = 0,6: (a) Estrutura padrão da IZA da CHA, (b) CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°72h, (c) CHAS <sub>60</sub> B <sub>06</sub> 140°24h, (d) CHAS <sub>40</sub> B <sub>06</sub> 140°24h e (e) CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°48h.....	32
Figura A1 – Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, OH/Si = 0,8 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de 170° C.....	39
Figura A2 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, OH/Si = 0,8 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de 140° C.....	39
Figura A3 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, OH/Si = 0,6 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de 140° C.....	40
Figura A4 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, OH/Si = 0,6 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de 170° C.....	40
Figura A5 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100, OH/Si = 0,6 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 4h30min, (b) 19 e (c) 24 horas em temperatura de 140° C.....	41
Figura A6 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 60, OH/Si = 0,8 e semente CHAY <sub>1</sub> nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de 140° C.....	41

Figura A7 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente $\text{CHAY}_1$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $170^\circ\text{C}$ .....	42
Figura A8 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente $\text{CHAY}_2$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $140^\circ\text{C}$ .....	42
Figura A9 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente $\text{CHAY}_2$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $140^\circ\text{C}$ .....	43
Figura A10 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,68$ e semente $\text{CHAY}_2$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $140^\circ\text{C}$ .....	43
Figura A11 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente $\text{CHAY}_2$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $140^\circ\text{C}$ .....	44
43Figura A12 - Difrátogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ , $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente $\text{CHAY}_2$ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48 e (c) 72 horas em temperatura de $140^\circ\text{C}$ .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.....	12
Tabela 2 – Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas.....	19
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras.....	19
Tabela 4 – Condições da síntese para as amostras da Chabazita.....	23
Tabela 5 – Resultados pós-sínteses das amostras das sementes.....	25
Tabela 6 – Resultados pós-sínteses Chabazita sintetizadas com morfolina e sementes CHAY <sub>1</sub> .....	28
Tabela 7 – Resultados pós-sínteses Chabazita sintetizadas com morfolina e sementes CHAY <sub>2</sub> .....	31

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
CHA	Tipo de estrutura zeolítica (Chabazita)
DIR	Direcionador
DRX	Difratometria de raios X
FAU	Tipo de estrutura zeolítica (Faujasita)
IUPAC	União Internacional 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> )
M	Morfolina
SAPO	Silicoaluminofosfato
SAR	Razão Sílica/Alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (do inglês: <i>Silica/Alumina Ratio</i> )
SSZ-23	Tipo de estrutura zeolítica (Chabazita)

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	OBJETIVOS.....	11
2.1	Geral.....	11
2.2	Específicos .....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	Peneiras Moleculares Tipo SAPO .....	13
3.2	Estrutura do SAPO-34 - CHA.....	14
3.3	Método Hidrotérmico.....	15
3.4	Molécula Orgânica.....	16
3.4.1	Morfolina .....	16
3.5	Técnica de Caracterização .....	17
3.5.1	Difração de Raios X (DRX).....	17
4	METODOLOGIA .....	19
4.1	Reagentes Utilizados.....	19
4.2	Nomenclatura das Amostras .....	19
4.3	Sínteses das sementes de cristalização.....	20
4.4	Sínteses das estruturas CHA com adição de sementes .....	21
4.5	Separação, Lavagem e Secagem dos Produtos .....	23
4.6	Caracterização Físico-Química.....	23
4.6.1	Difratometrias de Raios X (DRX) .....	23
5	RESULTADOS.....	25
5.1	Sínteses das sementes de cristalização.....	25
5.1.1	Difratometria de Raios X.....	25
5.2	Sínteses das estruturas CHA com Adição de Sementes.....	27
5.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	31
6	CONCLUSÕES.....	33
	REFERÊNCIAS .....	35
	APÊNDICE A - Difratogramas de raios X das amostras Chabazita CHA com morfolina e sementes de cristalização.....	39
	ÍNDICE DE ASSUNTO.....	45

## 1 INTRODUÇÃO

As zeólitas, aluminossilicatos altamente porosos, tornaram-se promissoras na área da catálise heterogênea devido às pertinentes propriedades físico-químicas e catalíticas, tais como microporosidade bem definida, alta estabilidade térmica, acidez, seletividade de forma e troca iônica. Esses materiais zeolíticos apresentam importante papel em várias áreas tecnológicas e podem ser utilizadas em reações catalíticas na área de refinamento de petróleo, petroquímica e controle da poluição (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011). Assim, as aplicações das zeólitas tem incentivado muitos pesquisadores a procurar novos tipos de materiais bem como otimizar as condições de sínteses.

Cerca de quarenta e seis zeólitas naturais foram identificadas nos últimos 200 anos, sendo as mais comuns as analcime, Chabazita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita e estilbita. Em contrapartida, são conhecidas um pouco mais de duzentas zeólitas sintéticas. A zeólita Chabazita (CHA), iso-estrutural para as estruturas da SAPO-34 e SSZ-23 pode ser encontrada tanto na sua forma natural como sintetizada, e materiais com estruturas CHA. (LEARDINI et al., 2010) São de grande interesse industrial, devido a processos específicos ex. MTO (Metanol a Olefinas) ou ainda aplicações catalíticas como alta atividade na redução catalítica seletiva de NO com NH<sub>3</sub> quando o sistema contém Cu (GAO et al., 2013, WANG et al., 2019).

A zeólita Chabazita apresenta razões baixas de Si/Al, em torno de 2-5, largos canais tridimensionais interconectados (6,7 Å × 10 Å) e anéis de 8 membros (3.8 Å × 3.8 Å). Um dos grandes desafios para aplicação de materiais com estrutura CHA é a sua síntese com baixa concentração de sítios ácidos (materiais ricos em sílica, portanto com baixa concentração de Al na rede – alta razão Si/Al), uma vez que geram catalisadores com baixa densidade de sítios ácidos, que são resistentes a desativação por deposição de coque (WEILI DAI et al., 2014).

A estrutura do SAPO-34 é isoestrutural para materiais zeolíticos, silicoaluminofosfáticos e ainda aluminofosfáticos. Tem importância industrial devido as diferentes propriedades que apresenta na presença de átomos estruturais diferentes. Atualmente a estrutura tem sido sintetizada utilizando direcionadores não convencionais e ainda utilizando sementes de zeólita faujasita.

O intuito do trabalho é realizar um estudo em relação as diferentes formas de preparação da zeólita Chabazita utilizando como base o direcionador morfolina, pois entre os direcionadores usuais é o que apresenta menor custo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Este trabalho pretende realizar um estudo em relação as diferentes formas da obtenção da estrutura do CHA, variando a razão molar (Si/Al), basicidade e temperatura.

### **2.2 Específicos**

- Síntese da estrutura CHA através do método hidrotérmico utilizando o direcionador orgânico (morfolina) e sementes;
- Realização de testes de caracterização dos materiais através de difração de raios X (DRX).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas em suas estruturas cristalinas.

As peneiras moleculares são sólidos capazes de separar seletivamente moléculas através de seus diâmetros de partícula (BRAGA, 2011), apresentando porosidade definida pelas suas geometrias e dimensões. Atualmente as peneiras moleculares estudadas possuem variações de 3 a 100 Å. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os poros podem ser classificados pela sua faixa de tamanho, conforme representado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (Å)</b>
Microporoso	$\Phi < 20$
Mesoporoso	$20 < \Phi < 500$
Macroporoso	$\Phi > 500$

Fonte: TEXEIRA, 2001.

Dentre as peneiras moleculares existentes, um tipo que se destaca são os silicoaluminofosfatos (SAPO's), devido a suas propriedades de acidez média, o que as classificam entre o grupo de peneiras com propriedades ideais para processos com grandes interesses industriais.

A estrutura das peneiras moleculares microporosas é formada por tetraedros  $TO_4$  (T = Si, Al, P etc.) e estes arranjos tridimensionais das unidades básicas, resultam em estruturas cristalinas, com canais e cavidades de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares podendo ser obtidas com várias composições.

A utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes, é devida a algumas das propriedades importantes como:

- A sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não;
- A sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação;
- A sua acidez, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas;
- Ao caráter bifuncional, devido a sua utilização como catalisadores suportados, utilizando partículas metálicas com sítios cataliticamente ativos com diversas forças ácidas / básicas, distribuindo-se uniformemente por todo o cristal;

- A sua grande estabilidade térmica. Esta estabilidade depende do teor de alumínio. As zeólitas mais ricas em silício são as mais estáveis (NAGY, 1998).

O aumento da demanda por olefinas leves, incentivaram o desenvolvimento de novas rotas para obtenção de catalisadores mais seletivos. Uma das possíveis rotas é a conversão de metanol em olefinas utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dentre os catalisadores que se mostraram mais ativos, seletivos e resistentes a desativação encontra-se os silicoaluminofosfatos com diâmetro de poros menor que os das zeólitas, mais isoestruturais a algumas estruturas como a do tipo CHA, chamada de Chabazita, a exemplo do SAPO-34 (BORDIGA et al., 2005; LOK et al., 1985).

### 3.1 Peneiras Moleculares Tipo SAPO

Os silicoaluminofosfatos, SAPO's, são peneiras moleculares com átomos de Si, Al e P. A primeira síntese deste material ocorreu em 1984, como resultado da introdução de silício na estrutura hipotética de um aluminofosfato (AlPO), com o objetivo de aumentar a acidez dos AlPO's, pois apesar de serem compostos com boa estabilidade térmica, sua inexistente acidez impedia seu uso como catalisadores. A introdução do átomo de silício na estrutura permitiu o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e em alguns casos, dependendo do método de substituição, de sítios ácidos de Bronsted (CORRÊA et al., 1996).

Possuem diferentes estruturas com propriedades específicas. O SAPO-34 é uma classe de materiais microporosos originalmente desenvolvidos em 1982 por pesquisadores da Union Carbide Corporation, pelo método de cristalização hidrotérmica através de gel contendo fontes de Si, Al e P e direcionador orgânico da estrutura.

Dentre os vários tipos de SAPO's, alguns merecem destaque por suas propriedades ácidas e seus desempenhos catalíticos em diferentes reações de interesse industrial, exemplo conversão de metanol a olefinas de baixo massa molar (WEI et al., 2006).

O SAPO-34 têm sido estudado, reiteradamente, para a reação catalítica de conversão de metanol a olefinas, devido a sua seletividade a olefinas leves (eteno e propeno), à mínima quantidade de produtos secundários formados (parafinas e aromáticos), ao tempo de vida e à estabilidade do catalisador. Tais características ocorrem em virtude dos seus poros pequenos e da acidez moderada (DUBOIS et al., 2003).

