



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



BRENO CARLOS DA SILVA MONTEIRO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 POR ROTAS ECONÔMICAS EMPREGANDO
SEMENTES E DIFERENTES AGENTES DIRECIONADORES DE
ESTRUTURA**

Maceió, AL

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



BRENO CARLOS DA SILVA MONTEIRO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 POR ROTAS ECONÔMICAS EMPREGANDO
SEMENTES E DIFERENTES AGENTES DIRECIONADORES DE
ESTRUTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Alagoas como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, sob orientação do
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva e
co-orientação da Mestra Julyane da
Rocha Santos.

Maceió, AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M775s Monteiro, Breno Carlos da Silva.

Síntese da zeólita SSZ-13 por rotas econômicas empregando sementes e diferentes agentes direcionadores de estrutura / Breno Carlos da Silva Monteiro. – 2020.

45 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.

Coorientadora: Julyane da Rocha Santos.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 40-45.

1. Zeólita SSZ-13 – Síntese. 2. Sementes – Cristalização. 3. Hexametenotetramina (HTMA). 4. Cloretos. I. Título.

CDU: 549.67: 66.065.5

Dedico este trabalho
as minhas avós Alcinda (Mamãecinda) e Sebastiana (Voinha),
por sempre terem apoiado seus filhos e netos nos desafios da vida.
in memoriam.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a **DEUS**, pelo dom da vida e por me conceder o empenho, a força e a garra de vencer os desafios da vida. Por me permitir entender parte de obra sua obra através da ciência e da fé. Que a graça do Senhor guie sempre a minha mente.

Aos meus pais, Benedito e Yolanda, por terem dedicado suas vidas a mim e a meu irmão. Por todo amor, carinho e educação que nos deram. O que hoje sou, devo a vocês. Amo vocês.

Ao meu irmão Bruno, por todo carinho e amizade que tivemos desde a nossa infância. Sei que a vida teria sido mais amargar sem sua companhia. Amo você.

À minha noiva Mailde, amor da minha vida, por todo companheirismo e apoio durante esses mais de 10 anos juntos. Por ser a amiga que sempre pude contar, por me animar e incentivar nos momentos mais obscuros de minha graduação. Sem dúvida você foi o gás ideal extra que me animou para chegar até aqui. Te Amo e Sempre Te Amarei. **B&M♥**

Aos meus primos Victor e Everton Bruno, que durante nossa infância e pré-adolescência animavam minhas férias e de meu irmão. Foram eles que me ensinaram a pegar “busão” em Maceió, que durante a graduação foi muito útil. Amo vocês.

À Usina Caeté, por me conceder oportunidade de realizar meu estágio em sua unidade Matriz, realizando um sonho que tinha desde minha infância. Obrigado.

À Escola Conceição Lyra, agradeço por todos os ensinamentos não só didáticos, mas também de vida. Se hoje sou o aluno que sou, devo muito a vocês. Os 12 anos que passei nessa instituição, vou guardar para sempre no fundo do meu coração. E agradeço também a Professora Cristiane Laranjeira, por ter sido a minha primeira professora de química e física, e por ter despertado em mim o amor a essas áreas. Obrigado.

Agradeço também a Prefeitura de Municipal de São Miguel dos Campos por oferecer transporte a Maceió para os estudantes técnicos e universitários desde os anos 80. Esse apoio permitiu que meus pais tivessem uma qualificação e permitiu que hoje eu pudesse estar aqui.

Aos meus eternos companheiros de escola, Pedro, Saulo e Marcelo, por todo companheirismo, resenhas e vivências que tivemos durante o ensino fundamental. Sempre lembrarei de vocês, não importa o quão distantes fisicamente estivermos. BETAS FOREVER - B.Δ.Ξ

A meu amigo Aleff Kennety, por todas as dificuldades que passamos durante o ensino médio e nos primeiros anos na UFAL. A sua história de vida é para mim um motivo de inspiração. Que Deus abençoe a sua vida e de Dona Helena, sua mãe. Anauê!

Aos meus amigos e companheiros do curso de física, Rodrigo e Henrique. Sem dúvidas o empenho e dedicação que vocês demonstravam me inspiraram a ser um aluno melhor. Obrigado principalmente pela ajuda em cálculo 1. “Tamo junto”.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Pedro e Ivo, por toda a ajuda, conselhos e resenhas que tivemos durante nossa convivência. Vocês tornaram a graduação e o laboratório um ambiente mais feliz.

Aos meus amigos de graduação Danilo e Rodrigo, por toda ajuda, apoio e força durante essa trajetória. Vocês demonstraram um carinho enorme por mim e sempre serei grato por isso. Que Nossa Senhora abençoe-os.

Agradeço também a meu orientador Prof. Osimar e a minha co-orientadora Julyane, por todos os ensinamentos e companheirismo na minha trajetória no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat).

Por último, quero agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da minha bolsa de pesquisa; ao programa PIBITI (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação), a Universidade Federal de Alagoas e ao LSCat. Muito Obrigado

Esse não é o fim.

Nem é mesmo o começo do fim.

Porém, é talvez o fim do começo.

Winston Churchill

“Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto aguenta apanhar e continuar. O quanto pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha.”

Rocky Balboa

RESUMO

Nesse trabalho foi avaliado a síntese da zeólita SSZ-13 com uso combinado de sementes de cristalização e os agentes direcionadores de estrutura (SDA) alternativos hexametenotetramina (HTMA), cloreto de 1-(cis-3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano (CTA) e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (CEDO). Os resultados mostram que não há formação da SSZ-13 para síntese isenta de direcionador mesmo com a presença de sementes de cristalização, para as condições estudadas houve formação da zeólita P. Dentre os direcionadores selecionados, para o hexametenotetramina, por apresentar menor custo, foram avaliadas diferentes rotas de sínteses. Para os experimentos realizados sem a adição de sementes e com HTMA os resultados indicaram a formação da zeólita P em todos os tempos de cristalização estudados. Contudo, o emprego de sementes combinado com o HTMA foi efetivo para a estrutura zeolítica desejada até 24 horas de cristalização, após esse tempo as análises indicaram a formação da fase SSZ-13 simultaneamente com a zeólita P. Para os direcionadores CEDO e CTA, foram realizadas somente sínteses combinadas com o uso de sementes de cristalização. Os resultados utilizando CEDO indicaram a formação da SSZ-13 até 12 horas de cristalização, após esse período houve a formação simultânea da zeólita P. Com o direcionador CTA houve formação da SSZ-13 em 8 horas de cristalização, porém a partir de 12 horas nota-se uma amorfização da amostra.

Palavras-chave: SSZ-13. Sementes. Hexametenotetramina. Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano. Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano.

ABSTRACT

In this work, the analysis of zeolite SSZ-13 was evaluated with the combined use of crystallization seeds and with alternatives structure directing agents (SDA) hexamethylenetetramine (HTMA), 1- (cis-3-chloroallyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride (CTA) and the 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane chloride (CEDO). The results show that there is no formation of SSZ-13 for directing agent free synthesis even with the presence of crystallization seeds, for the conditions studied there was formation of the zeolite P. Among the selected directing agent, for hexamethylenetetramine, due to its lower cost, different synthesis routes were evaluated. For the experiments carried out without the addition of seeds and with HTMA the results indicated the formation of zeolite P in all studied crystallization times. However, the use of seeds combined with HTMA was effective for the desired zeolitic structure 24 hours of crystallization, after that time, the analyzes indicated the formation of the SSZ-13 phase simultaneously with the zeolite P. For the CEDO and CTA directing agents, only syntheses combined with the use of crystallization seeds were performed. The results using CEDO indicated the formation of SSZ-13 up to 12 hours of crystallization, after that there was the simultaneous formation of zeolite P. With the directing agent CTA, SSZ-13 was formed in 8 hours of crystallization, however from 12 hours, the sample is amorphized.

