



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



JULYANE DA ROCHA SANTOS

**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**

MACEIÓ

2018

JULYANE DA ROCHA SANTOS

**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**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa
da Silva

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya
Urbina

MACEIÓ

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S237s Santos, Julyane da Rocha.
Síntese da zeólita SSZ-13 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Julyane da Rocha Santos – 2018.
83 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Coorientador: Maritza Montoya Urbina.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 67-73.
Apêndice: f. 74-83.

1. Zeólita SSZ-13 - Síntese. 2. Sementes - Cristalização. 3. Cloreto de colina. 4. Razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. I. Título.

CDU: 66.065.5:549.67

Julyane da Rocha Santos

**SÍNTESE DA ZEÓLITA SSZ-13 COM DIFERENTES RAZÕES
SiO₂/Al₂O₃ UTILIZANDO CLORETO DE COLINA E SEMENTES
DE CRISTALIZAÇÃO**

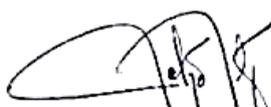
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 27 de Fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA



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



Profª. Drª. Maritza Montoya Urbina (PPGEQ/UFAL – Coorientadora)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Profª. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (IQB/UFAL)



AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, principal responsável por tudo isso.

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais Ulisses Benedito dos Santos e Elenilda Santos da Rocha. Minha eterna gratidão e amor a vocês!

A minha avó Marlene (*in memoriam*) que sempre compartilhou de todos os momentos da minha vida, e infelizmente, não está mais presente para compartilhar e vibrar por mais uma etapa conquistada. Vozinha, você vive em meu coração e meu amor por você será eterno!

Ao meu esposo, Gustavo Henrique, por toda compreensão ao aceitar a minha ausência quando necessário. Muito obrigada pelo companheirismo e cuidado!

As minhas irmãs e a todos os familiares que torceram e acreditaram, fico muito grata.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Osimar e orientadora Prof^a. Dr^a. Maritza Urbina, pelo empenho, paciência e credibilidade. Agradeço também, em especial, a Prof^a. Dr^a. Soraya Alencar, que antes de tudo foi uma grande amiga.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade e colaboração na realização de diversas etapas deste trabalho, em especial à Bruno Barros, David Melo e Laís Renise.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho a minha eterna gratidão!

RESUMO

Neste trabalho, sintetizou-se com sucesso a zeólita SSZ-13, utilizando sementes de cristalização e cloreto de colina como direcionador orgânico de estrutura. Para a obtenção dos materiais sintetizados foram utilizados os seguintes parâmetros de gel de síntese: 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 $140\text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de cristalizações entre 24 a 96 horas. Dois tipos de sementes de cristalização, com estrutura CHA, foram sintetizadas a partir de géis inorgânicos e com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), e de acordo com a pureza do material foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3). Os difratogramas das amostras sintetizadas mostraram que essas apresentaram os principais picos referente à estrutura CHA característica da zeólita SSZ-13, demonstrando-se que o emprego de sementes combinado com cloreto de colina foi excelente para a formação da estrutura zeolítica desejada com tempos de sínteses bem menores do que os relatados na literatura. Constatou-se que as melhores condições de formação da zeólita SSZ-13 com alta pureza e cristalinidade, melhores resultados das propriedades texturais e acidez total foi aquela sintetizada com a semente CHAS_2 , razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ e razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$. Os catalisadores que apresentaram melhores propriedades texturais foram submetidos ao teste catalítico com reação modelo de craqueamento do n-hexano.

Palavras-chaves: Síntese. SSZ-13. Cloreto de Colina. Sementes. Razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ABSTRACT

In this work, the SSZ-13 zeolite was successfully synthesized, using crystallization seeds and choline chloride as the organic structure driver. To obtain the synthesized materials, the following synthesis gel parameters are used: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio = 28, 40, 60 and 100, OH/SiO_2 ratio = 0.6 and 0.8, temperature 140 °C and times of organization. between 24 and 96 hours. The materials obtained were characterized by X - ray diffractometry (XRD), and according to the purity of the material were. Two types of crystallization structures, with structure CHA, were synthesized from inorganic gels and with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ ratio. The obtained materials were characterized by X - ray diffractometry characterized by thermogravimetric analysis (ATG), nitrogen adsorption a - 196 °C, scanning electron microscopy (SEM) and ammonia desorption at programmed temperature (TPD-NH₃). The diffractograms of the synthesized samples are presented by those that are presented by the main peaks referring to the structure. CHA activity of zeolite SSZ-13, demonstrated by employing seeds combined with choline chloride was excellent for a formation of the desired zeolitic structure with synthesis times much smaller than reported in the literature. It was verified that the best conditions for the formation of the SSZ-13 zeolite with high purity and crystal, better results of obtaining properties and conditions of total production were the one synthesized with a CHAS₂, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ratio and OH/SiO_2 ratio = 0.8. The catalysts that showed the best product properties with the reaction model catalyst model of n-hexane cracking.

Keywords: Synthesis. SSZ-13. Choline chloride. Seeds. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Arranjo estrutural básico de zeólita	22
Figura 2 - Exemplos de SBU's e seus símbolos	23
Figura 3 - a) Estrutura da zeólita A; b) Estrutura da zeólita X ou Y	23
Figura 4 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares	25
Figura 5 - Unidade básica de formação da estrutura cristalina do tipo CHA, mostrando abertura de poros e a cavidade interna	29
Figura 6 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, sem adição de sementes, razão OH/Si = 0,8 e com razões (a) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 28 e (b) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40	42
Figura 7 - Difractogramas comparativo entre as sementes de cristalização: (a) CHAS ₁ , (b) CHAS ₂ e (c) CHA-Treacy e Higgins (2007)	43
Figura 8 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das sementes: (a) CHAS ₁ e (b) CHAS ₂	44
Figura 9 - Isotermas de adsorção /dessorção de N ₂ a - 196 °C das sementes: (a) CHAS ₁ e (b) CHAS ₂	45
Figura 10 - Micrografias de varreduras da semente CHAS ₁ com: (a) ampliação 300x e (b) ampliação 1000x	46
Figura 11 - Micrografias de varreduras da semente CHAS ₂ com: (a) ampliação 5000x e (b) ampliação 8000x	47
Figura 12 - Curvas de TPD-NH ₃ das sementes: (a) CHAS ₁ e (b) CHAS ₂	47
Figura 13 - Relação entre a razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ final com o tempo de cristalização para as amostras sintetizadas com a semente: (a) CHAS ₁ e (b) CHAS ₂	51
Figura 14 - Difractometria de raios X das amostras padrões sintetizadas com cloreto de colina, CHAS ₁ e razão OH/SiO ₂ = 0,6: (a) S ₂₈ B ₀₆ S _{196h} , (b) S ₄₀ B ₀₆ S _{196h} , (c) S ₆₀ B ₀₆ S _{196h} e (d) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{196h}	52
Figura 15 - Difractometria de raios X das amostras padrões sintetizadas com cloreto de colina, CHAS ₂ e razão OH/SiO ₂ = 0,6: (a) S ₂₈ B ₀₆ S _{296h} , (b) S ₄₀ B ₀₆ S _{296h} , (c) S ₆₀ B ₀₆ S _{296h} e (d) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{296h}	53
Figura 16 - Difractometria de raios X das amostras padrões sintetizadas com cloreto de colina, CHAS ₁ e razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S _{196h} , (b) S ₄₀ B ₀₈ S _{148h} , (c) S ₆₀ B ₀₈ S _{124h} e (d) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{124h}	53
Figura 17 - Difractometria de raios X das amostras padrões sintetizadas com cloreto de colina, CHAS ₂ e razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S _{272h} , (b) S ₄₀ B ₀₈ S _{296h} , (c) S ₆₀ B ₀₈ S _{296h} e (d) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{296h}	54
Figura 18 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,6: (a) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{1-72h} e (b) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{2-48h}	55
Figura 19 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S _{1-96h} , (b) S ₂₈ B ₀₈ S _{2-72h} , (c) S ₄₀ B ₀₈ S _{1-48h} , (d) S ₄₀ B ₀₈ S _{2-96h} , (e) S ₆₀ B ₀₈ S _{1-24h} , (f) S ₆₀ B ₀₈ S _{2-96h} , (g) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{1-24h} e (h) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{2-96h}	56
Figura 20 - Isotermas de adsorção /dessorção de N ₂ a - 196 °C das amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,6: (a) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{1-72h} e (b) S ₁₀₀ B ₀₆ S _{2-48h}	57
Figura 21 - Isotermas de adsorção /dessorção de N ₂ a - 196 °C amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S _{1-96h} , (b) S ₂₈ B ₀₈ S _{2-72h} , (c) S ₄₀ B ₀₈ S _{1-48h} , (d) S ₄₀ B ₀₈ S _{2-96h} , (e) S ₆₀ B ₀₈ S _{1-24h} , (f) S ₆₀ B ₀₈ S _{2-96h} , (g) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{1-24h} e (h) S ₁₀₀ B ₀₈ S _{2-96h}	57