Esses materiais microporosos exibem uma diversidade estrutural, sendo estruturas tridimensionais para esses materiais. Algumas destas estruturas incluem:

- SAPO-44, SAPO -41, SAPO-40, estrutura similar a Chabazita (SAPO-34);

- SAPO-35, levianita;
- SAPO-37, faujasita;
- SAPO-42, Zeólita tipo A.

Algumas destas estruturas são isoestruturais com materiais aluminofosfáticos:

- SAPO-31, SAPO-16, SAPO-11, SAPO-5 (DOMINGOS, 1999; FERRI et al., 2020).

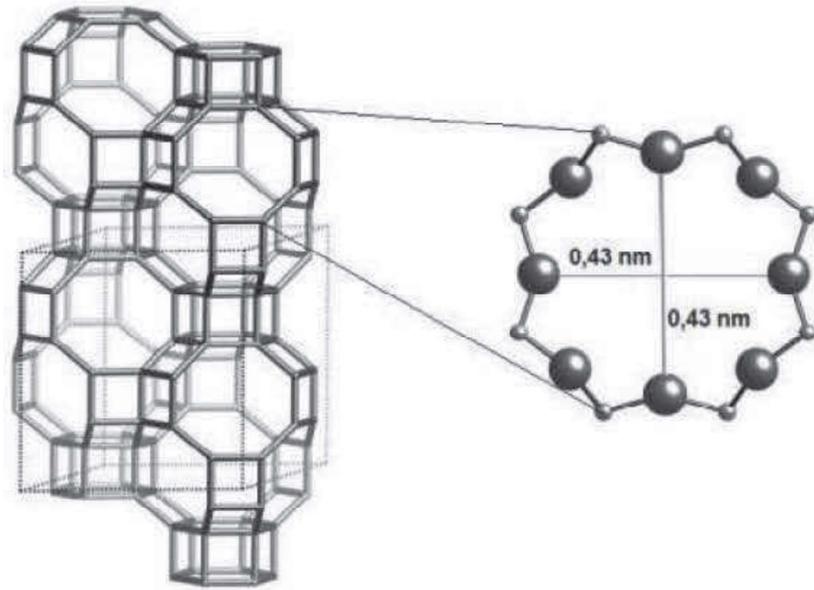
### **3.2 Estrutura do SAPO-34 - CHA**

O SAPO-34 (silicoaluminofosfato) é uma peneira molecular da família SAPO isomórfica da zeólita Chabazita (CHA) e tem atraído muita atenção devido ao tamanho de seus poros, força de sítios ácidos média, boa estabilidade térmica e hidrotérmica.

Essa nova classe de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos foi sintetizada primeiramente em 1982 por pesquisadores da Companhia Union Carbide (LOK et al., 1984), pelo método de cristalização hidrotérmica através de gel contendo silicoaluminofosfato e direcionador orgânico de estrutura.

Os SAPO-34 são hidrofílicas, têm carga negativa e possuem cátions de compensação que podem ser trocados, conferindo a acidez a este material (DUBOIS et al., 2003).

A estrutura CHA (Figura 1) é caracterizada por um formato de gaiola típico. Possui poros estreitos tridimensionais com canais de 1,10 a 0,65 nm e o diâmetro do poro de 0,43 x 0,43 nm (PRAKASH, 1994; AMBROVA, 2010; HU et al., 2010). Existe um particular interesse em tecnologias de separação, catálise e adsorção atribuídas à estabilidade térmica e química, seletividade de forma, propriedades de peneiramento molecular e estrutura de poros ordenados atômica (VISTAD et al., 2001).

**Figura 1** - Zeólita tipo CHA.

Fonte: IZA, 2010.

Este tipo de estrutura adiciona características de adsorção, troca iônica e acidez média, essas características favorecem a alta seletividade para formação de olefinas. A distribuição dos grupos hidroxilas é responsável pela acidez de Brønsted e Lewis. Essa propriedade advém da substituição isomórfica na síntese de íons silício por alumínio em estruturas isomórficas como o SAPO-34. A característica de acidez média aliada à estrutura favorece a conversão de metanol para olefinas leves.

### 3.3 Método Hidrotérmico

O método hidrotérmico é um método de síntese de materiais microporosos, amplamente, utilizado para sínteses de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros contendo silicatos (DOMINGOS, 1999). Posteriormente o método foi adaptado para a obtenção de materiais cristalinos de outras famílias micro e mesoporosas. Este processo de cristalização ocorre a temperatura menores de 200° C em meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtêm em condições hidrotérmicas, sob pressão autógena, são metaestáveis, ou sejam na medida em que o tempo aumenta, as estruturas formadas são modificadas por outras mais estáveis até chegar ao quartzo. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa (SILVA, 2007; LIU et al., 2020; ZHONG et al., 2018; WULLEN et al., 2015).

### 3.4 Molécula Orgânica

O direcionador é um dos parâmetros mais estudados visto que este tem um papel muito importante no processo de cristalização atuando no direcionamento da estrutura, preenchimento de cavidades e a compensação da carga residual associado com os tetraedros (PÁL-BORBÉLY, G. et al., 2007). O direcionador usado nesse trabalho pertence ao grupo dos materiais orgânicos, mais especificamente do grupo das aminas. As aminas são compostos orgânicos nitrogenados derivados teoricamente da amônia ( $\text{NH}_3$ ), pela substituição de um, dois ou de três hidrogênios por grupos alquila ou arila. Aminas são bases relativamente fracas, sendo então chamadas de bases orgânicas, e apresentam uma capacidade em se dissolver em solução de ácido aquoso diluído (SOLOMONS, 2002).

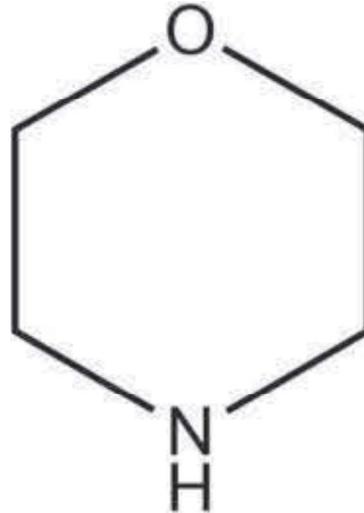
Em geral, as aminas são incolores e apresentam um cheiro de peixe (rançoso), só as metilaminas e as etilaminas que possuem um cheiro semelhante à amônia. As arilaminas, ou seja, as aminas aromáticas são tóxicas.

As aminas utilizadas na síntese dos silicoaluminofosfatos exercem a função de molde da estrutura, como o próprio nome já indica, direciona a estrutura desejada. Supõe-se que a estrutura cresça ao redor do direcionador e, desta forma, estabilize certas estruturas porosas ou subunidades. O agente direcionador realiza um trabalho de “template” da estrutura, dependendo das condições de preparação, composição e preparação do material a estrutura é obtida. De forma geral se diz que a incorporação do silício se produz numa estrutura hipotética aluminofosfática,  $\text{AlPO}_4$ , através de três possíveis mecanismos de incorporação. As condições utilizadas permitem a formação de fases puras com alta cristalinidade.

#### 3.4.1 Morfolina

A morfolina, que apresenta fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$  e peso molecular 87,13 g/mol, também é conhecida como óxido de dietilenimida, imidóxido de dietileno ou oximido de dietileno. Esse composto orgânico pertence à família das aminas, sendo encontrado no estado líquido à temperatura ambiente. Seus pontos de fusão e ebulição são  $-5^\circ\text{C}$  e  $129^\circ\text{C}$ , respectivamente. A sua estrutura pode ser vista na Figura 2.

**Figura 2** – Estrutura da Morfolina.



Fonte: Pol-Aura, 2020.

### 3.5 Técnica de Caracterização

A síntese e modificação de materiais catalíticos devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas podem alterar suas propriedades (CORRÊA et al., 1996).

#### 3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de raios X é um dos principais métodos para a caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, apresentando aplicações nos mais variados campos do conhecimento, tais como, engenharia e ciência dos materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, entre outros. A espectroscopia de raios X, assim como a espectroscopia óptica, baseia-se em medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Os raios X compreendem um intervalo de comprimento de onda curto, cerca de  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$ , produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos. A difração de raios X consiste no resultado de interferências construtivas e destrutivas dos raios espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal (HOLLER et al., 2009).

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda

eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (KAHN, 2011).

Esta técnica é bastante aplicada com o objetivo de estudar as propriedades de um material, podendo determinar:

- a) A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Parâmetros da cela unitária;
- d) Textura e tamanho dos cristalitos.

## 4 METODOLOGIA

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

### 4.1 Reagentes Utilizados

As características e a procedência dos reagentes, empregados na preparação das sementes e das estruturas Chabazita, são descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas.

Reagentes	Características
Água destilada	Solvente
Aluminato de sódio	Sigma-Aldrich, 98% de teor de pureza
Hidróxido de sódio	Vetec, 97% de teor de pureza
Hidróxido de potássio	Sigma-Aldrich, 85% de teor de pureza
Morfolina	Sigma-Aldrich, 99% de teor de pureza
Sílica coloidal Ludox® AS-40	Sigma-Aldrich, 40 wt% em H <sub>2</sub> O
Zeólita Faujasita	NaY

Fonte: Autora, 2020.

### 4.2 Nomenclatura das Amostras

As amostras preparadas foram identificadas com as equações genéricas conforme apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Nomenclatura das amostras.

Amostras	Nomenclatura
Semente de cristalização	CHAY <sub>x</sub>
Amostras com morfolina e com sementes	CHAS <sub>y</sub> B <sub>z</sub> Tt

Fonte: Autora, 2020.

Com as seguintes identificações:

- Y<sub>x</sub> = sementes de cristalização, com x = 1 (primeira síntese de semente) ou 2 (segunda síntese de semente);
- S<sub>y</sub> = Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAR), com y = 28, 40, 60 ou 100;
- B<sub>z</sub> = Razão OH/SiO<sub>2</sub> (basicidade), com z = 0,6 ou 0,8;

- T = Temperatura, com T = 140 ou 170° C;
- t = tempos de cristalização em horas, com t = 4h30min, 19, 24, 48 ou 72 horas.

### 4.3 Sínteses das sementes de cristalização

Foi preparada a semente a partir de uma mistura reacional da qual foram utilizados os seguintes reagentes: zeólita faujasita (NaY), hidróxido de potássio (KOH) e água destilada. Esta semente foi denominada CHAY.

As sementes CHAY foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Bourgoigne et al. (1985), que considera as seguintes proporções molares entre reagentes:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ ;  $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44,8$  e  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,813$ .