Keywords: SSZ-13. Seeds. Hexamethylenetetramine. 1- (cis-3-chloroallyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride. 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane chloride

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Catalisadores Heterogêneos	16
3.2 Definição	16
3.3 Propriedades das Zeólitas	17
3.3.1 Acidez.....	17
3.3.2 Estabilidade térmica	17
3.3.3 Seletividade	18
3.3.4 Troca iônica.....	19
3.4 Zeólitas Sintéticas	19
3.4.1 Síntese hidrotérmica.....	19
3.4.2 Síntese de zeólitas com direcionador orgânico	19
3.4.3 Síntese de zeólitas com sementes	20
3.4.5 Principais parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas	20
3.4.6 Zeólita chabazita	21
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 Reagentes Utilizados.....	23
4.2 Síntese da Semente da Zeólita Chabazita	23
4.3 Nomenclatura das Amostras	24
4.4 Síntese da Zeólita SSZ-13	25
4.4.1 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização na ausência de agente direcionador de estrutura.....	25
4.4.2 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização e diferentes agentes direcionadores de estrutura.....	26
4.4.3 Síntese da SSZ-13 utilizando HTMA na ausência de semente de cristalização.....	27
4.5 Separação, Lavagem e Secagem dos Produtos	28
4.6 Calcinação das Amostras.....	28

4.7 Troca iônica.....	28
4.8 Caracterizações físico-químicas.....	28
4.8.1 Difratometria de raios X (DRX)	28
4.8.2 Adsorção de nitrogênio – Método BET	29
4.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Síntese da Semente da Zeólita Chabazita	30
5.2 Síntese da SSZ-13 utilizando sementes de cristalização na ausência de agente direcionador de estrutura.....	32
5.3 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização e diferentes agentes direcionadores de estrutura.....	33
5.4 Síntese da SSZ-13 utilizando HTMA na ausência de semente de cristalização	36
6 CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Materiais minerais constituídos de silicato e alumínio conhecidos como zeólitas, são caracterizados por uma estrutura de tetraedros de alumina (AlO_4) e sílica (SiO_4) que ocorrem em diversos tipos de estrutura, cristalinidade e acidez. Sua atuação é determinada por variáveis como sua acidez e estrutura. (GALADIMA; MURAZA, 2015)

Nos últimos dois séculos, aproximadamente quarenta e seis zeólitas de obtenção natural foram detectadas, sendo analcime, chabazita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita e estilbita encontradas com mais frequência. Em relação as formas sintéticas, são conhecidas cerca de duzentas. (SANTOS, 2018).

A zeólita chabazita de estrutura CHA, que pode ser obtida de maneira natural ou por síntese, desperta um grande interesse industrial por produzir catalisadores altamente seletivo para conversão de metanol em olefinas leves (YUEN et al., 2005). A quantidade de átomos de alumínio na rede cristalina é o que determina a acidez de uma zeólita. Sendo assim, o grande desafio para aplicação de materiais com estrutura CHA é a sua obtenção com baixa quantidade de sítios ácidos, que seriam catalisadores resistentes a desativação por deposição de coque (WEILI DAI, et al., 2014).

Nas primeiras sínteses da zeólita CHA, o preparo do gel empregava compostos inorgânicos dando origem a razões Si/Al inferior a 3 (BARRER, 1991). A produção da primeira zeólita CHA com razão Si/Al elevada, aproximadamente 12, foi alcançada pelo uso da molécula orgânica de N,N,N-trimetil-1-adamantamônio (TMAOH). Essa forma da CHA com alta razão de Si/Al foi denominada como SSZ-13 (ZONES, 1985).

Entretanto, o direcionador orgânico utilizado na síntese da SSZ-13 é de custo elevado, o que torna inviável a produção em larga escala. Por conta disso, diversos trabalhos estão avaliando diferentes alternativas para a síntese da SSZ-13, tendo como notoriedade a utilização da zeólita Y como fonte de Alumínio e Silício, combinado com o TEOH como direcionador orgânico (MARTIN et al., 2015) e o uso de cloreto de colina agregado a fontes inorgânicas de Si e Al costumeiramente utilizadas (XU et al., 2015). Todas essas rotas citadas,

possuem uma imperfeição crítica, que se resume nos longos períodos de cristalização, que variam de 3 a 5 dias.

Portanto, neste trabalho é proposto a síntese da zeólita SSZ-13 com uso combinado de sementes de cristalização e direcionadores alternativos, tais como: hexametilenotetramina (HTMA), cloreto de 1-(cis-3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano (CTA) e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (CEDO). O emprego de sementes tem como objetivo acelerar o processo de cristalização, dessa forma poderá se obter a zeólita SSZ-13 com tempos mais curtos, tornando estas rotas alternativas muito mais econômicas e com grande potencial de aplicação industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar a zeólita SSZ-13 a partir de géis inorgânicos com adição de sementes de cristalização da Zeólita Chabazita, com baixas concentrações dos direcionadores orgânicos hexametenotetramina, cloreto de 1-(cis-3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano e cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano, avaliando a rota mais econômica dentre eles.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos principais parâmetros de síntese:
 - Teor de sementes;
 - Tipo de direcionador orgânico e sua concentração;
 - Temperatura e tempo de cristalização;
 - Composição das amostras sintetizadas com destaque para a razão Si/Al (SAR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catalisadores Heterogêneos

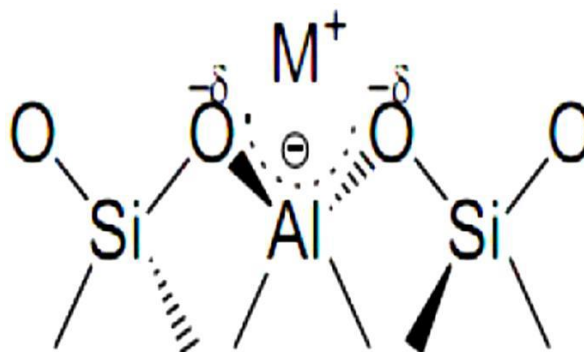
Os catalisadores heterogêneos possuem algumas propriedades que controlam sua atividade catalítica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989) como:

- Seletividade – Medida que mostra a eficácia do catalisador em encaminhar a reação para o produto desejado;
- Atividade – Medida que mostra a quantidade de moléculas na unidade de tempo por massa, ou por volume ou por área superficial ou por centro ativo;
- Estabilidade – Consiste na resistência a variações de suas propriedades principais, tais como estrutura, centros ativos, poros e superfície e acidez;
- Regenerabilidade – Consiste na capacidade de recuperar parcialmente ou totalmente a capacidade da atividade catalítica inicial;
- Propriedades Mecânicas e Térmicas – Essas propriedades são importantes para se determinar as condições de temperatura da reação e também a resistência do catalisador a atrito, cisalhamento e compressão para uso em reatores de leito fixo, por exemplo.

3.2 Definição

Zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos micro porosos, formadas por tetraedros conectados constituídos por unidades de construção de AlO_4 e SiO_4 ligados através de pontes de oxigênio, onde o silício pode ser substituído por outros átomos (fig. 1). Isto significa que estas são construídas a partir de unidades TO_4 , onde T podem ser elementos como Fe, Ge, Ti, B, Ga, dentre outros (ROTH; CEJKA, 2011). Até o momento, mais de duzentas estruturas de zeólitas são reconhecidas com diferentes formas, tamanhos e conectividade entre seus canais geralmente com anéis de 8 a 30 membros. (ČEJKA et al., 2012).

Figura 1 - Arranjo estrutural básico de zeólita



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006.

3.3 Propriedades das Zeólitas

3.3.1 Acidez

A superfície ácida é uma propriedade importante para aplicação das zeólitas em catálise, o SAR determina a quantidade de sítios ácidos, pois quanto menor o SAR maior a quantidade de alumínio presente na rede cristalina e maior presença de cátions de compensação. Esse tipo de ácido de Brønsted possibilita que a zeólita atinja uma acidez semelhante à do ácido sulfúrico e com uma grande vantagem, que elas podem ser manipuladas de forma segura. Essa acidez é obtida através da troca iônica entre a zeólita e um sal de amônio, seguido de um tratamento térmico para decompor o íon de amônio sem alterar a rede cristalina da zeólita. Quando as zeólitas são submetidas a tratamentos térmicos severos ($\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), os sítios de Brønsted sofrem processo de desidroxilação, dando origem a sítios ácidos de Lewis (WEITKAMP, 2000).

3.3.2 Estabilidade térmica

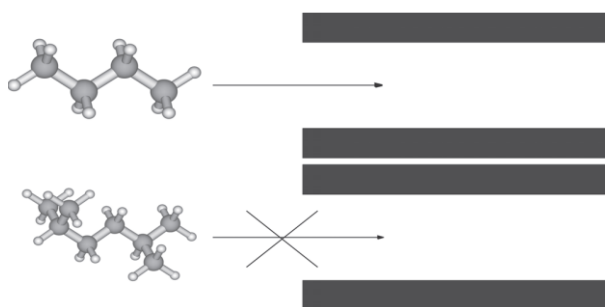
As condições severas que as zeólitas são submetidas em processos como o craqueamento catalítico, exigem resistência a temperaturas elevadas. Essa estabilidade varia de acordo com a composição química, sendo que quanto maior o teor de silício na estrutura, ou seja, o SAR, maior será a capacidade de resistir a altas temperaturas. As zeólitas com baixo teor de silício possuem temperatura de decomposição em torno de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto alguns materiais de alta sílica apresentam estabilidade em temperaturas de até $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PAYRA; DUTTA, 2003).