Figura 22 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,6: (a) S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -72h e ampliação de 1500x e (b) S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -48h e ampliação de 7000x	60
Figura 23 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -96h, (b) S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -72h, (c) S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -48h, (d) S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -96h, (e) S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -24h, (f) S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -96h, (g) S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -24h e (h) S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -96h	60
Figura 24 - Curvas de TPD-NH ₃ das amostras sintetizadas com razão com razão OH/SiO ₂ = 0,8: (a) S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -96h, (b) S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -72h, (c) S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -48h, (d) S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -96h, (e) S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -24h, (f) S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -96h, (g) S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -24h e (h) S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -96h	62
Figura 25 - Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C para as amostras S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -96h, S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -72h e S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -96h	64
Figura A1 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 28, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	75
Figura A2- Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 28, OH/Si= 0,6 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	75
Figura A3 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 28, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	76
Figura A4 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 28, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	76
Figura A5 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	77
Figura A6 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	77
Figura A7 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	78
Figura A8 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	78
Figura A9 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	79
Figura A10 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	79
Figura A11 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas.....	80
Figura A12 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 60, OH/Si = 0,8 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	80
Figura A13 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 100, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₁ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	81
Figura A14 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 100, OH/Si = 0,6 e semente CHAS ₂ nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	81

Figura A15 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	82
Figura A16 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas	82
Figura B1 - Micrografias de varreduras da semente CHAS_1 com: (a) 100x e (b) ampliação 2000x	83
Figura B2 - Micrografias de varreduras da semente CHAS_2 com: (a) ampliação 1000x e (b) ampliação 10000x	83
Figura B3 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{06}\text{S}_{124\text{h}}$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x	84
Figura B4 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{06}\text{S}_{224\text{h}}$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x	84
Figura B5 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_{196\text{h}}$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x	85
Figura B6 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_{272\text{h}}$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x	85
Figura B7 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_{148\text{h}}$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x	86
Figura B8 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_{296\text{h}}$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x	86
Figura B9 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_{124\text{h}}$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x	87
Figura B10 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_{224\text{h}}$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x	87
Figura B11 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_{124\text{h}}$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x	88
Figura B12 - Micrografias de varreduras da amostra $\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_{296\text{h}}$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)	18
Tabela 2 - Patentes depositadas no Espacenet, USPTO, WIPO e DERWENT	18
Tabela 3- Artigos científicos no portal da Capes	19
Tabela 4 - Cronologia do desenvolvimento do estudo das zeólitas	21
Tabela 5 - Fontes químicas e sua função básica na síntese de uma zeólita	26
Tabela 6 - Efeitos das razões molares no processo de cristalização	29
Tabela 7 - Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas	34
Tabela 8 - Nomenclatura das amostras	35
Tabela 9 - Condições da síntese para as amostras da SSZ-13 sem adição de sementes e 24 horas de cristalização	36
Tabela 10- Condições da síntese para as amostras da SSZ-13	38
Tabela 11 - Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e sem sementes.....	41
Tabela 12- Resultados das sementes CHAS ₁ e CHAS ₂	43
Tabela 13 - Quantificação das etapas de perdas de massas das sementes de cristalização	44
Tabela 14 - Propriedades texturais das sementes de cristalização	45
Tabela 15 - Resultados das caracterizações de acidez obtidos por TPD-NH ₃ das sementes	48
Tabela 16 - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e semente CHAS ₁	49
Tabela 17 - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e semente CHAS ₂	50
Tabela 18 - Quantificação das etapas de perdas de massas das amostras de SSZ-13	56
Tabela 19 - Propriedades texturais das amostras de SSZ-13	63
Tabela 20 - Resultados das caracterizações de acidez obtidos por TPD-NH ₃	65

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
ATG	Análises termogravimétricas
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
CC	Cloreto de colina
CHA	Tipo de estrutura zeolítica (Chabazita)
DRX	Difratometria de raios X
FAU	Tipo de estrutura zeolítica (Faujasita)
FCC	Craqueamento Catalítico Fracionado
	Associação Internacional de zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
IZA	
LTA	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type A</i>)
LTX	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type X</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SAR	Razão Sílica/Alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (do inglês: <i>Silica/Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidades secundárias de construção (do inglês: <i>Secondary building units</i>)
SSU	Subunidades estruturais (do inglês: <i>Subunits structure units</i>)
SSZ-13	Tipo de estrutura zeolítica (Chabazita)
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamônio
TMAdaOH	Hidróxido de N, N,N-trimetil-1-adamantamônio
TPD	Dessorção de amônia a temperatura programada
ZSM-5	Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil Five</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	RELEVÂNCIA DO TEMA	17
3	OBJETIVOS	20
3.1	Objetivo Geral	20
3.2	Objetivos Específicos	20
4	REVISÃO DA LITERATURA	21
4.1	Zéolitas: Aspectos Gerais	21
4.1.1	Definição e Histórico	21
4.1.2	Estrutura das Zeólitas	22
4.2	Propriedades das Zeólitas	24
4.2.1	Acidez	24
4.2.2	Elevada Estabilidade Térmica	24
4.2.3	Seletividade	25
4.2.4	Troca Iônica	25
4.3	Zéolitas Sintéticas	26
4.3.1	Síntese Hidrotérmica	26
4.3.2	Mecanismo de Síntese	26
4.3.3	Síntese de Zeólitas com Direcionador Orgânico	27
4.3.4	Síntese de Zeólitas com Sementes	28
4.3.5	Principais Parâmetros que Influenciam a Síntese de Zeólitas	28
4.4	Zéolita Chabazita	29
4.5	Zéolita SSZ-13	30
4.6	Técnicas de Caracterizações	31
4.6.1	Difração de Raios X (DRX)	31
4.6.2	Adsorção de Nitrogênio - Método BET	31
4.6.3	Análises Termogravimétricas (ATG/ATD)	32