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos à abaixo:

1. Solução A: solubilizar o hidróxido de potássio em 100%  $\text{H}_2\text{O}$  requerida para a síntese;
2. Solução B: adicionar a zeólita faujasita na solução A.

A mistura resultante foi selada em um recipiente de propileno e agitada durante 30 segundos. O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotérmicamente a 95 °C durante 3 dias.

**Figura 3** – Fluxograma síntese da semente.



**Fonte:** Autora, 2020.

Nos tempos pré-determinados, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100°C durante 24 horas.

#### 4.4 Sínteses das estruturas CHA com adição de sementes

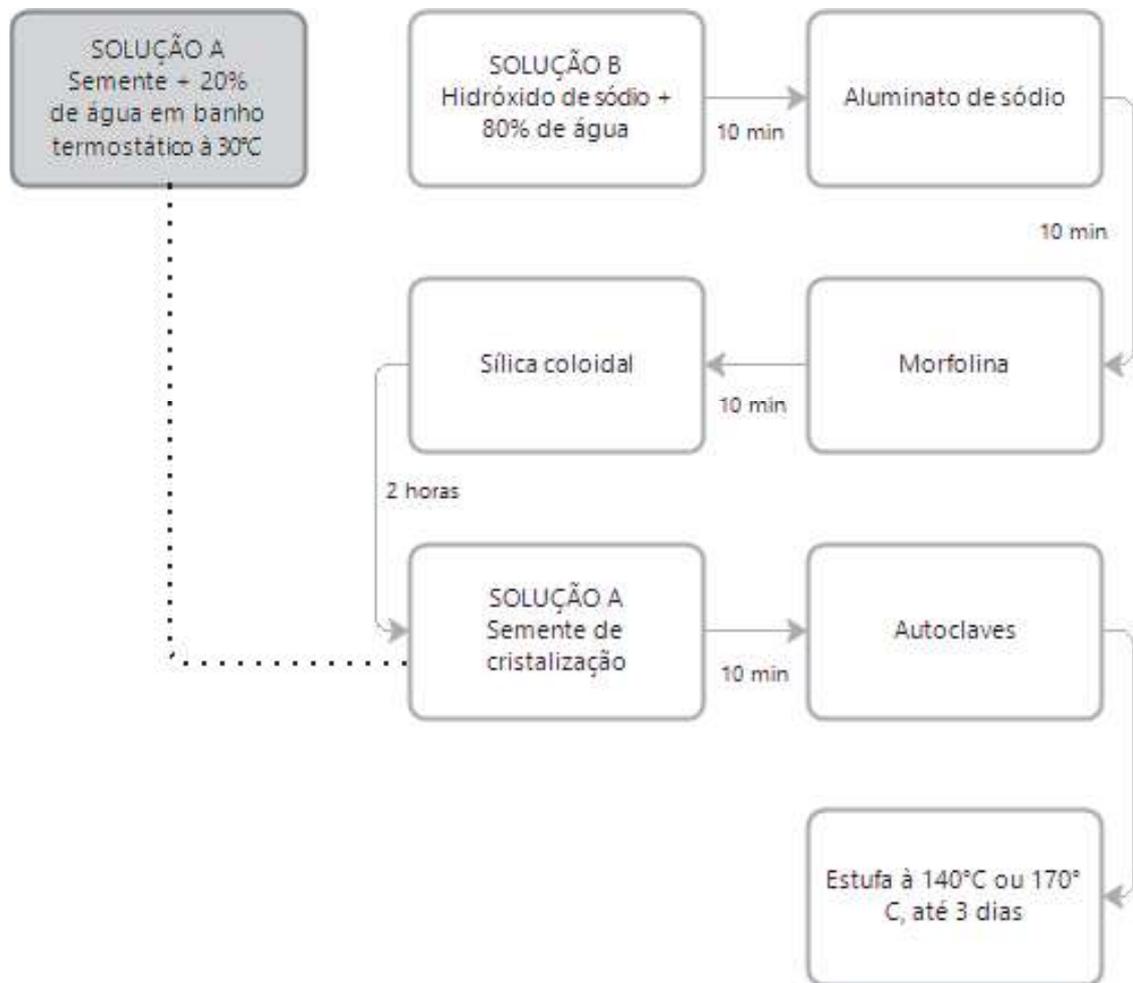
A Chabazita foi sintetizada pelo método hidrotérmico com a morfolina utilizado como direcionador orgânico, hidróxido de sódio, aluminato de sódio, sílica, e 10% em massa de sementes em relação a SiO<sub>2</sub>.

O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos à abaixo:

1. Solução A: solubilizar a semente em 20% H<sub>2</sub>O requerida para a síntese, em banho termostático com T = 30°C, deixando até a sua utilização na síntese;
2. Solução B: em outro becker solubilizar o hidróxido de sódio em 80% H<sub>2</sub>O requerida para a síntese, agitar a solução por 10 minutos;
3. Solução C: adicionar o aluminato de sódio na solução B, agitar a solução durante 10 minutos;
4. Solução D: adicionar a morfolina na solução C, agitar a solução durante 10 minutos;
5. Solução E: adicionar a sílica coloidal na solução D, agitar a solução durante 2 horas;
6. Solução F: adicionar as sementes de cristalização (CHAY) – solução A, na solução E, agitar a solução durante 10 minutos.

O hidrogel foi dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 140°C e a 170° até 3 dias.

**Figura 4** – Fluxograma síntese da estrutura CHA com adição de sementes.



**Fonte:** Autora, 2020.

As condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 4. A temperatura e o tempo de cristalização, também foram utilizadas como variáveis. As razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  foram modificadas.

Tabela 4 - Condições da síntese para as amostras da Chabazita.

Amostra	Semente de cristalização	DIR* M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão OH/SiO <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	t (horas)
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 170°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0350	100	0,8	170°	24 -72
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 140°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0350	100	0,8	140°	24 -72
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0350	100	0,6	140°	4h30-72
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 170°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0350	100	0,6	170°	24 -72
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 140°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0583	60	0,8	140°	24 -72
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 170°t	CHAY <sub>1</sub>	0,0583	60	0,8	170°	24 -72
CHAS <sub>60</sub> B <sub>06</sub> 140°t	CHAY <sub>2</sub>	0,0583	60	0,6	140°	24 -72
CHAS <sub>40</sub> B <sub>06</sub> 140°t	CHAY <sub>2</sub>	0,0875	40	0,6	140°	24 -72
CHAS <sub>40</sub> B <sub>08</sub> 140°t	CHAY <sub>2</sub>	0,0875	40	0,8	140°	24 -72
CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°t	CHAY <sub>2</sub>	0,1250	28	0,6	140°	24 -72
CHAS <sub>28</sub> B <sub>08</sub> 140°t	CHAY <sub>2</sub>	0,1250	28	0,8	140°	24 -72

DIR\* = M = morfolina

t = tempos de cristalização (4h30min, 19, 24, 48 ou 72 horas)

Fonte: Autora, 2020.

#### 4.5 Separação, Lavagem e Secagem dos Produtos

Nos tempos pré-determinados, as autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração e lavado diversas vezes com água destilada (até pH inferior a 8) e seco em estufa a 100°C durante 24 horas.

#### 4.6 Caracterização Físico-Química

##### 4.6.1 Difratométricas de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 3° e 40°, com velocidade de varredura de goniômetro de 2°.min<sup>-1</sup> e passo de 0,02°. As fases cristalinas foram confirmadas de acordo com a *International Zeolite Association* (IZA).

A determinação da cristalinidade relativa dos materiais foi realizada utilizando a Equação 1 (CHESTER e DEROUANE, 2009).

$$CR (\%) = \left( \frac{Área_{amostra}}{\sum Área_{padrão}} \right) \times 100 \quad (1)$$

No qual:

$A_{\text{amostra}}$  = Área dos picos de difração da amostra em análise ( $2\theta$  aproximadamente entre  $19,90^\circ - 21,20^\circ$  e  $29,88^\circ - 31,78^\circ$ );

$A_{\text{padrão}}$  = Área dos picos de difração da amostra com maior área  $2\theta$  aproximadamente entre  $19,90^\circ - 21,20^\circ$  e  $29,88^\circ - 31,78^\circ$ ).

## 5 RESULTADOS

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os estudos das sínteses das sementes de cristalização. Em seguida, serão mostrados os estudos das sínteses da Chabazita - CHA com a adição do direcionador orgânico (morfolina) e com sementes de cristalização. Todos os materiais sólidos obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, principal técnica utilizada para caracterização.

### 5.1 Sínteses das sementes de cristalização

Inicialmente, foi realizada uma síntese com zeólitas faujasita (NaY), hidróxido de potássio (KOH) e água destilada, para a obtenção de semente necessária para a realização do experimento. Posteriormente foi necessária reproduzir a mesma síntese para adquirir mais sementes para a finalização dos experimentos. A Tabela 5 apresenta os dados coletados após as sínteses das amostras da semente CHAY. Nota-se que em ambas sínteses as sementes apresentaram rendimentos em sólidos elevados, indicando que todos os compostos que podiam precipitar como sólidos estão presentes no material final.

**Tabela 5** – Resultados pós-sínteses das amostras das sementes.

Amostra	Massa de sólido obtido (g)	Massa <sub>total</sub> da mistura reacional (g)	<sup>a</sup> Rendimento pós-síntese (%)	Fase Formada
CHAY <sub>1</sub>	12,4572	150,3931	8,28	CHA
CHAY <sub>2</sub>	13,1140	150,3715	8,72	CHA

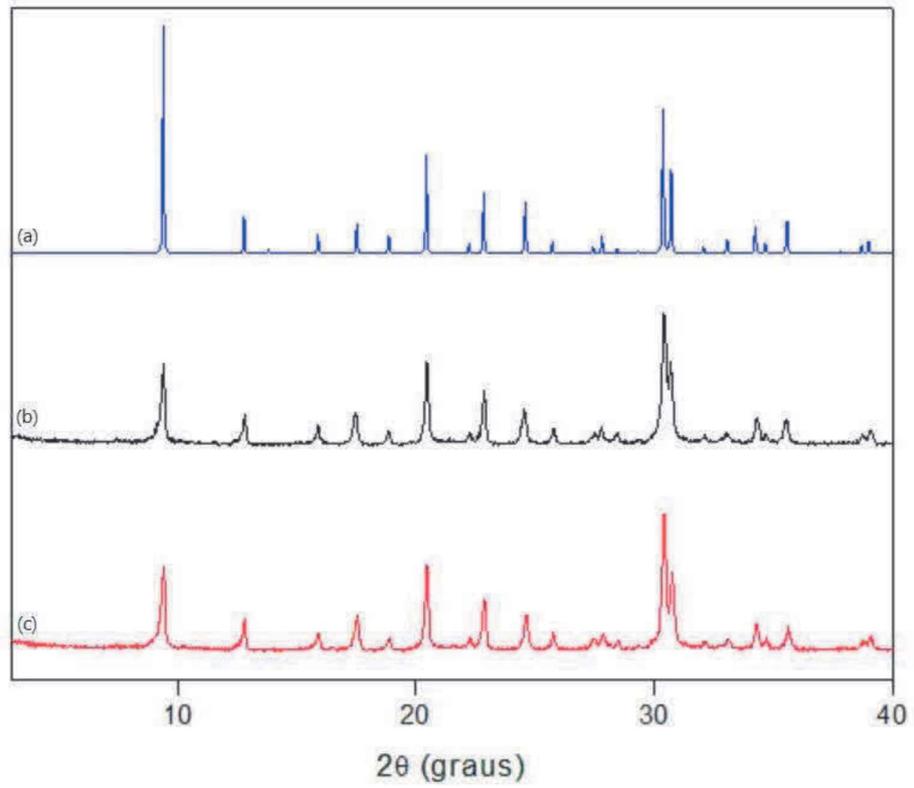
<sup>a</sup> = (massa de sólido obtido / massa total da mistura reacional) x 100.