3.3.3 Seletividade

A natureza microporosa das zeólitas (< 2nm de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros, (Figura 2).

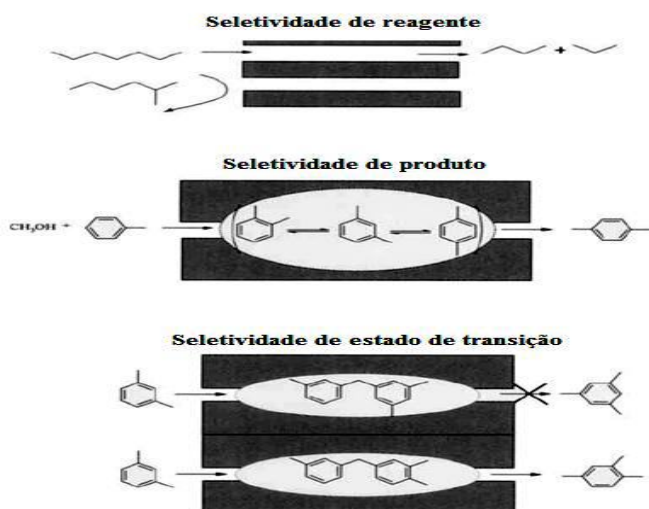
Esse princípio é utilizado para separar misturas contendo hidrocarbonetos lineares e ramificados, como por exemplo a separação da gasolina (STÖCKER, 2005). A seletividade de forma pode ocorrer devido à limitação do acesso de alguns tipos de reagentes ao interior dos poros (seletividade de reagente), à limitação da difusão de produtos para o exterior da rede cristalina (seletividade de produto) e a restrições de determinados estados de transição (seletividade de estado de transição), conforme o esquema na (Figura 3) (LERCHER; JENTYS, 2002).

Figura 2 - Princípio básico de uma peneira molecular



Fonte: BRAGA; MORGON, 2007

Figura 3 - Seletividade de forma



Fonte: LERCHER e JENTYS, 2002.

3.3.4 Troca iônica

A presença dos átomos de alumínio na estrutura da zeólita ocasiona a presença de carga negativa e a necessidade de cátion de compensação, que é localizado no interior dos poros. Com isso esses íons podem ser trocados por outros em uma determinada condição que acarretará uma estrutura mais estável, quanto menor o teor de Si/Al melhores as condições para troca (BRAGA; MORGON, 2007).

Esse processo é usualmente realizado utilizando uma solução aquosa com o cátion de interesse, que normalmente são íons de amônio, sob condições favoráveis para transferência de massa com temperaturas elevadas, cerca de 80-90 °C juntamente com agitação (WEITKAMP, 2000).

3.4 Zéolitas Sintéticas

3.4.1 Síntese hidrotérmica

A síntese de materiais zeolíticos é realizada na maioria dos casos pelo método hidrotérmico, que promove o aquecimento da mistura reacional aquosa em um sistema fechado a pressão autógena. O método consiste em aumentar a interação e a velocidade da reação entre os íons complexos, que dificilmente ocorreria à temperatura ambiente (CUDY; COX, 2003). A síntese consiste na adição de uma fonte de alumínio e de silício em uma solução aquosa altamente alcalina, essa solução é inserida em um reator e aquecida a temperatura superiores a 100°C. Depois de alcançar a temperatura de síntese, passa-se por um período de indução para formação dos núcleos dos cristais e de uma forma gradual o material amorfo vai sendo substituído pelo material cristalino que é recuperado pelos processos de lavagem, filtragem e secagem (QUINTELA, 2011).

3.4.2 Síntese de zeólitas com direcionador orgânico

O uso dos denominados Agentes Direcionadores de Estrutura Orgânicos (SDA) na síntese de zeólitas tem como objetivo induzir uma determinada fase zeolítica pela configuração espacial da molécula orgânica, isso demonstra que para cada tipo de direcionador, pode existir uma fase zeolítica associada. O uso de SDA também diminuí, na maioria dos casos, o tempo de cristalização.

Entretanto, empregar SDA em sínteses de zeólitas ocasiona diversos inconvenientes, tanto do ponto de vista operacional (por produzir compostos tóxicos e de odor bastante desagradável), quanto do ponto de vista ambiental (os resíduos resultantes das sínteses precisam ser rigorosamente tratados antes do descarte no meio ambiente, o que encarece a produção como todo). Além disso, a molécula orgânica sofre degradação térmica durante o processo de cristalização das zeólitas e por isso esses compostos apresentam custo muito elevado, pois dificilmente são recuperados para reutilização. Desse modo, metodologias de sínteses que minimizem ou encerrem o uso desses SDA são altamente almejadas para se produzir zeólitas de interesse industrial, com baixo custo e sem causar danos ambientais (CUNDY; COX, 2005, CUNDY, 2005).

3.4.3 Síntese de zeólitas com sementes

Dados os pontos negativos do uso dos direcionadores de estrutura abordado na seção anterior, a implementação de sementes de cristalização nas sínteses das zeólitas, surgem como uma excelente opção, pois cria uma menor demanda de consumo de SDA na produção como um todo.

O uso de sementes tem como base estimular a nucleação e o crescimento de uma determinada fase a partir da adição de uma pequena quantidade de cristais da fase zeolítica que se quer alcançar, onde o cristal inserido fornece superfície de crescimento necessária para uma maior proliferação de núcleos.

As sementes são empregadas visando permitir que gel de síntese cristalice uma fase zeolítica controlada e para que haja um aumento na taxa de cristalização, acarretando um menor tempo de síntese. Ressalte-se que algumas fases não cristalizam sem a presença de sementes, mesmo que exista sistemas que são afetados por incorporar as sementes de cristalização (SZOSTAK, 1998).

3.4.5 Principais parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas

Do ponto de vista termodinâmico, as variáveis principais que controlam a síntese de zeólitas são a pressão, a temperatura e a composição química da mistura reacional.

A temperatura de cristalização é sem dúvidas, um dos parâmetros mais importantes em uma síntese, pois é ela quem dita a cinética da reação. Cada

zeólita apresenta uma faixa de temperatura de obtenção e aumento ou decréscimo ocasiona o aumento ou a diminuição da taxa de nucleação e de forma mais acentuada, a taxa de crescimento dos cristais, produzindo assim cristais de maior ou menor tamanho (DAVIS e LOBO, 1992).

Sínteses hidrotérmicas de zeólitas, são realizadas em meio fortemente básico, onde a razão OH^-/SiO_2 é definida como alcalinidade da reação. A hidroxila atua como mineralizante e solubilizante e sua concentração pode alterar o tempo de cristalização e estrutura formada (SZOSTAK, 1998). O tamanho e a morfologia dos cristais resultantes também são influenciados pela alcalinidade da mistura reacional. Altas concentrações de OH^- podem aumentar a taxa de dissolução do material cristalino, resultando em cristais com menores dimensões (YU, 2010).

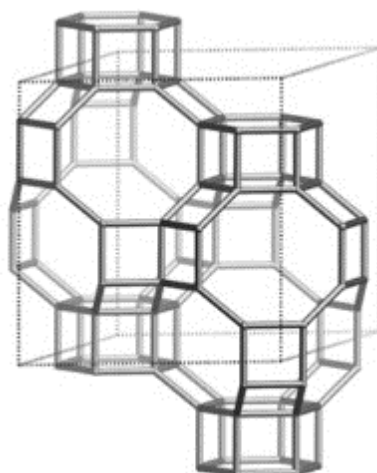
Uma grande maioria das zeólitas são obtidas em condições muito restritas de SAR (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), sendo essa dependência responsável pela indução da formação da fase cristalina, composição da estrutura, tamanho dos cristais, morfologia e obviamente a distribuição de silício e alumínio na rede cristalina (SZOSTAK, 1998).

3.4.6 Zeólita chabazita

As peneiras moleculares com estrutura CHA possui um sistema de poros tridimensionais interconectados com uma abertura formada por anéis de 8 tetraedros de TO_4 ($\text{T}=\text{Al}$, Si ou P) com dimensões de $3,8 \text{ \AA} \times 3,8 \text{ \AA}$, como mostrado na fig. 4.