4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.6.5	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	32
4.7	Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo	33
5	METODOLOGIA	34
5.1	Reagentes Utilizados	34
5.2	Nomenclatura das Amostras	34
5.3	Sínteses das Zeólitas SSZ-13 com Cloreto de Colina e sem Adição de Sementes	35
5.4	Síntese das Sementes de Cristalização	36
5.4.1	Síntese da Semente CHAS ₁	36
5.4.2	Síntese da Semente CHAS ₂	37
5.5	Sínteses da Zeólita SSZ-13 com Cloreto de Colina e Sementes de Cristalização	37
5.5.1	Separação, Lavagem e Secagem dos Produtos	38
5.5.2	Calcinação das Amostras	38
5.5.3	Troca Iônica	39
5.6	Caracterizações Físico-Químicas.....	39
5.6.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	39
5.6.2	Adsorção de Nitrogênio – Método BET	40
5.6.3	Análises Termogravimétricas (ATG)	40
5.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.6.5	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	40
6	RESULTADOS.....	41
6.1	Sínteses com Cloreto de Colina e sem Adição de Sementes	41
6.1.1	Difratometria de Raios X.....	41
6.2	Sínteses das Sementes de Cristalização.....	42
6.2.1	Difratometria de Raios X.....	43
6.2.2	Análises Termogravimétricas (ATG)	44
6.2.3	Adsorção de Nitrogênio – Método BET	45

6.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
6.2.5	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	47
6.3	Sínteses com Cloreto de Colina e Sementes de Cristalização	48
6.3.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	51
6.3.1.1	Sínteses com razão OH/SiO ₂ = 0,6	51
6.3.1.2	Sínteses com razão OH/SiO ₂ = 0,8	53
6.3.2	Análises Termogravimétricas (ATG)	54
6.3.3	Adsorção de Nitrogênio (BET).....	57
6.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
6.3.5	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	62
6.4	Atividade Catalítica	64
7	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A – Difratogramas de raios X das amostras de SSZ-13 com cloreto de colina e sementes de cristalização.....	75
	APÊNDICE B – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de SSZ-13 com cloreto de colina e sementes de cristalização.....	83

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, essas inúmeras aplicações das zeólitas tem incentivado muitos pesquisadores a sintetizar novos tipos de materiais bem como otimizar as condições de sínteses.

Cerca de quarenta e seis zeólitas naturais foram identificadas nos últimos 200 anos, as mais comuns são analcime, chabazita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita e estilbita. Em contrapartida, são conhecidas um pouco mais de duzentas zeólitas sintéticas. A zeólita chabazita (CHA), pode ser encontrada tanto na sua forma natural como sintetizada e materiais com estruturas CHA são de grande interesse industrial.

A zeólita chabazita apresenta razões baixas de Si/Al, em torno de 2-5, largos canais tridimensionais interconectados ($6,7 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$) e anéis de 8 membros ($3,8 \text{ \AA} \times 3,8 \text{ \AA}$). 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). Estudos das sínteses de zeólitas com uma nova molécula orgânica, o hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamônio (TMAdaOH), produziu a primeira zeólita chabazita, por síntese direta, com razão Si/Al elevada, por volta de 12, sendo este novo material denominado de zeólita SSZ-13.

Sintetizada pela primeira vez em 1985 por Zones, a SSZ-13 é uma zeólita que tem atraído muita atenção devido às suas várias aplicações em catálise como na redução catalítica seletiva de NO_x com NH_3 (KWAK et al., 2010; FICKEL et al., 2011; PAOLUCCI et al., 2014), produção de propileno a partir de etileno (WEILI DAI et al., 2014), reação Metanol-Olefina (MTO) (SOMMER et al., 2010) e adsorção de CO_2 (HUDSON et al., 2012; PHAM et al., 2014). Porém, um dos empecilhos para a realização da síntese dessa zeólita é o custo elevado do direcionador TMAdaOH que limita grandemente a pesquisa extensiva e aplicações industriais.

A síntese da SSZ-13 rende muitos estudos no que tange a melhoria e otimização, visando a obtenção de estruturas de elevada cristalinidade em reduzidos tempos de cristalização com o emprego de direcionadores de estruturas alternativos, de baixo custo e favoráveis

ambientalmente. Assim, neste trabalho é proposto a síntese da zeólita SSZ-13 com uso combinado de sementes de cristalização e cloreto de colina como direcionador alternativo. O cloreto de colina foi escolhido por ser amplamente disponível no mercado a preços mais baixos, ser biodegradável e não tóxico e ter grande facilidade de armazenamento. O emprego de sementes tem como objetivo acelerar o processo de cristalização, dessa forma poderá se obter a zeólita com tempos mais curto, tornando estas rotas alternativas muito mais econômicas e com grande potencial de aplicação industrial. As amostras de SSZ-13 obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, análises termogravimétricas (ATG/ATD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). As zeólitas SSZ-13 mais promissoras obtidas na forma ácida (HSSZ-13) foram avaliadas na reação modelo de craqueamento do n-hexano.

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

Atualmente, existe um grande interesse na síntese da zeólita chabazita, especialmente com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*high-silica*), denominada zeólita SSZ-13, por proporcionar catalisadores com baixa densidade de sítios ácidos, que são resistentes a desativação por deposição de coque (WEILI DAI et al., 2014), além das inúmeras aplicações industriais deste material, por exemplo, como catalisador (na forma Cu-SSZ-13) para a redução catalítica seletiva de NO_x (HAN et al., 2017; ZHAO et al., 2017; DEKA et al., 2012; YANG et al., 2012; REN et al., 2011).

É relatado na literatura, a síntese da SSZ-13 com a utilização de direcionadores orgânicos de estrutura, um dos seus principais direcionadores é o N,N,N-trimetil-1-adamantamônio (TMAdaOH). O desafio nas sínteses das SSZ-13 consiste no custo elevado do TMAdaOH, o que inviabiliza a produção destes materiais em larga escala. Uma das alternativas para a produção deste material seria o uso combinado de um direcionador orgânico de menor custo com sementes de cristalização.

Diante disso, realizou-se uma análise dos documentos recuperados das tecnologias existentes, dos países e das instituições desenvolvedoras, para determinar as tendências e os desafios na síntese da SSZ-13. Para as buscas, as referências foram as seguintes palavras-chave: Zeólita, SSZ-13, sínteses, sementes e cloreto de colina. Para bases de dados em inglês, foram utilizados os termos *Zeolite, SSZ-13, synthesis, seeds and choline chloride*.

Foram utilizadas as seguintes bases de dados:

- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): ênfase nas patentes nacionais;
- *Espacenet*: as buscas foram concentradas nos documentos depositados na Europa;
- *United States Patent Trademark Office (USPTO)*: buscas de documentos depositados nos Estados Unidos;
- *World Intellectual Property Organization (WIPO)* e *Derwent Innovations Index (DII)*: ênfase nos documentos depositados internacionalmente;
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES): buscou-se artigos científicos na área de pesquisa.