Fonte: Autora, 2020.

#### 5.1.1 Difratometria de Raios X

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões de Bragg da estrutura CHA foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, apresentados na Figura 5, picos na faixa 1 de 8,26° - 10,16°, faixa 2 de 19,9° - 21,2° e faixa 3 de 29,88° - 31,78°. Verificou-se que as sementes sintetizadas (CHAY<sub>1</sub> e CHAY<sub>2</sub>) em comparação com o padrão da IZA Thomas Gaffney (Figura 5, gráfico a), possuem os principais picos centrados em valores de 2θ, coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura CHA, indicando que ambos métodos de sínteses empregados foram efetivos para a obtenção da zeólita Chabazita.

**Figura 5** - Difratomogramas comparativo entre as sementes de cristalização: (a) Estrutura padrão da IZA da CHA, (b) CHAY<sub>1</sub> e (c) CHAY<sub>2</sub>.



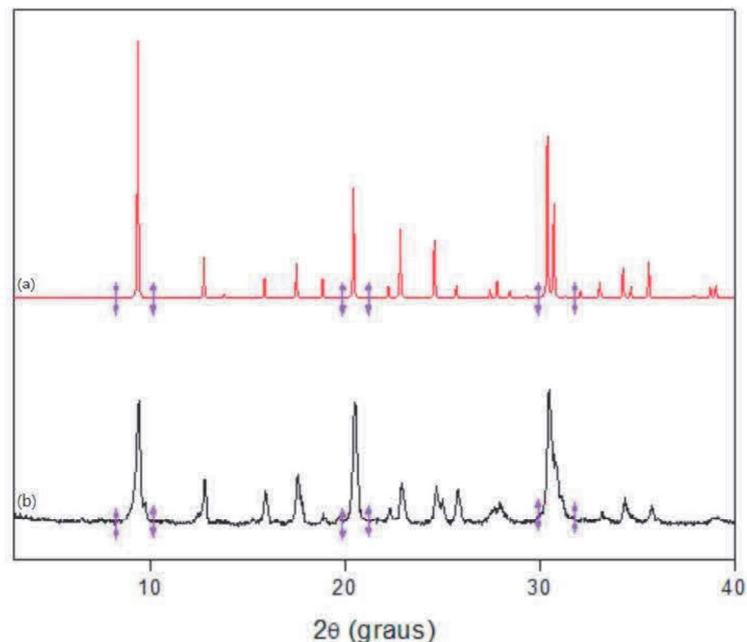
Fonte: Autora, 2020.

## 5.2 Sínteses das estruturas CHA com Adição de Sementes

Para comprovar os efeitos da introdução de sementes de cristalização foram realizados experimentos, onde após a obtenção das sementes (estruturas mostradas na Figura 5), realizou-se diversas sínteses com composições molares diferentes (razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{OH}/\text{SiO}_2$ ), adicionou-se 10% de massa (semente) (em relação à massa de sílica) do material cristalizado anteriormente e modificou-se a temperatura de  $170^\circ\text{C}$  para  $140^\circ\text{C}$ , isto foi realizado com o objetivo de diminuir a velocidade de nucleação do sistema.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados coletados após as sínteses das amostras das estruturas Chabazita sintetizadas com sementes  $\text{CHAY}_1$  e  $\text{CHAY}_2$ , respectivamente. Diante dos resultados expostos nas tabelas, observa-se que a amostra  $\text{CHAS}_{28}\text{B}_{06}140^\circ48\text{h}$ , foi utilizada como padrão e considerada 100% cristalinas. Na Figura 6, temos o comparativo entre a estrutura padrão da IZA de CHA e a amostra mais cristalina, e a delimitação das áreas com maior intensidade na região dos picos selecionados (faixa 1 de  $8,26^\circ - 10,16^\circ$ , faixa 2 de  $19,9^\circ - 21,2^\circ$  e faixa 3 de  $29,88^\circ - 31,78^\circ$ ). Sendo assim, as cristalinidades das demais foram calculadas em relação a amostra padrão.

**Figura 6** - Difratogramas comparativo entre a estrutura padrão da IZA de CHA e a amostra mais cristalina, com a marcação dos picos de maior intensidade: (a) Estrutura padrão da IZA da CHA e (b)  $\text{CHAS}_{28}\text{B}_{06}140^\circ48\text{h}$ .



Fonte: Autora, 2020.

**Tabela 6** - Resultados pós-sínteses Chabazita sintetizadas com morfolina e semente CHAY<sub>1</sub>.

Amostra	Razão OH/Si	<sup>a</sup> Rendimento pós-síntese (%)	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Inicial	<sup>b</sup> Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Final	Fase Formada	Crist. (%)
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 170°24h	0,8	3,15	100	3	Zeólita P	0
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 170°48h	0,8	3,19	100	3	Zeólita P	6
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 170°72h	0,8	3,49	100	3	Zeólita P	40
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 140°24h	0,8	3,01	100	3	Zeólita P	81
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 140°48h	0,8	2,88	100	3	Zeólita P	47
CHAS <sub>100</sub> B <sub>08</sub> 140°72h	0,8	3,07	100	3	Zeólita P	11
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°24h	0,6	2,18	100	2	CHA	93
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°48h	0,6	2,44	100	2	CHA	96
<b>CHAS<sub>100</sub>B<sub>06</sub>140°72h</b>	<b>0,6</b>	<b>2,76</b>	<b>100</b>	<b>3</b>	<b>CHA</b>	<b>96</b>
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 170°24h	0,6	2,55	100	3	CHA	73
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 170°48h	0,6	3,01	100	3	CHA	29
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 170°72h	0,6	5,27	100	5	CHA	33
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°4h30	0,6	2,00	100	2	CHA	93
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°19h	0,6	2,24	100	2	CHA	95
CHAS <sub>100</sub> B <sub>06</sub> 140°24h	0,6	2,01	100	2	CHA	94
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 140°24h	0,8	4,47	60	3	Zeólita P	51
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 140°48h	0,8	4,43	60	3	Zeólita P	13
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 140°72h	0,8	4,03	60	2	Zeólita P	5
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 170°24h	0,8	4,53	60	3	Zeólita P	1
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 170°48h	0,8	4,80	60	3	Zeólita P	4
CHAS <sub>60</sub> B <sub>08</sub> 170°72h	0,8	4,02	60	2	Zeólita P	15

<sup>a</sup> = (massa de sólido obtido / massa total da mistura reacional) x 100;

<sup>b</sup> = (Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicial) x rendimento pós-síntese + Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicial da Semente x 0,1.

Fonte: Autora, 2020.

Foi possível observar na Tabela 6, que nas condições de sínteses utilizadas, as amostras apresentaram como fase final a estrutura CHA e a zeólita P. O rendimento do material se viu afetado por fatores, tais como razão OH/Si, tempo e temperatura de cristalização. Não encontrou-se a presença de fases amorfas no material.

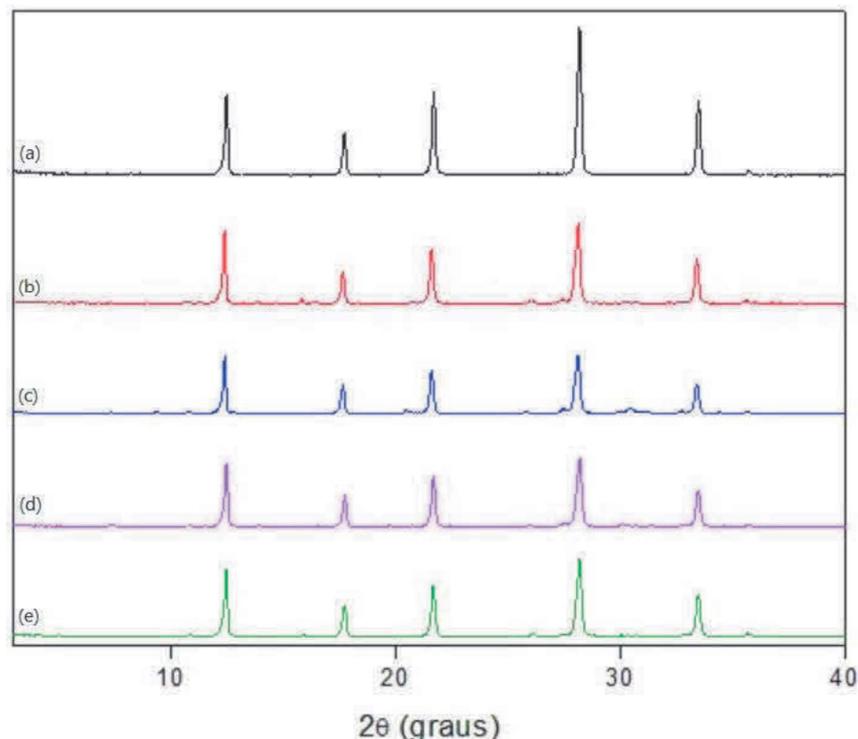
Na Tabela 6, observamos que as amostras que formaram a estrutura CHA, são as que apresentam a maior razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100 e menor basicidade razão OH/SiO<sub>2</sub> = 0,6, apresentando uma boa cristalinidade, e um baixo rendimento. As amostras que foram sintetizadas com a basicidade de razão OH/SiO<sub>2</sub> = 0,8, formaram a estrutura da zeólita P, independente da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essas amostras apresentaram boa cristalinidade quando

calculada nas regiões dos picos selecionados (faixa 1 de 11,52° - 13,34°, faixa 2 de 17,02° - 18,32°, faixa 3 de 20,74° - 22,6°, faixa 4 de 27,18° - 29,02° e faixa 5 de 32,2° - 34,26°).