Zeólitas com estrutura CHA contendo baixo teor de sílica (chabazita), alto teor de sílica (SSZ-13) e silícioaluminofosfato com estrutura CHA (SAPO-34) são os membros deste grupo de materiais. Estes materiais têm atraído muita atenção para aplicações de separação e catálise na forma de pó e membrana (Liu et al., 2014). SAPO-34 é um importante catalisador no processo de conversão de metanol em olefinas (processo MTO), sendo utilizados em plantas comerciais na China (INUI; KANG, 1997, JI et al., 2015), enquanto que a zeólita chabazita e SSZ-13 foram utilizadas para adsorver CO_2 (HUDSON et al., 2012) e como catalisador nas reações de remoção de NO_x de gases de exaustão (REN et al., 2011).

Figura 4 - Unidade básica de formação da estrutura cristalina do tipo CHA.



Fonte: IZA, 2017.

3.4.7 Zeólita SSZ-13

A zeólita SSZ-13 é um material com estrutura molecular similar a zeólita chabazita, onde sua razão atômica Si/Al é mais elevada do que a chabazita. Esse SAR mais elevado produz propriedades catalíticas especiais. A SSZ-13 possui poros pequenos, cuja estrutura consiste em uma rede elíptica tridimensional de anéis ordenados de oito membros com tetraedros alternados de AlO_4 e SiO_4 , interligados por pontes de oxigênio (WANG et al., 2010).

A zeólita SSZ-13 é estável do ponto de vista térmico, quanto do ponto de vista hidrotérmico, podendo ser usada em catálise (BORDIGA et al., 2005; REGLI et al., 2007; SOMMER et al., 2010) ou como adsorvente. A SSZ-13 é altamente ativa e seletiva para reações de metanol a olefina (BORDIGA et al., 2005) e causa o aumento do rendimento de olefinas com baixa emissão de carbono.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes Utilizados

As características e a procedência dos reagentes, que foram empregados na preparação das sementes de chabazita e da zeólita SSZ-13, são descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas

Reagentes	Características
Sílica coloidal Ludox® AS-40	Sigma-Aldrich, 40 wt% em H ₂ O
Aluminato de sódio	Sigma-Aldrich, 98% de pureza
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich, 98% de pureza
Cloreto de Colina	Sigma-Aldrich, 98% de pureza
Zeólita Faujasita – Zeólita Y	Aldrich Chemistry
Sulfato de Amônio	VETEC
Água destilada	Solvente
Hexametenotetramina	Sigma-Aldrich, 99% de pureza
Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano	Aldrich Chemistry – 97% de pureza
Cloreto de 1-(cis-3-cloroalel)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano	Sigma – 97% de pureza

Fonte: Autor, 2020.

4.2 Síntese da Semente da Zeólita Chabazita

A rota para aquisição das sementes de cristalização da zeólita chabazita, foi adaptada do procedimento descrito por BOURGOGNE et al. (1982). A chabazita foi obtida a parti da zeólita comercial *Ammonium Y Zeolite* da *Aldrich Chemistry* (zeólita Y).

4.2.1 Pré tratamento da zeólita Y

A zeólita Y passou por três trocas iônicas com uma solução de 1M de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), onde após cada troca, o material foi recuperado por filtração a vácuo com água destilada. Os sólidos recuperados foram primeiramente secos a 40°C por 4 horas e em seguida aquecidos a 180°C por 14 horas. Após as três trocas com sulfato de amônio, o material passou novamente por outra troca iônica com 0,5 M de hidróxido de amônio (NH_4OH) a uma temperatura de 80°C por 2 horas. Em seguida, os sólidos mais uma vez recuperados por filtração a vácuo, foram completamente secos a uma temperatura de 40°C. Na troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e na troca com NH_4OH , a razão entre líquido e sólido foi 4.

O material seco, agora na forma de NH_4Y (forma amoniacal), foi calcinado por 2 horas a 550°C com uma taxa de aquecimento de 2°C/min em atmosfera de ar sintético. Essa calcinação produziu a zeólita Y na sua forma ácida (HY). Ao final de todas essas etapas, foi registrada uma recuperação de 93% de sólidos.

4.2.2 Síntese das sementes

A síntese da CHA foi realizada misturando-se a massa HY recuperada após a calcinação descrita no item 4.2.1, com uma solução de hidróxido de potássio 1M, mantendo-se uma razão entre líquido e sólido igual a 10. Posteriormente, a mistura foi agitada manualmente em um recipiente de polietileno fechado por 30 segundos (é importante que se faça essa agitação exatamente como descrito) e aquecida a 100°C por 96 horas em vasos de teflon depositados em reatores cilíndricos de aço inoxidável. Os sólidos foram posteriormente recuperados por filtração a vácuo com água destilada e secos a uma temperatura de 100°C por 24h.

4.3 Nomenclatura das Amostras

As amostras sintetizadas de SSZ-13, tiveram nomenclaturas adotadas segundo a metodologia apresenta na Tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura utilizada para identificar as amostras sintetizadas

Nomenclatura/código
$S_{SAR}S_{OH}Z_{DIR}-th$

Fonte: Autor, 2020.

Onde;

S_{SAR} = Razão Sílica/Alumínio (SiO_2/Al_2O_3) – SAR

S_{OH} = Razão OH/Sílica (OH/SiO_2) – BASICIDADE

Z_{DIR} = Agente Direcionador de Estrutura – DIR/DIRECIONADOR

t = Tempo de Síntese

4.4 Síntese da Zeólita SSZ-13

4.4.1 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização na ausência de agente direcionador de estrutura

Na etapa inicial do trabalho foi realizada uma síntese utilizando semente de cristalização e isenta de direcionador, essa amostra foi denominada como BRANCO. A quantidade em massa de sementes utilizada foi de 10% em massa de sementes em relação ao SiO_2 . Essa síntese foi realizada segundo adaptação da metodologia apresentada por Chen et al. (2014).

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

- I. **Solução A:** Dissolver NaOH em 40% da água requerida na síntese;
- II. **Solução B:** Dissolver aluminato de sódio em 40% da água requerida na síntese e adicionar lentamente e sob agitação a Solução A;
- III. **Solução C:** Adicionar sílica sol na mistura resultante das Soluções A e B e agitar por 30 minutos;
- IV. **Solução D:** Dissolver a semente em 20% da água requerida na síntese; adicionar a Solução D na mistura resultante do item III e agitar até homogeneizar para obtenção do gel de síntese.

Após a preparação do gel, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140 °C, sem agitação, onde intervalo de síntese variava de 120 a 237 horas.

4.4.2 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização e diferentes agentes direcionadores de estrutura

As sínteses foram conduzidas pelo método hidrotérmico usando HTMA, CEDO, CTA e cloreto de colina como agentes direcionadores de estrutura. A quantidade em massa de sementes utilizada foi de 10% em massa de sementes em relação ao SiO₂. As amostras da SSZ-13 foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Chen et al. (2014).

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

- I. **Solução A:** Dissolver NaOH em 30% da água requerida na síntese;
- II. **Solução B:** Dissolver o direcionador em 30% da água requerida na síntese e adicionar lentamente e sob agitação na Solução A;
- III. **Solução C:** Dissolver o aluminato de sódio em 30% da água requerida na síntese e adicionar lentamente e sob agitação na mistura resultante das Soluções A e B;
- IV. **Solução D:** Sílica Sol; adicionar a solução D as demais e agitar por 30 minutos;
- V. **Solução E:** Dissolver a semente em 10% da água requerida na síntese; adicionar a Solução E na mistura resultante do item IV e agitar até homogeneizar para obtenção do gel de síntese.

Após a preparação do gel, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140 °C, sem agitação, onde intervalo de síntese variava de 4 a 237 horas.

Os códigos das amostras e as condições químicas do gel de síntese, podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 - Códigos para as amostras sintetizadas e condições da síntese

Amostra	T (°C)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Sementes (%)	Direcionador
S ₂₈ S _{0,8} Z _{HTMA} -th	140	28	10	HTMA
S ₂₈ S _{0,8} Z _{CEDO} -th	140	28	10	CEDO
S ₂₈ S _{0,8} Z _{CTA} -th	140	28	10	CTA
S ₂₈ S _{0,8} Z _{COLINA} -th	140	28	10	COLINA

Fonte: Autor, 2020.