A Tabela 1 apresenta o número de patentes depositadas no Brasil de acordo com o INPI. A pesquisa realizada indicou que existem 85 patentes depositadas relacionadas à tecnologia de zeólitas no Brasil, dos quais foram obtidos 0 (zero) documentos utilizando os termos “zeólita e SSZ-13”, indicando uma baixa atividade de pesquisa sobre o assunto por parte das instituições

nacionais. Este fato indica uma lacuna que pode ser explorada pelos pesquisadores para desenvolverem processos sobre a síntese da zeólita SSZ-13.

Tabela 1 - Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)

Palavras-Chave (Título)	Números de Patentes depositadas no Brasil
Zeólita	85
Zeólita e SSZ-13	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cloreto de Colina	0
Zeólita e Síntese e SSZ-13 e Cloreto de Colina e Semente	0

Fonte: Autora, 2017.

Através da análise da Tabela 2 pode-se observar que ao comparar com os documentos depositados no Brasil, houve um aumento nos números de patentes com os termos “*zeolite and SSZ-13*”, porém para os termos “*Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Choline Chloride and Seed*” não foi obtido nenhum documento. Vale ressaltar que os resultados encontrados nas Tabelas 1 e 2 podem apresentar números globais menores, pois há duplicidade de alguns documentos (mesmo documento em países diferentes).

Tabela 2 - Patentes depositadas no Espacenet, USPTO, WIPO e DERWENT

Palavras-Chave (Título)	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)	DERWENT
Zeolite	>10.000	48.366	46.925	30.128
Zeolite and SSZ-13	8	252	9	11
Zeolite and Synthesis and SSZ-13	2	0	0	2
Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Choline Chloride	0	0	0	0
Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Choline Chloride and Seed	0	0	0	0

Fonte: Autora, 2017.

Com relação aos artigos científicos publicados (Tabela 3), destacam-se os trabalhos de:

- Mu et al. (2017), que produziram a zeólita SSZ-13 utilizando o TMAdaOH para estudar o efeito do pré-tratamento com ultrassom na síntese hidrotérmica deste material;

- Jun et al. (2016), relatam a síntese da SSZ-13 através da conversão da Zeólita Y com a presença do direcionador iodeto de N, N-trimetil-1-adamantanamina (TMAda-I);
- Xu et al. (2014), relatam a síntese da SSZ-13 com o uso do direcionador orgânico cloreto de colina para a aplicação deste material na redução catalítica seletiva de NO_x com NH₃, embora o trabalho apresente a utilização de um direcionador orgânico de menor custo, os tempos de síntese são elevados (120 horas).

Tabela 3 - Artigos científicos no portal da Capes

Palavras-Chave	Números de Artigos Científicos
<i>Zeolite</i>	37.354
<i>Zeolite and SSZ-13</i>	88
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13</i>	22
<i>Zeolite and SSZ-13 and TMAdaOH</i>	58
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Choline Chloride</i>	1
<i>Zeolite and Synthesis and SSZ-13 and Choline Chloride and Seed</i>	0

Fonte: Autora, 2017.

Estes artigos reiteram a relevância atual do tema desta dissertação, pois nota-se que há inexistência de trabalhos publicados sobre o tema e fica claro que quanto mais refinada e específica à pesquisa, mais restrito o número de documentos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese da zeólita SSZ-13 via método hidrotérmico com o uso combinado de agente direcionador de menor custo e sementes de cristalização.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar amostras da zeólita chabazita (material com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) a partir de géis inorgânicos, com ou sem adição de íons fluoretos, para utilização como sementes de cristalização;
- Desenvolver rotas de síntese para obtenção da zeólita SSZ-13 a partir de géis inorgânicos com adição de sementes e cloreto de colina;
- Caracterizar os materiais sintetizados por diversas técnicas de análises, a fim de estabelecer as rotas mais promissoras de síntese de SSZ-13 com sementes e adição do cloreto de colina;
- Identificar a influência dos principais parâmetros de síntese (tipo de sementes, tempo de cristalização, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão OH/SiO_2);
- Submeter as amostras que obtiveram melhores resultados de propriedades texturais, a partir da adsorção de nitrogênio e a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) a avaliação catalítica através da reação modelo de craqueamento de n-hexano, com base da conversão e seletividade a diversos produtos.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Zeólitas: Aspectos gerais

4.1.1 Definição e histórico

Os alumino-silicatos podem ser amorfos ou ordenados e, estes últimos, podem ter uma estrutura micro ou mesoporosa. Particularmente, os alumino-silicatos cristalinos microporosos são denominados zeólitas (MARTINS, 2008). Em 1756, Alex Fredrik Cronstedt, um mineralogista e químico sueco, documentou a primeira zeólita mineral, a estilbita, cujo nome deriva do grego que significa, “que brilha”, que intumescia quando aquecida. Cronstedt reconheceu as zeólitas como uma nova classe de minerais que consistem em aluminossilicatos hidratados e deu-lhes este nome devido à junção das duas palavras gregas *zeo* e *lithos*, que juntas significam pedra que ferve (MOSCOU, 1991).

Segue-se uma breve cronologia da história do desenvolvimento do estudo das zeólitas (Tabela 4):

Tabela 4 - Cronologia do desenvolvimento do estudo das zeólitas

Ano	Investigadores	Descobertas/Inovações
1756	Fredrik Cronstedt	Descobertas das zeólitas ao observar que a estilbita intumescia ou começava a saltitar quando aquecida
1862	H. Sainte-Claire Deville	Sintetizou a primeira zeólita - Levinita
1896	G. Friedel	Verificou que as zeólitas tinham estruturas porosas, observando a retenção de líquidos como álcool, benzeno e clorofórmio em zeólitas desidratadas
1909	F Grandjean	Verificou que a chabazita adsorvia amônia, ar e hidrogênio.
1925	Weigel e Steinhoff	Verificaram a primeira ação da peneira molecular, visto que a chabazita desidratada adsorvia água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas não adsorvia acetona, éter ou benzeno.
1932	McBain	Conceito de peneira molecular foi proposto e introduzido
1949-1954	Milton e. Breck	Descobriram e sintetizaram as zeólitas comerciais A, X e Y.
1967-1969	Mobil Oil (empresa)	Reporta a síntese das zeólitas BEA e ZSM-5
1992	Mobil Oil (empresa)	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41
1994 – Atual	Diversos pesquisadores	Síntese de zeólitas nanocristalinas e modificações de zeólitas.

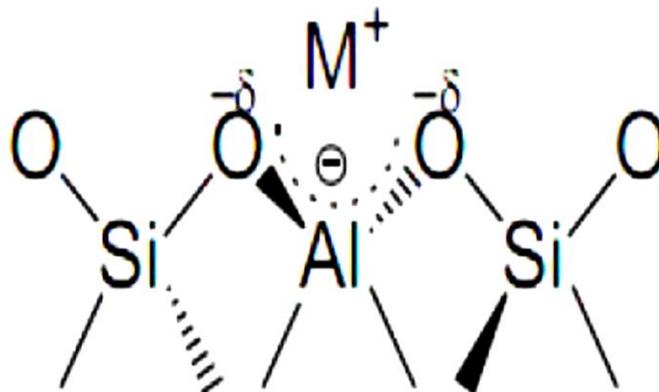
Fonte: Adaptado de MOSCOU, 1991; GUISNET e RIBEIRO, 2004.