A zeólita vem de um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio (BRECK, 1984). As suas sínteses ocorrem em temperaturas na faixa de 25°C a 300°C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos, alguns desses fatores que se destacam-se são tempo, temperatura, alcalinidade, método de síntese. (GIANETTO, 2000; BASALDELLA, 1995). Mesmos fatores e componentes que determinam a estrutura da Chabazita, por isso é recorrente encontrar a formação de zeólita na preparação do material.

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões da estrutura da zeólita P foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, na faixa 1 de 11,52° - 13,34°, faixa 2 de 17,02° - 18,32°, faixa 3 de 20,74° - 22,6°, faixa 4 de 27,18° - 29,02° e faixa 5 32,2° - 34,26°, apresentados na Figura 7. Verificou-se que a zeólita P em comparação com o padrão da IZA Thomas Gaffney (Figura 7, gráfico a), possuem os principais picos centrados em valores de  $2\theta$ , coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura da zeólita P.

**Figura 7** – Difratogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina que foram a zeólita P. (a) Estrutura padrão da IZA da zeólita P, (b)  $\text{CHAS}_{100}\text{B}_{08}170^\circ 24\text{h}$ , (c)  $\text{CHAS}_{100}\text{B}_{08}140^\circ 72\text{h}$ , (d)  $\text{CHAS}_{60}\text{B}_{08}140^\circ 72\text{h}$  e (e)  $\text{CHAS}_{60}\text{B}_{08}170^\circ 24\text{h}$ .



Fonte: Autora, 2020.

Na Tabela 7, notamos que as amostras com a menor alcalinidade (razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$ ) apresentam os melhores resultados quando comparadas a maior alcalinidade (razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ ). As amostras de menor alcalinidade apresentam as melhores cristalinidades, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$  é a mais cristalina, porém seu rendimento é relativamente baixo, quando comparamos o seu rendimento com as sínteses com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  e  $60$ . Indicamos que para essas condições a cristalização das amostras se desenvolvem um pouco melhor na região de alcalinidade  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$ .

Verificamos que em ambas as tabelas, os melhores resultados são com as amostras de menor alcalinidade (razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$ ). As amostras sintetizadas com as razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28, 40, 60$  e  $100$ , apresentaram bons resultados na cristalinidade, quando a temperatura é de  $140^\circ\text{C}$ , sendo um fator determinante. As amostras com as razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  e  $60$  são as que apresentam melhores rendimentos. Com a diminuição da temperatura de cristalização ( $140^\circ\text{C}$ ) e a diminuição da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi observado um aumento no rendimento do material.

**Tabela 7** - Resultados pós-sínteses das amostras de Chabazita sintetizadas com morfolina e semente CHAY<sub>2</sub>.

Amostra	Razão OH/Si	<sup>a</sup> Rendimento pós-síntese (%)	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Inicial	<sup>b</sup> Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Final	Fase Formada	Crist. (%)
<b>CHAS<sub>60</sub>B<sub>06</sub>140°24h</b>	<b>0,6</b>	<b>16,29</b>	<b>60</b>	<b>10</b>	<b>CHA</b>	<b>94</b>
CHAS <sub>60</sub> B <sub>06</sub> 140°48h	0,6	14,85	60	9	CHA	92
CHAS <sub>60</sub> B <sub>06</sub> 140°72h	0,6	10,93	60	7	CHA	82
<b>CHAS<sub>40</sub>B<sub>06</sub>140°24h</b>	<b>0,6</b>	<b>16,33</b>	<b>40</b>	<b>7</b>	<b>CHA</b>	<b>98</b>
CHAS <sub>40</sub> B <sub>06</sub> 140°48h	0,6	14,89	40	6	CHA	97
CHAS <sub>40</sub> B <sub>06</sub> 140°72h	0,6	10,96	40	4	CHA	92
CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°24h	0,6	7,59	28	2	CHA	88
<b>CHAS<sub>28</sub>B<sub>06</sub>140°48h</b>	<b>0,6</b>	<b>7,69</b>	<b>28</b>	<b>2</b>	<b>CHA</b>	<b>100</b>
CHAS <sub>28</sub> B <sub>06</sub> 140°72h	0,6	7,27	28	2	CHA	95
CHAS <sub>40</sub> B <sub>08</sub> 140°24h	0,8	5,53	40	2	CHA	49
CHAS <sub>40</sub> B <sub>08</sub> 140°48h	0,8	5,66	40	2	CHA	21
CHAS <sub>40</sub> B <sub>08</sub> 140°72h	0,8	4,53	40	2	CHA	21
CHAS <sub>28</sub> B <sub>08</sub> 140°24h	0,8	7,26	28	2	CHA	36
CHAS <sub>28</sub> B <sub>08</sub> 140°48h	0,8	7,22	28	2	CHA	10
CHAS <sub>28</sub> B <sub>08</sub> 140°72h	0,8	6,58	28	2	CHA	7

<sup>a</sup> = (massa de sólido obtido / massa total da mistura reacional) x 100;;

<sup>b</sup> = (Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicial) x rendimento pós-síntese + Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicial da Semente x 0,1.

Fonte: Autora, 2020.

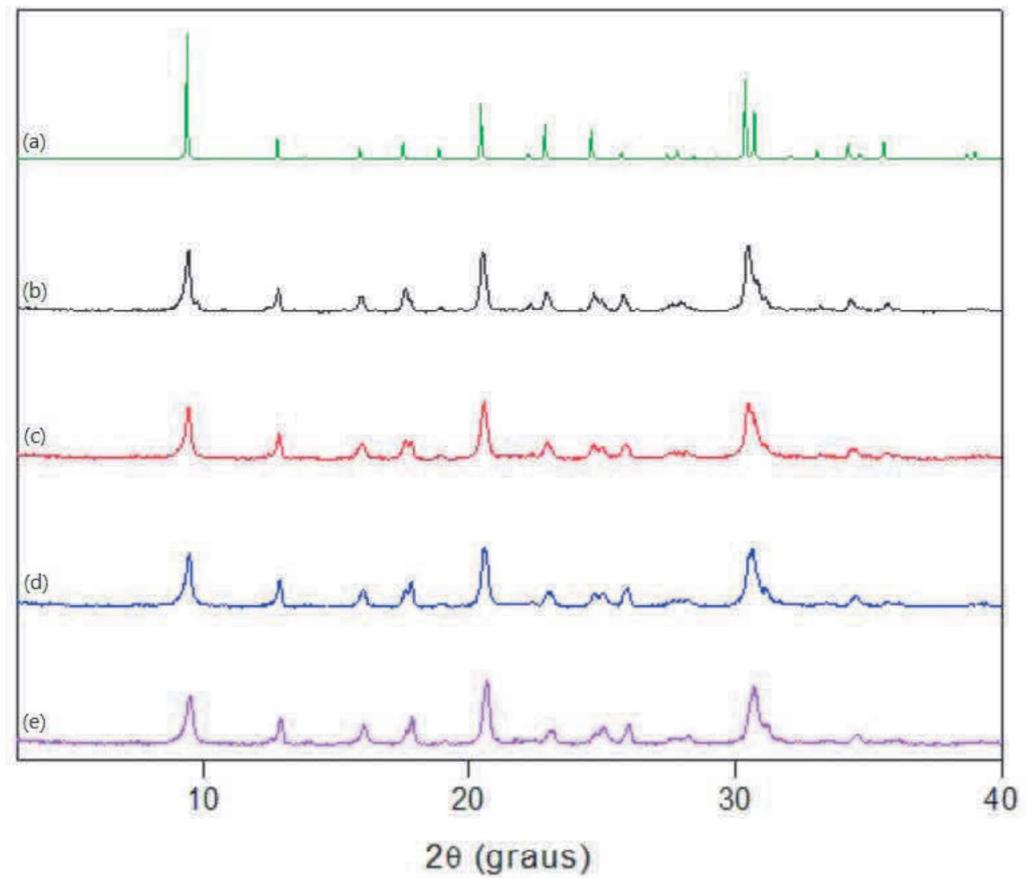
As amostras destacadas nas Tabelas 6 e 7, foram consideradas as mais promissoras (amostras padrões), por apresentarem maiores cristalinidades.

### 5.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Neste tópico foram mostrados os difratogramas das amostras de CHA. Para as amostras com razão OH/SiO<sub>2</sub> = 0,6 serão apresentados, para todas as razões SiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAR = 100, 60, 40 e 28), os difratogramas das amostras que tiveram os melhores resultados de cristalização, conforme as Tabelas 6 e 7 acima. A Figura 8 indica que todas as amostras apresentam reflexões da CHA com cristalinidade, semelhante ao padrão proposto pela IZA, com os picos localizados na faixa 1 de 8,26° - 10,16°, faixa 2 de 19,9° - 21,2° e faixa 3 de 29,88° - 31,78°. Verificou-se que as sínteses sintetizadas em comparação com o padrão da IZA Thomas Gaffney (Figura 8, gráfico a), possuem os principais picos centrados em valores de 2θ, coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura CHA, indicando que as razões de sínteses

empregados foram efetivos para a obtenção da zeólita Chabazita. No Apêndice A encontram-se os difratogramas de cada tipo de síntese com todos os tempos de cristalização.

**Figura 8** – Difratoimetria de raios X das amostras padrões sintetizados com morfolina, sementes e razão  $\text{OH/SiO}_2 = 0,6$ : (a) Estrutura padrão da IZA da CHA, (b)  $\text{CHAS}_{100}\text{B}_{06}140^\circ 72\text{h}$ , (c)  $\text{CHAS}_{60}\text{B}_{06}140^\circ 24\text{h}$ , (d)  $\text{CHAS}_{40}\text{B}_{06}140^\circ 24\text{h}$  e (e)  $\text{CHAS}_{28}\text{B}_{06}140^\circ 48\text{h}$ .



Fonte: Autora, 2020.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo nas sínteses da estrutura do CHA, variando a razão molar ( $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) e temperatura. Através das sínteses realizadas foi possível confirmar que a estrutura CHA é obtida utilizando o método hidrotérmico com morfolina como direcionador e com adição de sementes. A morfolina apresentou-se importante na obtenção da estrutura CHA.