4.4.3 Síntese da SSZ-13 utilizando HTMA na ausência de semente de cristalização

Por ser o direcionador mais viável economicamente, o HTMA, foi escolhido para que se fosse realizado um estudo mais sem o uso combinado da semente de cristalização.

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

- VI. **Solução A:** Dissolver NaOH em 40% da água requerida na síntese;
- VII. **Solução B:** Dissolver o HTMA em 30% da água requerida na síntese e adicionar lentamente e sob agitação na Solução A;
- VIII. **Solução C:** Dissolver o aluminato de sódio em 30% da água requerida na síntese e adicionar lentamente e sob agitação na mistura resultante das Soluções A e B;
- IX. **Solução D:** Sílica Sol; adicionar a solução D as demais e agitar por 30 minutos para obtenção do gel de síntese.

Após a preparação do gel, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140 °C, sem agitação, onde intervalo de síntese variava de 24 a 140 horas.

4.5 Separação, Lavagem e Secagem dos Produtos

Nos tempos pré-determinados, as autoclaves foram retiradas da estufa e 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 menor que 8) e seco em estufa a 100 °C durante 24 horas.

4.6 Calcinação das Amostras

O tratamento térmico foi conduzido utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 550 °C em atmosfera ar inserido da atmosfera. A temperatura de calcinação foi mantida durante 8 horas.

4.7 Troca iônica

O reagente utilizado como fonte de amônia foi o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄, ≥ 95%, Sigma-Aldrich), assim foram trocados cátions de sódio por cátions amônio. O procedimento foi realizado utilizando uma razão entre o volume de líquido e a massa de amostra igual a 100 (100 mL/1 g). O líquido consistia em uma solução de (NH₄)₂SO₄ 0,1 M. A troca foi conduzida sob agitação mecânica por 12 horas à temperatura de 80 °C. Após a troca, os materiais foram centrifugados e lavados para remover os íons sódio (Na⁺) trocados e os íons sulfatos (SO₄⁻²), e secos em estufa a 80 °C por 24h.

4.8 Caracterizações físico-químicas

4.8.1 Difratometria de raios X (DRX)

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

4.8.2 Adsorção de nitrogênio – Método BET

As amostras que foram submetidas ao BET, passaram por um pré-tratamento que consistia em duas trocas iônicas (conforme a seção 4.7) intercaladas por uma calcinação (conforme a seção 4.6). As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial e volume microporoso das amostras foram realizadas num equipamento *Micromeritics*, modelo ASAP 2020, a -196 °C e anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo (2 µm de mercúrio) a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método *t*-plot.

4.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num microscópio eletrônico *Shimadzu*, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais, seguida da deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida ao porta amostra. Para se obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra.

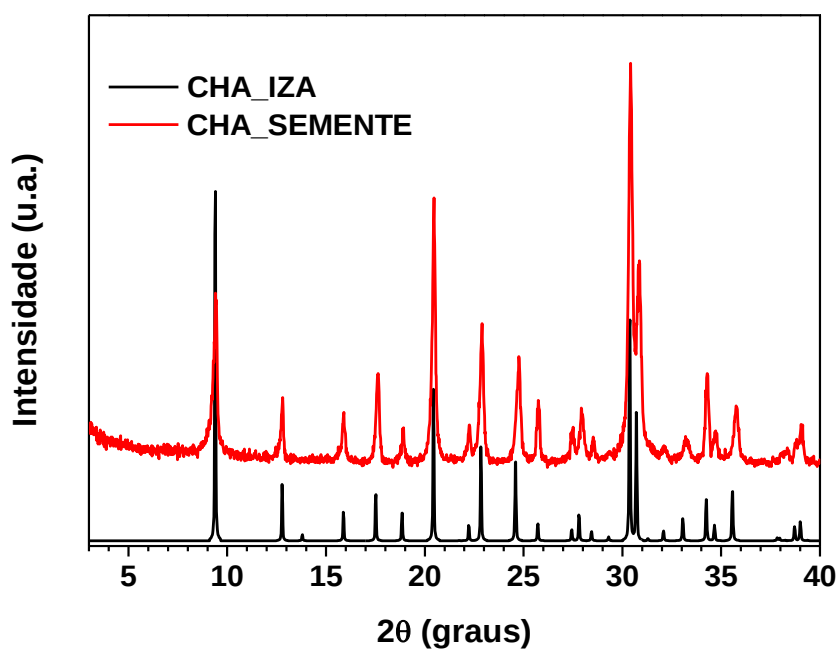
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da Semente da Zeólita Chabazita

O procedimento descrito por BOURGOGNE et al. (1985) para conversão da zeólita Y na zeólita chabazita (CHA), se mostrou eficaz para um tempo de síntese de 96 horas. A semente CHA sintetizada teve um rendimento de 65%.

Na Figura 5 são mostrados os difratogramas comparativo entre a semente de cristalização (CHA_Semente) e o padrão proposto pela Associação Internacional de Zéolitas (IZA), pode-se verificar que todos os picos característicos da CHA são identificados ao se comparar ao padrão da IZA, onde não houve nenhum aparecimento de fases concorrentes ou regiões amorfas.

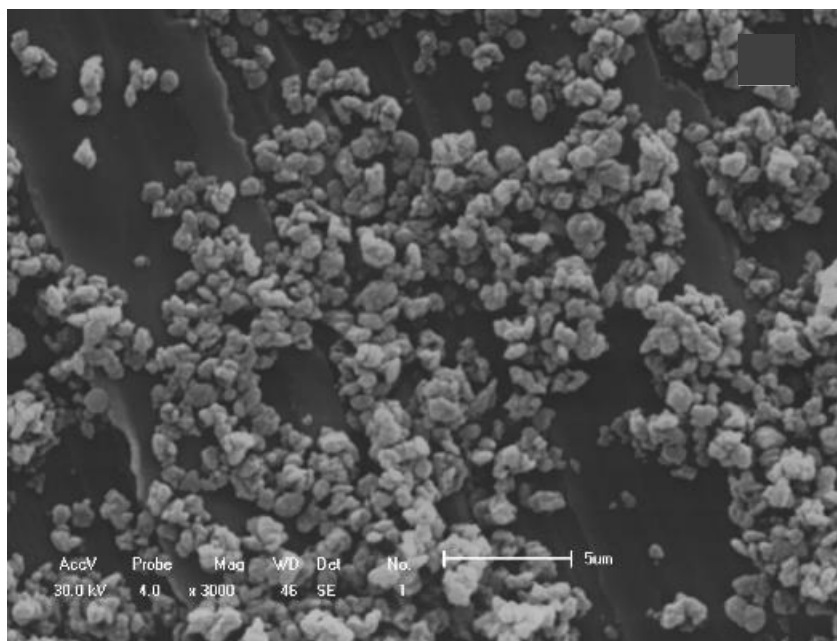
Figura 5. - Difratogramas comparativo entre a amostra de CHA_SEMENTE e o padrão da *International Zeolite Association (IZA)* para a chabazita.



Fonte: Autor, 2020.

A Figura 6 apresenta a micrografia de amostra CHA_SEMENTE. Devido a um possível crescimento simultâneo dos núcleos (THOMPSON, 2001), houve a formação de microesferas de cristais de formas e tamanhos irregulares, não sendo possível identificar uma partícula isolada.

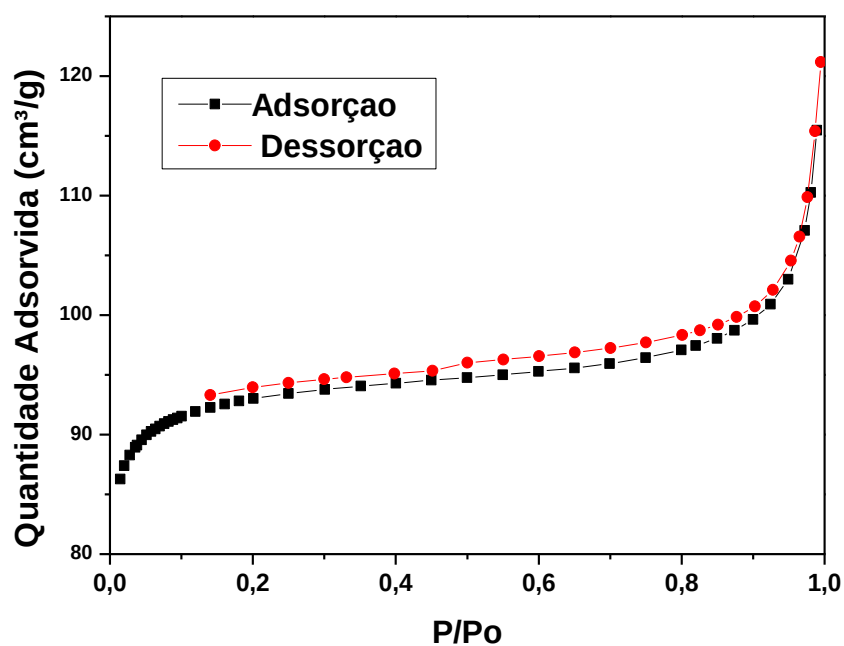
Figura 6.- **Micrografias de varreduras da semente CHA_Semente**



Fonte: Autor, 2020.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da semente de cristalização são mostradas na Figura 7. De acordo com a Figura 7, a isoterma possui um perfil de isoterma do tipo I, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Essas isotermas são características de materiais microporosos.