4.1.2 Estrutura das zeólitas

Um conceito mais abrangente para definir um material como zeólita é descrito pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association (IZA)*, que considera zeólita como toda substância cristalina caracterizada por uma rede de tetraedros interligados, cada um consistindo de 4 átomos de oxigênio envolvendo um cátion.

A estrutura cristalina deste grupo de materiais é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4^- , onde T representa os átomos de silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura as quais são neutralizadas por cátions de compensação, conforme a Figura 1. Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades (NAGY et al.,1998).

Figura 1 - Arranjo estrutural básico de zeólita

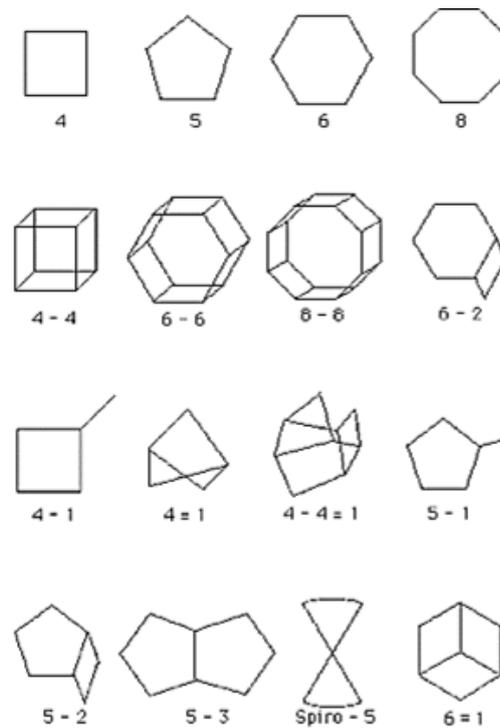


Fonte: MARTINS e CARDOSO, 2006.

Em geral, sua fórmula química é $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$, onde n é a valência do cátion M e z pode variar de dois até o infinito segundo a regra de Loewenstein (BRAGA e MORGON, 2007).

As redes de zeólitas podem ser conceituadas por modelo de unidades finitas (cadeia) ou infinitas (camada). O modelo finito de unidades encontradas a partir da unidade primária tetraédrica TO_4 é mostrado na Figura 2, onde estas são chamadas de unidades secundárias, *Secondary Building Units (SBU)*, podendo haver formações com até 16 átomos T.

Figura 2 - Exemplos de SBU's e seus símbolos



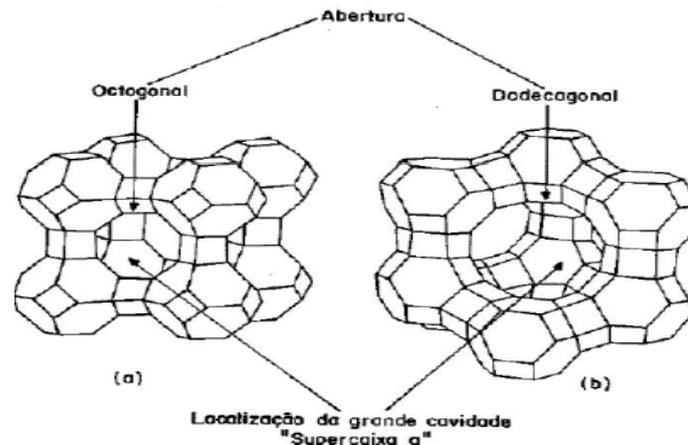
Fonte: BRAGA e MORGON, 2007.

As interações tridimensionais levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo material. Assim, cada tipo de zeólita possuirá uma estrutura cristalina bem definida com tamanhos de poros específicos (BRAGA e MORGON, 2007).

Os tamanhos dos poros e dos canais, bem como, sua textura, dependem diretamente do modo como as SBU's se conectam para compor o arranjo tridimensional. As cavidades se distinguem dos poros e canais, não se estendendo infinitamente pela estrutura. A ligação das SBU's ocorre pela junção T-O-T formando poliedros. Estes poliedros formam as unidades terciárias, cujas cavidades são identificadas por letras gregas α, β, γ , etc.

A estrutura zeolítica pode também ser representada através de formas poliédricas, conforme, Figura 3:

Figura 3 - a) Estrutura da zeólita A; b) Estrutura da zeólita X ou Y



Fonte: AGUIAR et al.,2002.

4.2 Propriedades das zeólitas

A estrutura das zeólitas confere às mesmas, propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: acidez, elevada estabilidade térmica, seletividade de forma e troca-iônica.

4.2.1 Acidez

A aplicação de uma zeólita depende seguramente de sua característica ácida, sendo seu potencial ácido a sua principal propriedade, apresentando em sua rede cristalina sítios ácidos de Brønsted e Lewis. O sítio ácido é capaz tanto de transferir próton do sólido para a molécula adsorvida (este tipo de centro ácido é chamado de sítio de Brønsted) quanto um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (este tipo é chamada de sítio ácido de Lewis). Em geral, as zeólitas possuem ambos em sua estrutura (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A acidez nos aluminossilicatos encontra-se em seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes maior do que o ácido sulfúrico concentrado (AFONSO et al., 2004).

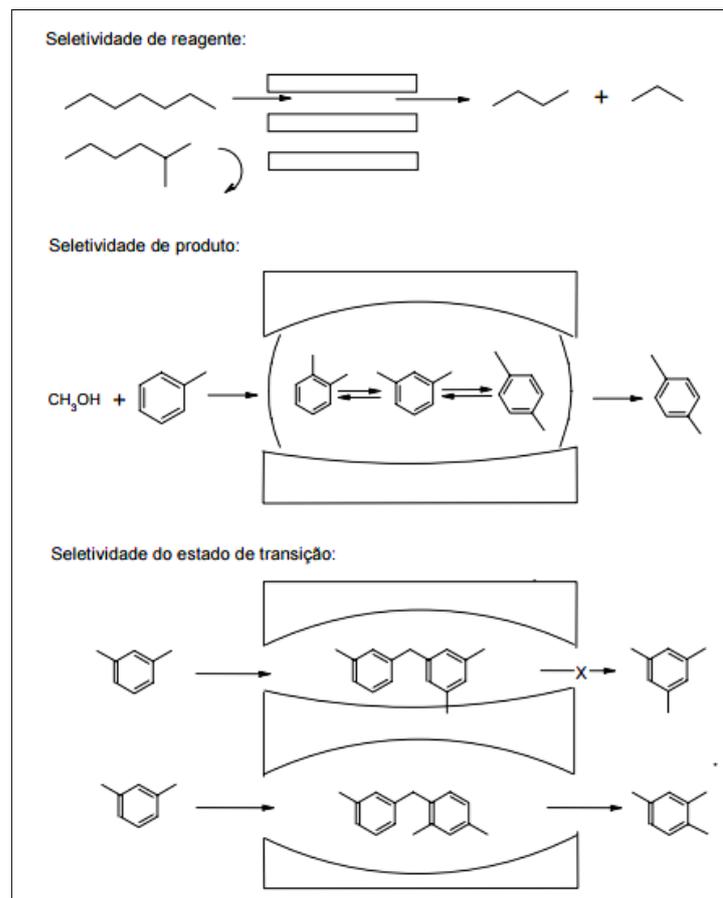
4.2.2 Elevada estabilidade térmica

A estabilidade térmica é importante porque a maioria dos processos de reações ou separações é realizada a altas temperaturas. A estabilidade térmica varia em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com a composição química. As zeólitas com baixo teor de silício possuem temperatura de decomposição em torno de 700 °C, enquanto os materiais de alta sílica apresentam estabilidade em temperaturas de até 1300 °C (PAYRA e DUTTA, 2003).