A modificação na relação da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  permitiu melhorar o rendimento das amostras obtidas, com uma combinação dos parâmetros de basicidade e temperatura de cristalização:

- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  baixos e tempos de cristalização menores de 24 horas de sínteses o material obtido se apresentou amorfo;
- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  e com basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,8, a estrutura da Zeólita P é formada, em ambas temperaturas (140°C e 170°C), e apresentaram baixo rendimento e cristalinidade;
- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  a estrutura Chabazita é formada para temperatura a 140°C e basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,6, e possui boa cristalinidade e um rendimento razoável. Com a mesma razão molar e basicidade, mas mudando a para temperatura a 170°C, a estrutura Chabazita aparece com contaminações e apresentando baixa cristalinidade e rendimento;
- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$  e com basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,8, a estrutura da Zeólita P é formada, em ambas temperaturas (140°C e 170°C), e apresentaram baixa cristalinidade e rendimento razoável. Já com a basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,6, a estrutura Chabazita é formada a 140°C, apresentando boa cristalinidade e rendimento;
- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ , apareceu a estrutura Chabazita para basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,6 e temperatura a 140°C, apresentando um ótimo resultados na cristalinidade e no rendimento. Com a basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,8 e temperatura 140°C, a cristalinidade foi baixa assim como o rendimento;
- Para relações da razão  $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ , formou a estrutura Chabazita para basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,6 e temperatura a 140°C, apresentando bons resultados na cristalinidade e no rendimento. Com a basicidade ( $\text{OH}/\text{Si}$ ) = 0,8 e temperatura 140°C, a cristalinidade foi baixa e o rendimento razoável.

Trabalhos adicionais devem de ser realizados para aumentar o rendimento do material obtido.

## REFERÊNCIAS

- AMBROVA, A. V., Synthesis of Ethylene and Propylene on a SAPO-34 Silica–Alumina–Phosphate Catalyst. **Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry**, v.2, n.1, p. 29-37, 2010.
- BASALDELLA, E. I. Síntesis en el sistema Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a baja temperature. In: **2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares**, p. 37-52, São Carlos, São Paulo; 1995.
- BORDIGA, S.; REGLE, L.; COCINA, D.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A.; BJORGEN, M.; LELLERUD, K. P.; “FTIR Adsorption studies of H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH in the isostructural H-SSA-13 and H-SAO-34: Formation of H-Bonded adducts and protonated clusters”, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol.109, n.16, pp.7724- 7732, 2005.
- BRAGA, P. R. S.; **Desenvolvimento de catalisadores para a utilização em química industrial**; 2011. 101 f.; il. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília; 2011.
- BRECK, D.W.; **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, Nova Iorque; 1984.
- CHEMICZNE, Pol-Aura Odczynniki. **Morfolina**. Disponível em: <https://pol-aura.pl/morfolina-99-ekstra-czysta-110-91-8-p-15206.html>. Acesso em: 07 jul. 2020.
- CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AlPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 19 (1), p. 43-50, 1996.
- DOMINGOS, T.B., **Isomerização do meta-xileno sobre catalisador compost de SAPO-11/HZSM-5**. Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, 1999.
- DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; ADEKKANATTU, P. M.; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel- incorporated SAPO-34 molecular sieves. **Fuel Processing Technology**, 83, p. 203– 218, 2003.
- FERRI, P., LI Ch., MILLÁN R., MARTÍNEZ-TRIGUERO J., MOLINER M., BORONAT M., CORMA A., Impact of Zeolite framework composition and flexibility on Methanol to-Olefins selectivity: Confinement or Diffusion?, **ChemPhysChem** 29 June 2020.

GAO, G., WALTER, E. D., WASHTON, N. M., SZANYL J., PEDEN C.H.F. Synthesis and Evaluation of Cu-SAPO-34 Catalysts for Ammonia Selective Catalytic reduction. 1. Aqueous Solution Ion Exchange, **ACS Catalysis**, 3, 9, p. 2083 – 2093, 2013.

GIANETTO, G. P., **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

IZA. DRX CHABAZITE. Disponível em: <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/XRD/Chabazite.jpg>. Acesso em: 07 jul. 2020.

KAHN, Prof. Dr. Henrique. **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**. 2011.

PÁL-BORBÉLY, G., KARGE, H. G., WEITKAMP, J., **Science and Technology**. 2007,5, 67-90.

HOLLER, 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.

HU, H., YING, W., FANG, D. Reaction and deactivation kinetics of methanolto- olefins process based on a special TGA reactor. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.19, n.4, p. 409-416, March 2010.

LEARDINI L., QUARTIERI S., VEZZALINI G., Compressibility of microporous materials with CHA topology: 1. Natural chabazite and SAPO-34, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, issue 3, February p. 219-227, 2010.

LIU, X., WANG T., WANG C., SHI H., ZHANG P., LI X., WANG Z., YAO Z., HU M. A chemical approach for ultrafast synthesis of SAPO-n molecular sieves. **Chemical Engineering Journal** Volume 381, 122759, 2020.

LOK, BRENT M., MESSINA, C. A., PATTON, R. L., GAJEK, R. T., CANNAN, T. R., FLANIGEN, E. M., **United States Patent 4440871**., March, 1984.

LOK; BRENT M., GARSKA; DANIEL C., Conversion of certain hydrocarbons using silicoaluminophosphate catalysts., **United States Patent 4,499,315**. February 12, 1985.

NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI,I. Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Materials, DecaGen Ltd., 1º Edição, **Szeged, Hungary**, 1998.

PRAKASH, A. M; UNNIKRISHNAN, S.; Synthesis of SAPO-34: High silicone incorporation in the presence of morpholine as template, **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, vol. 90n.15, pp.2291-2296, 1994.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **App. Catal. A: General**, v. 398, p. 1-17, 2011.

SILVA, W. J., Melo, D. M. A., Soares, S. F. C., Pimentel, P. M., Rabelo, A. A., Nascimento, R. M. Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. **Matéria**, vol.12, n.1, p.65-71, 2007.

SIMÕES, A. N., Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, PB, v. 6, p. 35-38, jun. 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª edição, Bookman: São Paulo, p. 836, 2002.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. 10. ed. São Paulo: LTC, 2002.

TEXEIRA, V., G.; COUTINHO, F., M., B.; GOMES, A., S.; **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**; Química Nova; v. 24; p. 808-818; 2001.

VISTAD, O. B., AKPORIAYE, D. E., LILLERUD, K. P. Identification of a Key Precursor Phase for Synthesis of SAPO-34 and Kinetics of Formation Investigated by in Situ X-ray Diffraction. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, n.50, p. 12437-12447, 2001.

WANG A., CHEN Y., WALTER E. D., WASHTON, N.M., MEI D., VARGA T., WANG Y., SZANYI J., WANG Y., PEDEN C.H., GAO F. **Nature Communications** 10, 1137, 2019.

WEI, Y.; HE, Y.; ZHANG, D.; XU, L.; MENG, S.; LIU, Z.; SU, B.L. Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, 90, p.188-197, 2006.

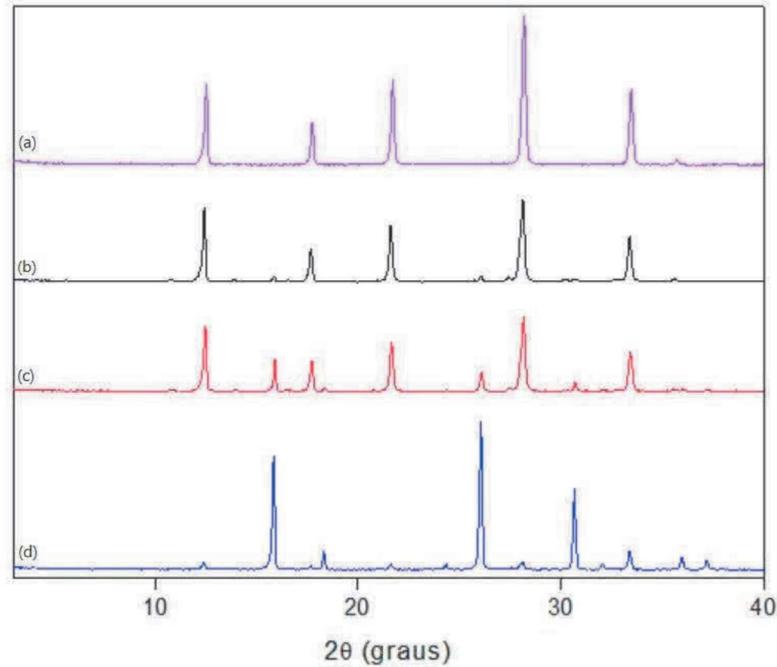
WEILI DAI, W., SUN, X., TANG, B., WU, G., LI, L., GUAN, N., HUNGER, M. Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13, **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 10-20, 2014.

WULLEN L.V., SCHIFFMANN, J.K., ZHONGQINQ L., KIRCHHAIN H., DUVEL A., HEITJANS P., Development and application of novel NMR methodologies for the in situ characterization of crystallization processes of metastable crystalline materials. **Crystalline Materials**, 232 Issue 1-3., 2016

ZHONG, S., SONG S., WANG B., BU N., DING X., ZHOU R., JIN W., Fast preparation of ERII-structure ALPO-17 AND SAPO-7 in the presences of isomorphous and heterogeneous seeds. **Microporous and Mesoporous Materials** 263 11-20. 2018.

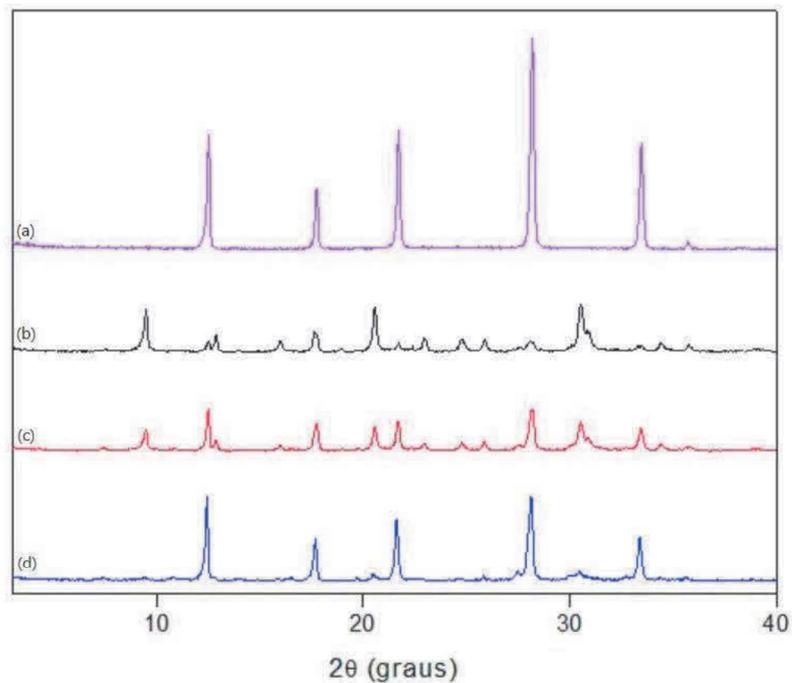
## APÊNDICE A - Difratogramas de raios X das amostras Chabazita CHA com morfolina e sementes de cristalização.