Figura 7 – **Gráfico da análise BET da amostra CHA_SEMENTE.**



Fonte: Autor, 2020

A Tabela 4 apresenta algumas das propriedades texturais da semente de cristalização. Os resultados obtidos mostram que a semente de cristalização apresentou área superficial relativamente maior e volume de microporos superior se comparados aos reportados na literatura (LIU et al.,2014; JI et al.,2015).

Tabela 4 - **Propriedades texturais da semente de cristalização**

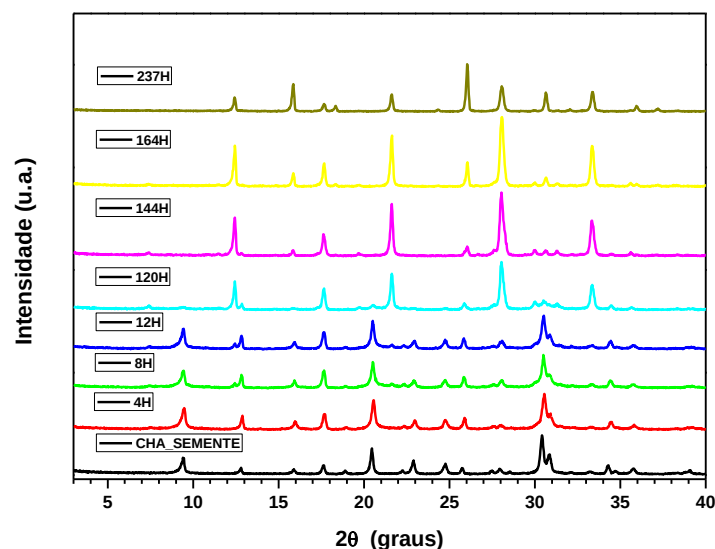
Amostra	A (m ² /g)			V _{micro} (cm ³ /g)
	A _{BET}	A _{ext}	A _{micro}	
CHA_SEMENTE	355,9	29,2	326,7	0,131

Fonte: Autor, 2020.

5.2 Síntese da SSZ-13 utilizando sementes de cristalização na ausência de agente direcionador de estrutura

Na síntese S₂₈S_{0,8}Z_{BRANCO}-th isenta de direcionador, pela observação dos difratogramas na Figura 8, percebe-se que houve a formação da SSZ-13 a partir de 4 horas de cristalização. É observado que com 8 horas surge picos de fases concorrentes identificados como da zeólita P, bem como, nota-se que com o aumento do tempo de cristalização para 120 horas, a SSZ-13 se converte totalmente em zeólita P. Porém, o rendimento de sólidos recuperados para o tempo de quatro horas foi de 20%, aumentando para 27% para doze horas de síntese. Esse aumento possivelmente se deve ao crescimento da zeólita P. É valido ressaltar, que o aparecimento da SSZ-13 já nas primeiras horas de síntese, provavelmente se deva a recuperação da própria semente utilizada.

Figura 8 – Difratogramas das amostras isentas de direcionador orgânico, denominada como branco para SAR=28, OH/SiO₂=0,8 e T=140°C



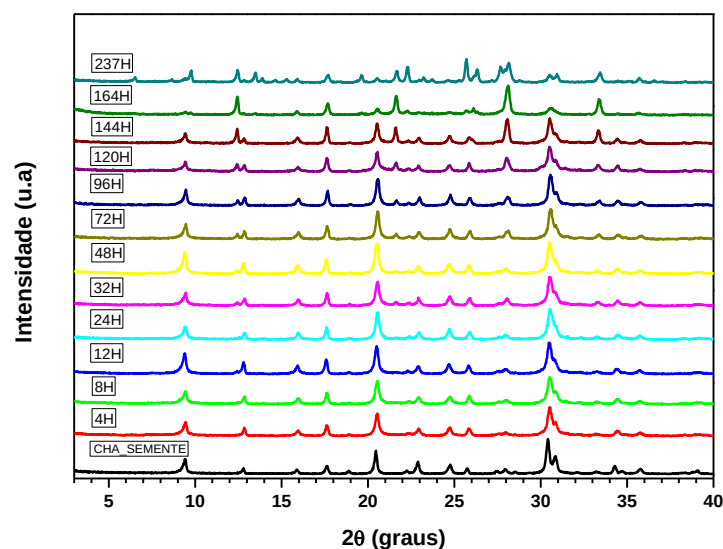
Fonte: Autor, 2020.

5.3 Síntese da SSZ-13 utilizando semente de cristalização e diferentes agentes direcionadores de estrutura

Nesse conjunto de síntese, foram estudados 4 cenários para a formação da SSZ-13, onde foram utilizados os direcionadores HTMA, CEDO, CTA e cloreto de colina combinados com a semente de cristalização.

Para o HTMA, a síntese foi executada com tempos de cristalização partindo de 4 horas até 237 horas de síntese. Como visto na Figura 9, nota-se que com a partir de 4 horas de cristalização os difratogramas apresentaram picos característicos da SSZ-13 (amostra S₂₈S_{0,8}Z_{HTMA}-4h), porém a partir de 96 horas os difratogramas apresentaram picos da zeólita P (amostra S₂₈S_{0,8}Z_{HTMA}-96h). O rendimento da síntese foi de em média 30%.

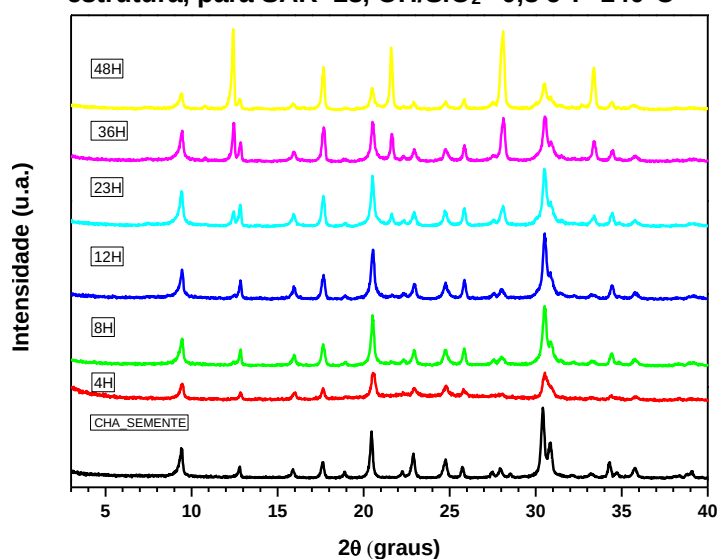
Figura 9 – Difratomogramas das amostras utilizando HTMA como direcionador orgânico de estrutura, para SAR=28, OH/SiO₂=0,8 e T=140°C



Fonte: Autor, 2020.

Ao utilizar o direcionador CEDO, a formação da SSZ-13 ocorreu com 8 horas de síntese (amostra S₂₈S_{0,8}Z_{CEDO}-8h) (Figura 10), onde seu rendimento foi de 80%, decrescendo para 42% para o tempo de 12 horas e crescendo para 72% para 23 horas de síntese. Entretanto, para esse último tempo de cristalização, nota-se a contaminação da fase identificada como zeólita P. Disso, entende-se que a SSZ-13 já formada, foi dissolvida e convertida em zeólita P, o que justifica a diminuição e depois o aumento no rendimento.