4.2.3 Seletividade

A estrutura tridimensional com seletividade de forma, possibilita a utilização das zeólitas como peneiras moleculares permitindo que apenas moléculas de diâmetros cinéticos determinados possam fluir pelos poros e cavidades. Essa complexa rede de canais lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (CSICSERY, 1986), como esquematizados na Figura 4.

Figura 4 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares



Fonte: SMART e MOORE, 1992.

4.2.4 Troca iônica

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa e permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e o meio externo. A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas (MAIA, 2007). Entretanto, essa transferência de matéria é limitada pelo diâmetro de poros da zeólita, sendo que só poderão entrar ou sair deste espaço cristalino àquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita para outra (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

4.3 Zeólitas sintéticas

Em 1949, foram desenvolvidas as primeiras zeólitas sintéticas, começando com a mordenita e depois zeólitas A (ou LTA de “Linde Type A”), X (LTX de “Linde Type X”) e Y (LTY de “Linde Type Y”). O auge dessa produção ocorreu nas décadas de 80 e 90 quando espécies com microporos eram desenvolvidas para atender as exigências das mais variadas reações, o que nem sempre era possível com as zeólitas naturais, já que apresentam muitos defeitos e impurezas ao longo de suas estruturas (HEANEY et al.,1994).

4.3.1 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é considerada o método mais eficiente de sintetizar um grande número de zeólitas e materiais microporosos (XU et al., 2007). Este processo de cristalização ocorre, no caso de zeólitas, a temperaturas na faixa de 100-200 °C, em meio aquoso e a pressão autógena, ou seja, a uma pressão equivalente a pressão de vapor saturado da água na temperatura da síntese. Sendo que, a maioria das fases cristalinas obtidas nestas condições são metaestáveis e se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de maior estabilidade relativa.

As fontes químicas que são, em princípio, necessárias para a síntese de uma zeólita estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Fontes químicas e sua função básica na síntese de uma zeólita

Fontes	Função (ões)
SiO ₂	Gerar as unidades básicas de construção da estrutura.
AlO ₂ ⁻	Originar a carga na estrutura.
OH ⁻	Mineralizador, preencher os poros.
Cátion alcalino	Cátion de compensação, preencher os poros.
Direcionador orgânico	Cátion de compensação da carga da estrutura e preenchimento dos poros possibilitando a cristalização de determinadas zeólitas.
Água	Solvente, preencher os poros.

Fonte: Autora, 2017.

4.3.2 Mecanismo de síntese

A síntese hidrotérmica de uma zeólita consiste na mistura das fontes contendo silício e alumínio, agente mineralizante (cátion de compensação) sob condições de tempo, temperatura e pH relativamente elevado e pressão controlada (GRECCO e RANGEL, 2013).

Segundo Cundy e Cox (2005), uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita nos seguintes termos:

- a. Reagentes amorfos, contendo sílica e alumina, são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico ($\text{pH} > 11$);
- b. A mistura reacional é aquecida normalmente numa autoclave selada (para temperaturas reacionais acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- c. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos, até atingir o período de indução;
- d. Após o “período de indução” (c), ocorre a nucleação (processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), onde o produto zeolítico cristalino pode ser detectado;
- e. Geralmente, praticamente, todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).

4.3.3 Síntese de zeólitas com direcionador orgânico

Muitas zeólitas podem ser sintetizadas utilizando-se exclusivamente reagentes inorgânicos, e todas as estruturas estudadas até 1961, tal como as estruturas LTA e FAU, foram obtidas desta maneira. Entretanto, no início dos anos de 1960 vários procedimentos de síntese começaram a empregar compostos orgânicos, especialmente sais de amônio quaternário (R_4N^+). Estes compostos foram chamados de direcionadores de estrutura, pois há muitas evidências de que as estruturas zeolíticas se formam ao seu redor, em alguns casos encapsulando-os de forma permanente e induzindo a formação de uma estrutura zeolítica específica (VIEIRA, RODRIGUES e MARTINS, 2014).

Os direcionadores orgânicos de estrutura, tal como os sais de amônio quaternários, impõem certa restrição à densidade de cargas da estrutura zeolítica, pois eles atuam também como cátions de compensação da estrutura zeolítica. O resultado desta interação do direcionador catiônico com a estrutura zeolítica aniônica é a formação de zeólitas com elevada razão Si/Al, característica que é importante para algumas aplicações principalmente catalíticas (VIEIRA, RODRIGUES e MARTINS, 2014).

4.3.4 Síntese de zeólitas com sementes

É conhecido desde o final dos anos sessenta, a adição de cristais de sementes da fase zeolítica desejada à mistura de síntese. Segundo Cundy e Cox (2005), esta prática tem como principais efeitos a redução do tempo de síntese, devido ao aumento da taxa de cristalização, e a obtenção de materiais com menor teor de impurezas. A função principal das sementes é fornecer ao sistema a área superficial sobre a qual os produtos possam se desenvolver, evitando assim a necessidade de geração desta superfície pelo próprio sistema.

4.3.5 Principais parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas

Para Barrer (1982), as variáveis termodinâmicas envolvidas na síntese de zeólitas, são: temperatura, pressão e composição química da mistura reacional. Contudo, estas variáveis não necessariamente determinam o resultado da síntese, já que o produto é metaestável e o controle cinético pode ser primordial para o sucesso na obtenção da fase desejada no tempo da reação.

A temperatura de cristalização é um dos parâmetros mais importantes em uma síntese, pois, cada rota de síntese de zeólitas apresenta faixas de temperatura específicas, nas quais é possível obter a estrutura desejada. De maneira geral, as zeólitas com baixo teor de sílica são formadas em temperaturas próximas a 100 °C, enquanto as de alta sílica necessitam de temperaturas mais elevadas (normalmente entre 100 e 200 °C) para serem obtidas. O acréscimo da temperatura ocasiona o aumento da taxa de nucleação e, de forma mais acentuada, a taxa de crescimento dos cristais, produzindo assim cristais de maior tamanho (DAVIS e LOBO, 1992).

Normalmente, a síntese hidrotérmica de zeólitas, é realizada em meio fortemente básico ($\text{pH} > 11$), com a razão OH^-/SiO_2 sendo definida como alcalinidade da mistura reacional. O íon hidróxido atua como excelente solubilizante e mineralizante, e sua concentração pode alterar o tempo de cristalização, a composição e até mesmo o tipo de 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).

As zeólitas apresentam condições de crescimento específicas para cada tipo de estrutura. Uma grande maioria é obtida em condições muito restritas de SAR, sendo essa relação presente na mistura reacional responsável pela natureza da fase cristalina, composição da estrutura, o tamanho dos cristais, a morfologia e obviamente a distribuição de Si e Al na rede cristalina (SZOSTAK, 1998).