**Figura A1** - Difratogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $170^\circ\text{C}$ .



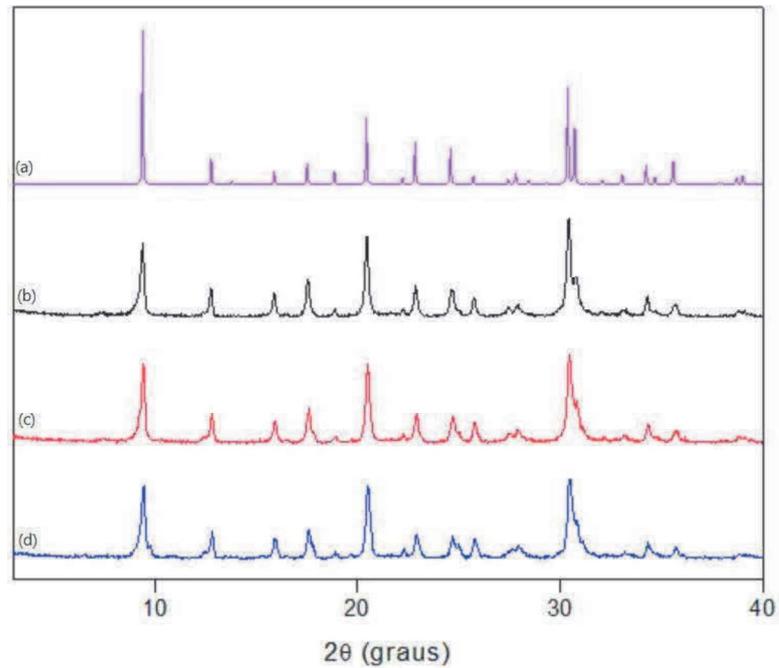
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A2** - Difratogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



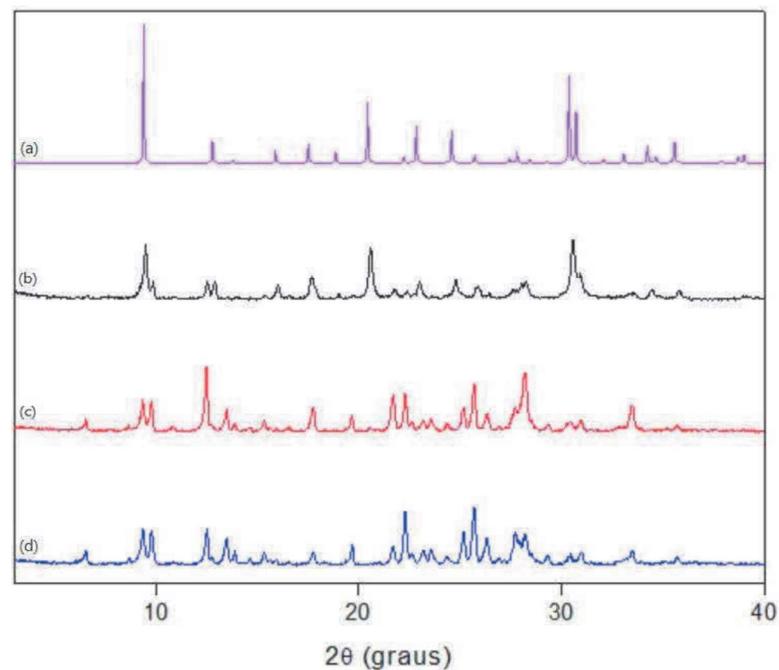
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A3** - Difratogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



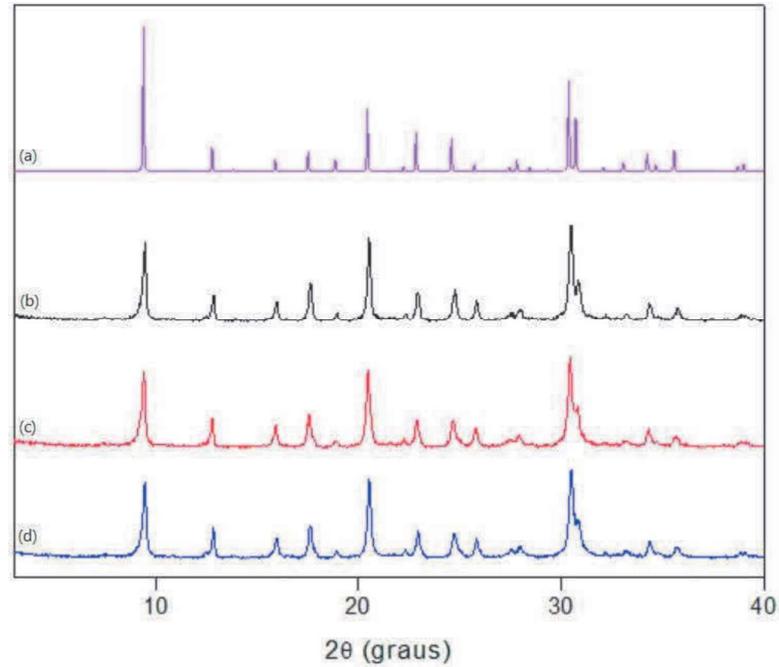
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A4** - Difratogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $170^\circ\text{C}$ .



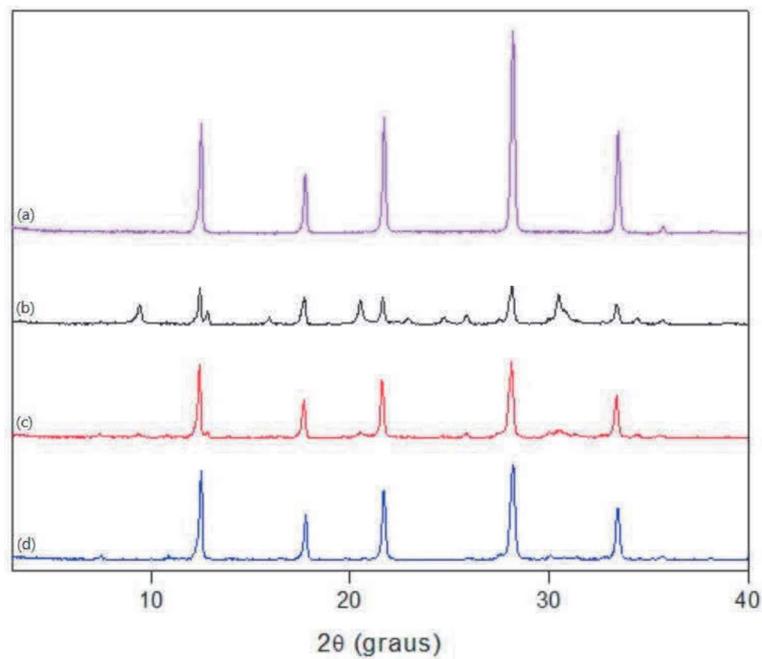
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A5** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 4h30min, (c) 19 e (d) 24 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



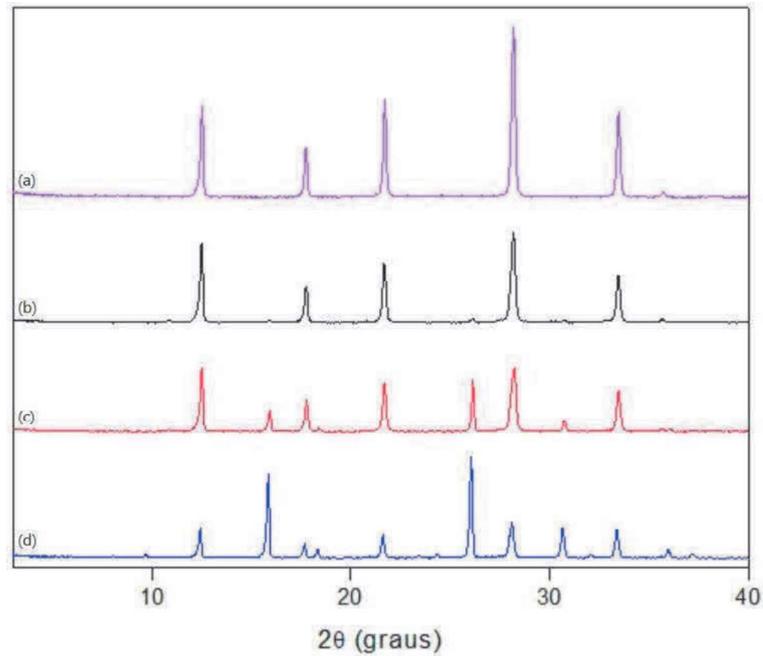
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A6** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



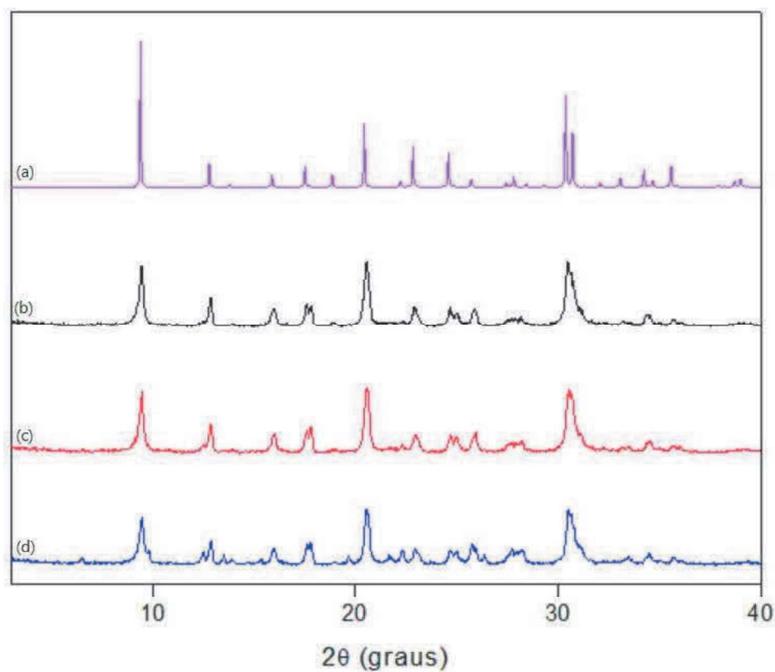
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A7** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da zeólita P (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_1$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $170^\circ\text{C}$ .