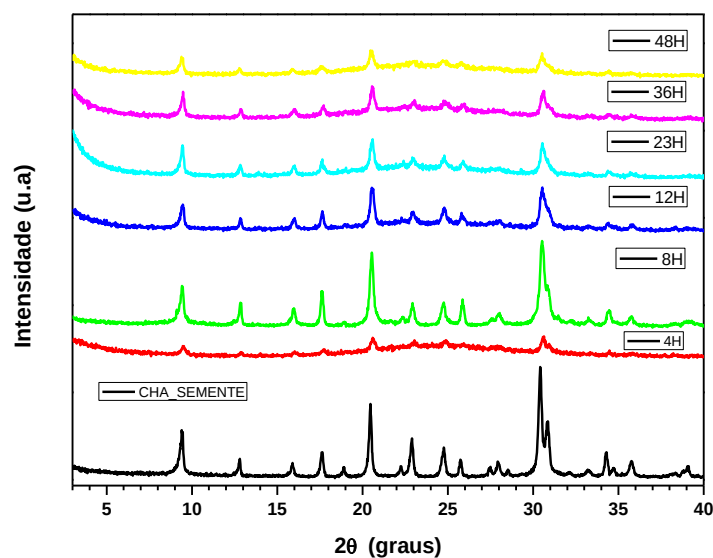
Figura 10 – Difratomogramas das amostras utilizando CEDO como direcionador orgânico de estrutura, para SAR=28, OH/SiO₂=0,8 e T=140°C



Fonte: Autor, 2020.

Na síntese que utilizou o CTA, a formação da SSZ-13 ocorreu com 8 horas de cristalização (amostra $S_{28}S_{0,8}Z_{CTA-8h}$) e partir das 12 horas, foi notada uma amorfização gradativa para os tempos de 24, 36 e 48 horas, Figura 11. Pelo que foi observado na síntese com o CEDO, é possível esperar a formação de uma nova fase para tempos além de 36 horas. A amostra com $S_{28}S_{0,8}Z_{CTA-8h}$ teve rendimento de sólidos de 27%.

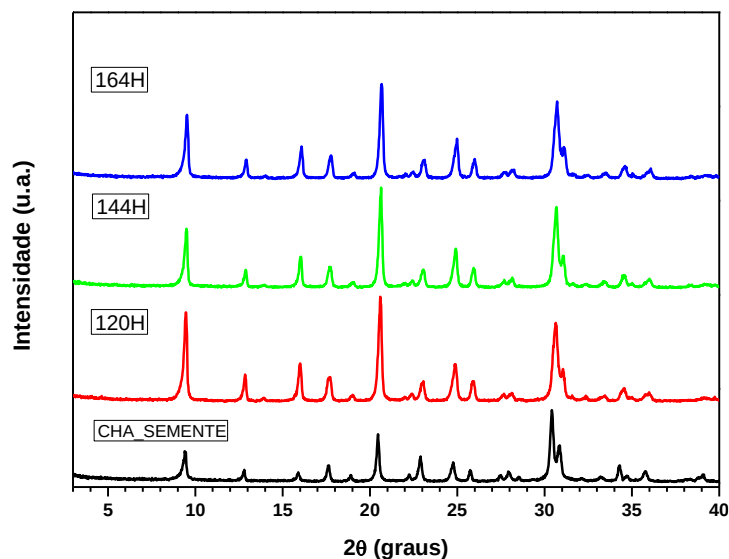
Figura 11 – Difratogramas das amostras utilizando CTA como direcionador orgânico de estrutura, para SAR=28, OH/SiO₂=0,8 e T=140°C



Fonte: Autor, 2020.

Ao utilizar o cloreto de colina, a zeólita SSZ-13 se formou no tempo de 120 horas (Figura 12), onde já haviam relatos de SANTOS, J. R. (2018), que com 24 horas de síntese, obteve a SSZ-13.

Figura 12 – Difratometria de raio-X da síntese utilizando Cloreto de Colina como direcionador orgânico de estrutura, para SAR=28, OH/SiO₂=0,8 e T=140°C

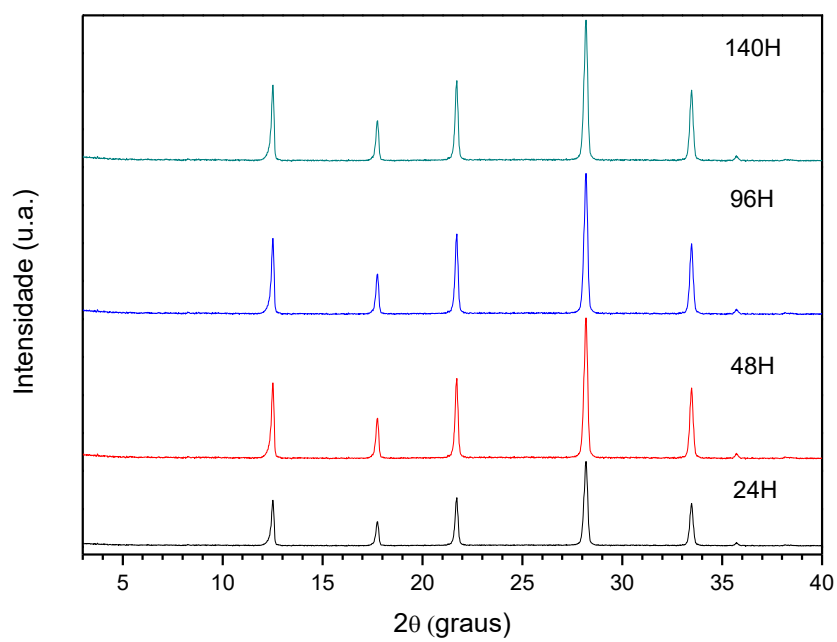


5.4 Síntese da SSZ-13 utilizando HTMA na ausência de semente de cristalização

A síntese idealizada, foi executada utilizando o direcionador orgânico HTMA em substituição ao cloreto de colina empregado na síntese da SSZ-13 relatada por SANTOS, J. R. (2018), na ausência de sementes de cristalização para temperatura de 140°C, SAR= 28 e OH/SiO₂ = 0,8.

A Figura 7 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas, pode-se observar que somente a utilização do HTMA na composição estudada não é efetiva para a cristalização da SSZ-13, como evidenciado nos difratogramas os quais mostram que houve a formação da zeólita P altamente cristalina e livre de qualquer fase concorrente.

Figura 7 – Difratomogramas das amostras utilizando HTMA na ausência de semente de cristalização



Fonte: Autor, 2020.

6 CONCLUSÃO

Diante dos parâmetros avaliados e dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A metodologia para obtenção da semente da chabazita se mostrou eficaz, de acordo com as caracterizações de DRX e MEV, onde esses resultados se mostraram semelhantes com os publicados na literatura. Assim a metodologia pode ser utilizada para outros trabalhos que necessitem da semente da Chabazita;
- O experimento isento do direcionadores de estrutura, onde houve o uso de sementes (Branco - $T=140^{\circ}\text{C}$, $\text{SAR}=28$ $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$) mostrou uma evolução rápida da possível SSZ-13 para a zeólita P, para tempos de 4 a 12h de síntese. Isso demonstra que o uso de direcionadores orgânicos de estrutura podem ajudar no estímulo e controle do crescimento da fase SSZ-13;
- As sínteses utilizando o HTMA, CEDO e CTA ($T=140^{\circ}\text{C}$, $\text{SAR}=28$ $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$) mostram que o sistema é muito ativo para a zeólita P, onde hora há migração da fase SSZ-13 para a fase P e hora há uma amorfização gradativa do sistema;
- O uso do Cloreto de Colina como direcionador, para as condições de $T=140^{\circ}\text{C}$, $\text{SAR}=28$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,8$; mostra que o sistema tem potencial de gerar a SSZ-13, o que evidencia e comprova a validade dos estudos do uso de direcionadores de estrutura alternativos;
- No experimento utilizando os diferentes SDA's, destaca-se a síntese utilizando o CEDO, onde houve um rendimento de sólidos de 80%. Análises mais apuradas devem ser estudas em outros trabalhos para se verificar a obtenção real da SSZ-13;
- O último experimento; $T=140^{\circ}\text{C}$, $\text{SAR}= 28$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$; teve como objetivo utilizar os mesmos parâmetros relatados por SANTOS, J. R.

(2018), trocando apenas o Cloreto de Colina pelo HTMA, sem o uso de sementes. Tal estudo mostra que o uso de sementes também se mostra importante para estimular o crescimento da zeólita SSZ-13.

REFERÊNCIAS

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Recent Developments on Silicoaluminates and Silicoaluminophosphates in the Methanol-to-Propylene Reaction: A Mini Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 54, n. 18, p.4891-4905, 29 abr. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00338>.

BARRER, Richard M.. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.130-140, out. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-2449\(81\)80001-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-2449(81)80001-2).