A composição global da mistura reacional geralmente se expressa, no caso das zeólitas, pelas seguintes razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^-$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, OH^-/SiO_2 e cátion(s) inorgânico(s)/ SiO_2 . A Tabela 6 mostra os efeitos dessas razões no processo de cristalização.

Tabela 6 - Efeitos das razões molares no processo de cristalização

Razão Molar	Efeito Principal
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^-$	Composição da estrutura
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Transporte de espécies, velocidade de cristalização
OH^-/SiO_2	Transporte de espécies, peso molecular do gel de síntese
Cátion(s) inorgânico(s)/ SiO_2	Distribuição catiônica, tipo de estrutura

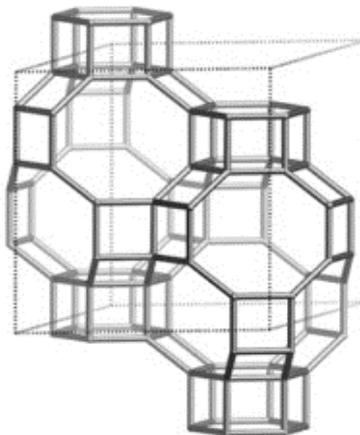
Fonte: GIANNETTO, 1990.

4.4 Zeólita Chabazita

A zeólita chabazita pode ser obtida como mineral natural ou sintetizada. Chabazitas naturais, ocorre predominantemente em cavidades de rochas basálticas, no entanto, apresentam composição química variáveis e purificá-las pode ser economicamente inviável (SMITH, 1962; BISH E MING, 2001). É uma das zeólitas naturais mais onipresentes e possui excelentes propriedades de troca iônica e uma ampla gama de aplicações industriais e tecnológicas (BOWMAN,2003; MONTAGNA et al., 2010).

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 (T=Al, Si ou P) com dimensões de $3,8 \text{ \AA} \times 3,8 \text{ \AA}$, conforme esquema da Figura 5.

Figura 5 - Unidade básica de formação da estrutura cristalina do tipo CHA, mostrando abertura de poros e a cavidade interna



Fonte: IZA, 2017.

Zeólitas com estrutura CHA contendo baixo teor de sílica (chabazita), alto teor de sílica (SSZ-13) e silicoaluminofosfato 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 e 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).

4.5 Zeólita SSZ-13

A zeólita SSZ-13 é uma zeólita sintética que foi sintetizada pela primeira vez por Zones em 1985, é um material com estrutura similar a zeólita natural chabazita, porém a razão atômica Si/Al da estrutura SSZ-13 é mais elevada do que a chabazita natural. Esta diferença de composição gera propriedades catalíticas diferenciadas. A SSZ-13, é uma zeólita de 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 tanto termicamente quanto hidrotermicamente estável e pode ser usada como catalisador (BORDIGA et al., 2005; REGLI et al., 2007; SOMMER et al., 2010) ou como adsorvente. É altamente ativa e seletiva para reações de metanol a olefina (BORDIGA et al., 2005) e pode aumentar o rendimento de olefinas com baixa emissão de carbono.

Uma busca na literatura revela um grande número de métodos de sínteses para a preparação deste material. No entanto, normalmente, o hidróxido de N, N, N-trimetil-1-adamantamônio (TMAdaOH) é o direcionador orgânico de estrutura usado para a síntese (HAN et al., 2017; ZHAOA et al., 2017; KRYCA et al., 2016; WU e HENSEN, 2014). Porém, devido ao custo elevado do direcionador TMAdaOH, diversos trabalhos têm estudado métodos alternativos de síntese da zeólita SSZ-13, com destaque para o uso de zeólita Y como fonte de Si e de Al juntamente com TEAOH como direcionador alternativos (MARTIN et al., 2015) e uso de cloreto de colina juntamente com fontes inorgânicas convencionais de Al e Si (CHEN et al., 2014; XU et al. 2015).

4.6 Técnicas de caracterizações

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

4.6.1 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 Å, 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).

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.

4.6.2 Adsorção de nitrogênio - Método BET

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, elaboraram um método para encontrar a área superficial específica, fundamentado na adsorção física, que foi chamado de método BET. O método de BET (Braunauer, Emmet e Teller) determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção. Neste método, as medições necessárias são levadas a cabo com o catalisador encerrado numa câmara (enfreada num banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso (CIOLA, 1981).

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra, conforme a Equação 1, denominada de Isoterma de Adsorção e representa uma relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão de equilíbrio à temperatura constante.

$$n=f(P)T, \text{ gás,sólido} \quad (1)$$

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), existem seis tipos de isotermas caracterizando a maioria dos sólidos, concordante com a faixa de tamanho dos poros: microporosos, diâmetros de poros menores que 2 nm; mesoporosos, entre 2 e 50 nm; macroporosos, maiores que 50 nm. Destas seis isotermas, quatro são pertinentes aos catalisadores (I, II, IV e VI), e especificamente as isotermas do tipo I são características dos catalisadores microporosos (CIOLA, 1981; SOUZA, 2001).

4.6.3 Análises termogravimétricas (ATG/ATD)

A análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD) podem ser empregadas para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos (CORRÊA, 1996).

A análise termogravimétrica (ATG) é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. Já a análise termodiferencial (ATD), nada mais é que o arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura é uma análise microestrutural que permite observar a morfologia dos cristais formados. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 2002).

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

A técnica de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD – NH₃) permite a obtenção de resultados satisfatórios através de análises simples e reprodutíveis, é realizada a fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nas amostras.

Nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte. A etapa inicial da análise consiste na limpeza da amostra. A função desta etapa é a remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador. Após esta etapa, a amostra, quando necessário, é reduzida para ficar na forma ativada, da mesma forma que a amostra é tratada quando é realizada uma reação catalítica. A segunda parte da técnica é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida a um fluxo do adsorvato. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através

da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado (MOURA, 2001).

4.7 Craqueamento catalítico de moléculas modelo

O processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é o mais importante processo de refino para a produção de combustíveis líquidos automotivos e pequenas cadeias olefínicas que são usadas como matérias-primas na indústria petroquímica. As alimentações do FCC podem ser, por exemplo, gasóleo, produtos de fundo da destilação a vácuo ou da atmosférica, e extratos lubrificantes, os quais são convertidos em produtos mais leves pelas reações de craqueamento (CORMA, GONZALEZ-ALFARO, ORCHILLES, 2001; KOUWENHOVEN, DE KROES, 2001).

O processo ocorre na presença de um catalisador que promove a quebra das moléculas de cadeias carbônicas longas para moléculas menores e aumenta a seletividade aos produtos desejados. O catalisador possui na sua formação dois componentes principais, a zeólita e a matriz. Estes componentes abrangem uma ampla variedade de materiais que são utilizados de acordo com as necessidades de cada refinaria (PAGANI,2009).

O principal componente ativo do catalisador do FCC é a Zeólita Y, na forma USY (10 a 50%). O catalisador é composto de partículas aglutinadas compostas tipicamente por uma alumina amorfa, sílica-alumina, ou uma argila. Em adição aos principais componentes, outras zeólitas, como a ZSM-5, e outros óxidos ou sais são frequentemente usados como aditivos nos vários processos de FCC. O adicional de 1 a 5% de ZSM-5 aumenta a octanagem da gasolina, eliminando compostos de baixa octanagem por produzir preferencialmente olefinas leves a partir de compostos lineares de cadeia longa (MAXWELL E STORK,2001).