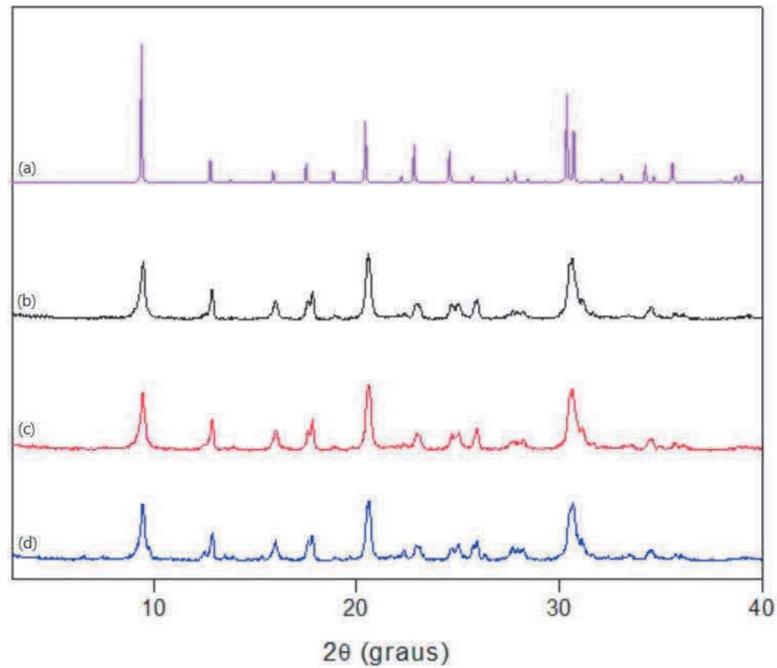
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A8** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_2$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



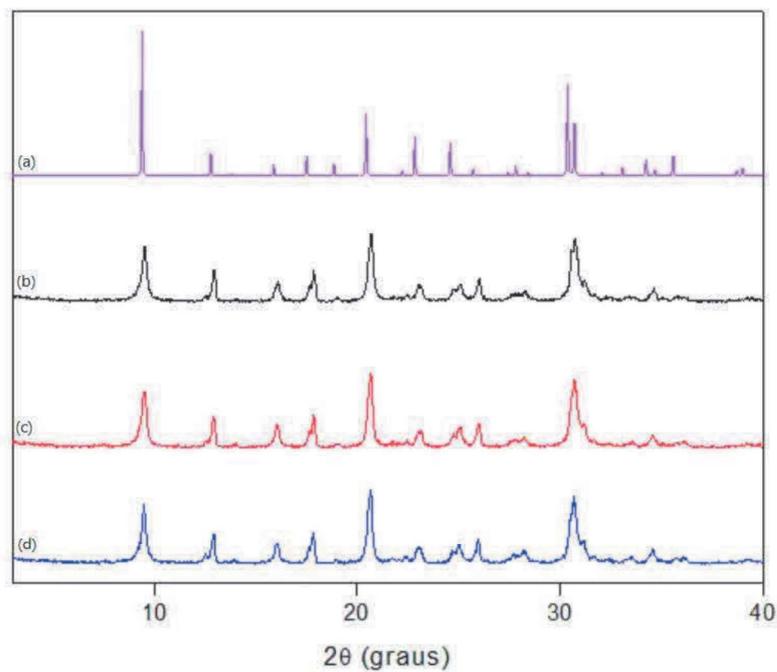
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A9** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_2$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



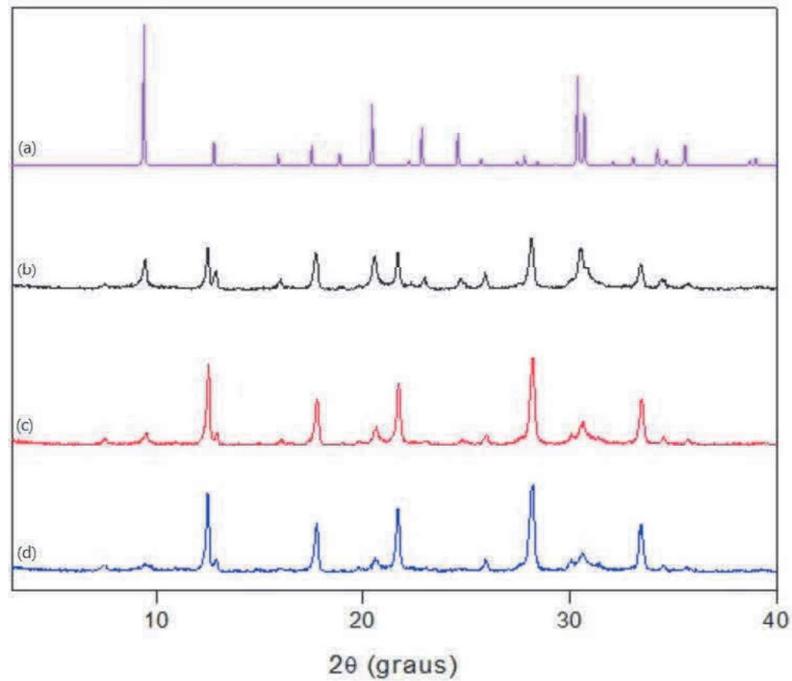
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A10** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$  e semente  $\text{CHAY}_2$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



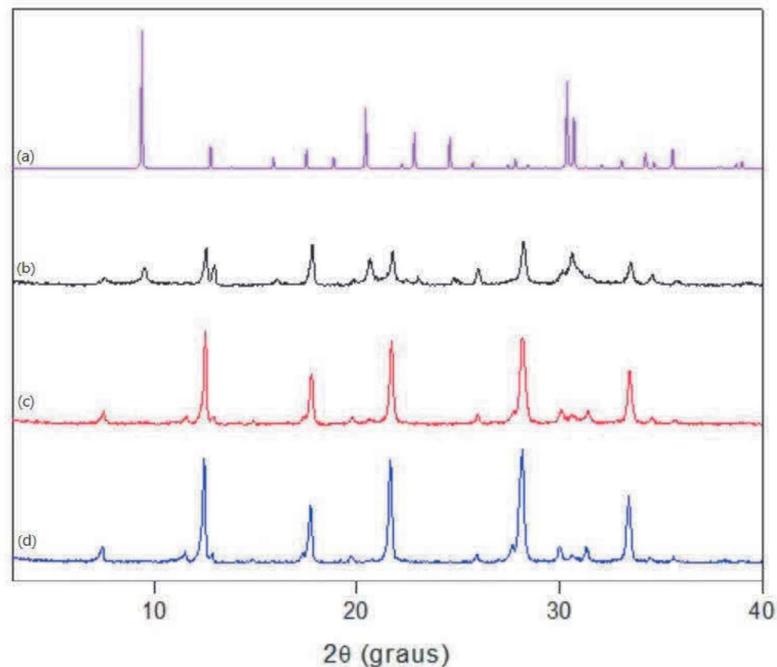
Fonte: Autora, 2020.

**Figura A11** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_2$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autora, 2020.

**Figura A12** - Difratomogramas comparativo com a estrutura padrão da IZA da CHA (a) com as amostras de CHA sintetizadas com morfolina, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ ,  $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$  e semente  $\text{CHAY}_2$  nos tempos de cristalizações de (b) 24, (c) 48 e (d) 72 horas em temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autora, 2020.

**ÍNDICE DE ASSUNTO**

- Basicidade, 11, 19, 32
- Caracterização Físico-Química, 23
- Chabazita, 10, 14, 21, 25, 27, 32
- Conclusões, 32
- Difração de Raio X (DRX), 17, 23, 25, 30
- Direcionador orgânico, 11, 14
- Faujasita (FAU), 10, 14, 19, 21, 25
- Figuras, 3
- Introdução, 10
- IUPAC, 12
- Lavagem, 23
- Método Hidrotérmico, 15, 21, 32
- Metodologia, 19
- Molécula Orgânica, 16
- Morfolina, 16
- Nomenclatura das amostras, 19
- Objetivos, 11
- Peneiras Moleculares, 12, 13
- Razão Molar, 11, 32
- Reagentes Utilizados, 19
- Referências, 34
- Resultados, 25
- Resumo, 2
- Revisão Bibliográfica, 12
- SAPO-34, 10, 13 - 15
- Secagem, 23
- Sementes, 10, 19 - 22, 25 - 27, 32
- Separação, 23
- Sínteses, 20, 21, 25, 27
- Tabelas, 5
- Técnica de Caracterização, 17
- Temperatura, 11, 15, 19, 32
- Zeólita P, 28, 32
- Zeólitas, 10

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO, TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

**1 Identificação do material bibliográfico**

<input type="checkbox"/>	Dissertação + Produto Educacional
<input type="checkbox"/>	Dissertação
<input type="checkbox"/>	Tese
<input checked="" type="checkbox"/>	Trabalho de Conclusão de Curso
<input type="checkbox"/>	Especializações
<input type="checkbox"/>	Memorial Acadêmico

**2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico**

Autor:	Nina Buonacchi Sacramento		
Lattes	<a href="http://lattes.cnpq.br/10945765108716850">http://lattes.cnpq.br/10945765108716850</a>		
Lattes Atualizado:	<input type="checkbox"/> Sim	<input checked="" type="checkbox"/> Não	
Orientador(a):	Prof.º Dr.º Maritza Menezes Urbina		
Coorientador(a):			

**Membros da Banca:**

1º Membro	Prof.º Dr.º Soraya Lixa Alencar
2º Membro	Prof.º Dr.º Albanise Almeida da Silva
3º Membro	
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	05/10/2020
Titulação: Doutor / Mestre em:	

**Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:**

Otimização da obtenção da estrutura do silicocaluminafosfato SAPO-34, utilizando estas alternativas de sínteses.



Palavras-chave no idioma original:

Síntese, Chabazita, Morfolina, Sementes, Razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

Synthesis, Chabazite, morpholine, Seeds, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios.

Programa de Defesa:

Área de conhecimento - CNPq:

3 Agência de Fomento:

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação  Total  Parcial

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.

**5 Endereço do Autor para contato:**

Logradouro:	Rua Manoel Ribeiro da Rocha		
Nº: 87	Compl.: apto 501	CEP:	57035-395
Cidade: Maceió	Estado:	Alagoas	
Tel.(s):	(82) 99911-0336		
E-mail:	nina.sarmento@ctac.ufal.br		
Data:	09/11/2020		
Nina Bernacchi Sarmento			

Assinatura do Autor



# RIUFAL

Repositório Institucional da Ufal