BORDIGA, S., REGLI, L., COCINA, D., LAMBERTI, C., BJØRGEN, M. AND LILLERUD, K.P. **J. Phys. Chem. B** 109, 2779, 2005.

PALOMINO, G. Turnes et al. XRD, XAS, and IR Characterization of Copper-Exchanged Y Zeolite. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 104, n. 36, p.8641-8651, set. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp000584r>.

COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE (Paris, France). Michel Bourgogne, Riedisheim;; Jean-louis Guth, Brunstatt;; Raymond Wey, Mulhouse, All Of France. **PROCESS FOR THE PREPARATION OF SYNTHETIC ZEOLITES, AND ZEOLITES OBTAINED BY SAID PROCESS**. FC nº 4503024, 13 set. 1982, 5 mar. 1985. 1985.

BRAGA, Ataulpa A. C.; MORGON, Nelson H.. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.178-188, fev. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000100030>.

ČEJKA, J. et al. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*, v. 179, n. 1, p. 2-15, 2012.

ZEOLITE-BASED MATERIALS FOR NOVEL CATALYTIC APPLICATIONS: OPPORTUNITIES, PERSPECTIVES AND OPEN PROBLEMS. Elsevier B.v., 05 jan. 2012.

CHEN, Biaohua et al. Economical Way to Synthesize SSZ-13 with Abundant Ion-Exchanged Cu⁺ for an Extraordinary Performance in Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by Ammonia. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 48, n. 23, p.13909-13916, 18 nov. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es503707c>

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A.. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. **Cheminform**, [s.l.], v. 36, n. 37, p.1-78, 13 set. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200537220>.

CUNDY, C. S. Synthesis of zeolites and zeotypes. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (eds). *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 65-90. (**Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157).

DAVIS, Mark E.; LOBO, Raul F.. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.756-768, jul. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm00022a005>.

FENG, Shouhua; XU, Ruren. New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.239-247, mar. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar0000105>

FIGUEIREDO, José Luis; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

HUDSON, M.R., QUEEN, W.L., MASON, J.A., FICKEL, D.W., LOBO, R.F., BROWN, C.M. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, p. 1970-1977, 2012.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em: < https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php >. Acesso em: 15 Jul. 2019.

INUI, T., KANG, M. **Appl. Catal. A**, v.164, p. 211-219, 1997.

Ji, Yuewei et al. Organic-Free Synthesis of CHA-Type Zeolite Catalysts for the Methanol-to-Olefins Reaction. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 5, n. 7, p.4456-4465, 23 jun. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00404>.

KUHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H. *Verified Synthesis of zeolitic materials*. 2. Ed. Amsterdam Elsevier, 2001.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of microporous solids as catalysts In: SCHUTH, F.; SING, K. WEITKAMP, J. **Handbook of porous solids**. v. 2. Weinheim: Wiley-VHC, 2002. p 1097-1155.

LIU, Bo et al. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 196, p.270-276, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.019>.

MARTIN, N., MOLINER, M. CORMA, A., High yield synthesis of high-silica chabazite by combining the role of zeolite precursors and tetraethylammonium: SCR of NO_x. **Chemical Communication**, v. 51, p. 9965-9968, 2015.

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 2, p.358-364, abr. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000200028>.

PAYRA, P.;DUTTA, P.K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH S.M.; CARRADO K. A.; DUTTA P. K.; **Handbook of Zeolite Science and Technology**.2003

QUINTELA, Paulo Henrique Leite. **Síntese da Zeólita Ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011

REGLI, L., BORDIGA, S., BUSCO, C., PRESTIPINO, C., UGLIENGO SOMMER, L., MORES, D., SVELLE, S., STÖCKER, M., WECKHUYSEN, B.M. AND OLSBYE, U. **Microporous Mesoporous Mater.** 132, 384, 2010.

REN, L.F., ZHU, L.F., YANG, C.Q., CHEN, W.M., SUN, Q., ZHANG, H.Y., LI, C.F., NAWAZ, F., MENG, X.Q., XIAO, F.S., **Chem. Commun.** v. 47, p. 9789-9795, 2011.

ROTH, W. J.; CEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 1, p. 43-53, 2011.

SANTOS, Julyane da Rocha. **SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 COM DIFERENTES RAZÕES $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ UTILIZANDO CLORETO DE COLINA E SEMENTES DE CRISTALIZAÇÃO**. 2018. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

STOCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p 257-292. 2005.

SUZUKI, Yasuhiro et al. Cooperative Effect of Sodium and Potassium Cations on Synthesis of Ferrierite. **Topics In Catalysis**, [s.l.], v. 52, n. 1-2, p.67-74, 18 dez. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-008-9136-6>.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves**: Principles of Synthesis and Identification. 2. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1998.

XU, Ruinian et al. Template Design and Economical Strategy for the Synthesis of SSZ-13 (CHA-Type) Zeolite as an Excellent Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia. **Chemcatchem**, [s.l.], v. 7, n. 23, p.3842-3847, 28 set. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500771>.

WANG, Y.F., LI, Y.; TANG, E.Q. **Int. J. Chem.** 2, p.128, 2010.

DAI, Weili et al. Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 314, p.10-20, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.006>.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 131, n. 1-2, p.175-188, 1 jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00632-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00632-9)

YU, Qing et al. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 158, n. 3-4, p.452-458, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.031>

YUEN, Lun-teh et al. Product selectivity in methanol to hydrocarbon conversion for isostructural compositions of AFI and CHA molecular sieves. **Microporous Materials**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.105-117, fev. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)e0039-j](http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513(93)e0039-j).

CHEVRON RESEARCH COMPANY, SAN FRANCISCO, CALIF. (U.s). Stacey I. Zones, San Francisco, Calif. **ZEOLITE SSZ-3 AND TS METHOD OF PREPARATION**. U.S nº 4,544,538, 03 ago. 1983, 01 out. 1985. .

ZONES, S.I.; VAN NORDSTRAND, R.A.. Novel zeolite transformations: The template-mediated conversion of Cubic P zeolite to SSZ-13. **Zeolites**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.166-174, maio 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-2449\(88\)80302-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-2449(88)80302-6)

**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

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

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

Autor:	Breno Carlos da Silva Monteiro			
Lattes	http://lattes.cnpq.br/7541345058611794			
Lattes Atualizado:	X	Sim		Não
Orientador(a):	Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva			
Coorientador(a):	Mesta Julyane da Rocha Santos			

Membros da Banca:

1º Membro	MARITZA MONTOYA URBINA
2º Membro	SORAYA LIRA ALENCAR
3º Membro	
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	02.10.2020
Titulação: Doutor / Mestre em:	

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

SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 POR ROTAS ECONÔMICAS EMPREGANDO SEMENTES E DIFERENTES AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

Palavras-chave no idioma original:

SSZ-13. Sementes. Hexametilenotetramina. Cloreto de 1-(cis-3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azoniaadamantano. Cloreto de 5-etil-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano

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

SYNTHESIS OF THE ZEOLITE SSZ-13 BY ECONOMIC ROUTES USING SEEDS AND DIFFERENT STRUCTURING DIRECTING AGENTS

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

SSZ-13. Seeds. Hexamethylenetetramine. 1- (cis-3-chloroalyl) - 3,5,7-triazo-1-azoniaadamantane chloride. 5-ethyl-1-azo-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane chloride

Programa de Defesa:

--

Área de conhecimento - CNPq:

Engenharia Química

3 Agência de Fomento:

Catálise Heterogênea

4 Informação de acesso ao documento

Liberação publicação	para	X	Total		Parcial
-------------------------	------	---	-------	--	---------

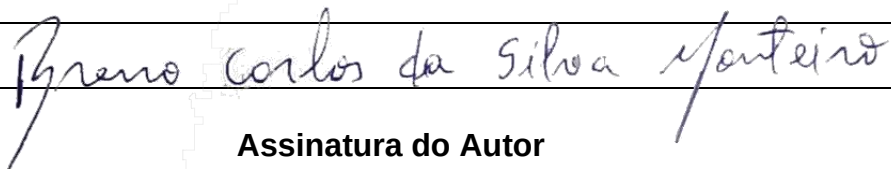
Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

--

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 Pastor José de Moraes Alves – Canto da Saudade	
Nº: 15A	Compl.:	CEP: 57241-019
Cidade: São Miguel dos Campos		Estado: Alagoas
Tel.(s): 82 9 9837 6229		
E-mail: brenomonteiro1@hotmail.com		
Data: 14.10.2020		


--

Assinatura do Autor