5 METODOLOGIA

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo.

5.1 Reagentes utilizados

As características e a procedência dos reagentes, empregados na preparação das sementes e das zeólitas SSZ-13, são descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - 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 teor de pureza
Hidróxido de sódio	Vetec, 97% de teor de pureza
Hidróxido de potássio	Sigma-Aldrich, 85% de teor de pureza
Hidróxido de alumínio	Merck, 95% de teor de pureza
Cloreto de Colina	Sigma-Aldrich, 98% de teor de pureza
Zeólita Faujasita	NaY
Fluoreto de amônio	Sigma-Aldrich, 98% de teor de pureza
Aluminato de potássio	Produzido de acordo com Balzaretti (2009)
Água destilada	Solvente

Fonte: Autora, 2017.

5.2 Nomenclatura das amostras

As amostras preparadas foram identificadas com as equações genéricas conforme apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Nomenclatura das amostras

Amostras	Nomenclatura
Sementes de cristalização	CHAS _w
Amostras com cloreto de colina e sem sementes	S _x B _{yy} t
Amostras com cloreto de colina e com sementes	S _x B _{yy} S _z t

Fonte: Autora, 2017.

Com as seguintes identificações:

- S_w = Sementes de cristalização, com W = 1 (semente 1 com flúor) ou 2 (semente 2 com zeólita faujazita);
- S_x = Razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR), com X = 28,40,60 ou 100;
- B_{yy} = Razão OH/SiO₂ (basicidade), com YY = 0,6 ou 0,8;
- S_z = Tipo de sementes de cristalização, com Z = 1 (CHAS₁) ou 2 (CHAS₂);
- t = tempos de cristalização em horas, com t = 24,48,72 ou 96 horas.

5.3 Sínteses das zeólitas SSZ-13 com cloreto de colina e sem adição de sementes

A zeólita SSZ-13 foi sintetizada pelo método hidrotérmico com o cloreto de colina utilizado como direcionador orgânico e sem adição de sementes. As condições de sínteses foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Xu et al. (2015).

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

1. Solução A: solubilizar o hidróxido de potássio e o aluminato de sódio em 100% H₂O;
2. Solução B: adicionar o cloreto de colina na Solução A, agitar a solução durante 30 minutos;
3. Solução C: adicionar a sílica coloidal gota a gota na Solução B, agitar a solução durante 120 minutos.

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 140 °C num intervalo de 24 a 96 horas.

Os detalhes das condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 9. Foram realizados 4 tipos de sínteses, variando-se somente a razão SiO₂/Al₂O₃.

Tabela 9 - Condições da síntese para as amostras da SSZ-13 sem adição de sementes e 24 horas de cristalização

Amostra	DIR* CC/Al ₂ O ₃	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Razão OH/SiO ₂
S ₂₈ B ₀₈ 24h	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	28	0,8
S ₄₀ B ₀₈ 24h	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	40	0,8
S ₆₀ B ₀₈ 24h	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	60	0,8
S ₁₀₀ B ₀₈ 24h	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	100	0,8

DIR* = CC = cloreto de colina

Fonte: Autora, 2017.

5.4 Síntese das sementes de cristalização

Foram preparados dois tipos de sementes:

1. A partir de uma mistura reacional do qual foram utilizados os seguintes reagentes: fluoreto de amônia (NH₄F), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de alumínio (Al (OH)₃), sílica coloidal AS-40 e água destilada. Esta semente foi denominada CHAS₁.
2. A partir de uma mistura reacional do foram utilizados os seguintes reagentes: zeólita faujasita (NaY), hidróxido de potássio (KOH) e água destilada. Esta semente foi denominada CHAS₂.

5.4.1 Síntese da semente CHAS₁

As sementes CHAS₁ foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Liu et al. (2014), que considera as seguintes proporções molares entre reagentes: SiO₂/Al₂O₃ = 5; DIR/SiO₂ = 0; H₂O/SiO₂ = 35 e OH/SiO₂ = 1,38.

Primeiramente, foi necessário preparar o aluminato de potássio. Para isso utilizou-se como referência a patente publicada por Balzaretti (2009). O procedimento segue os seguintes passos:

1. Pesas o KOH e dissolver na massa de H₂O requerida;
2. Pesas o Al (OH)₃;
3. Adicionar a solução preparada em (1) em (2).

A mistura foi transferida para um reator Parr e aquecida a 150 °C, com agitação de 400 rpm durante 2 horas.

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

1. Solução A: fluoreto de amônio foi solubilizado em 50% de água requerida para síntese;
2. Solução B: hidróxido de potássio foi solubilizado em 50% de água requerida para síntese;

3. Solução C: aluminato de potássio foi adicionado à solução B;
4. Solução D: a solução A foi adicionada na mistura resultante da solução C;
5. Solução E: adicionar a sílica na mistura resultante da solução D e agitar durante 4 horas.

Decorrido esse tempo, o hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 160 °C durante 4 dias.

5.4.2 Síntese da semente CHAS₂

As sementes CHAS₂ foram preparadas segundo adaptação da metodologia apresentada por Bourgogne et al. (1985), que considera as seguintes proporções molares entre reagentes: SiO₂/Al₂O₃ = 5; DIR/SiO₂ = 0; H₂O/SiO₂ = 44,8 e OH/SiO₂ = 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% H₂O 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 hidrotermicamente a 95 °C durante 3 dias.

5.5 Sínteses da zeólita SSZ-13 com cloreto de colina e sementes de cristalização

A zeólita SSZ-13 foi sintetizada pelo método hidrotérmico com o cloreto de colina utilizado como direcionador orgânico, e 10% em massa de sementes em relação a SiO₂.

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

1. Solução A: solubilizar o hidróxido de potássio e o aluminato de sódio em 100% H₂O requerida para a síntese;
2. Solução B: adicionar o cloreto de colina na Solução A, agitar a solução durante 15 minutos;
3. Solução C: adicionar a sílica coloidal gota a gota na Solução B, agitar a solução durante 30 minutos;
4. Solução D: adicionar as sementes de cristalização (CHAS₁ ou CHAS₂), agitar a solução durante 30 minutos.

O hidrogel foi então dividido em vasos de teflons revestidos com autoclaves de aço inoxidável e tratado hidrotermicamente a 140 °C num intervalo de 24 a 96 horas.

Os detalhes das condições de síntese e composição química dos géis de partida são apresentados na Tabela 10. Foram realizados 16 tipos de sínteses, alterando-se o tipo de semente, razão SiO₂/Al₂O₃ e razão OH/SiO₂.

Tabela 10 - Condições da síntese para as amostras da SSZ-13

Amostra	Semente de cristalização	DIR* CC/Al ₂ O ₃	t (horas)	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Razão OH/SiO ₂
S ₂₈ B ₀₆ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	28	0,6
S ₂₈ B ₀₆ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	28	0,6
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	28	0,8
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	28	0,8
S ₄₀ B ₀₆ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	40	0,6
S ₄₀ B ₀₆ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	40	0,6
S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	40	0,8
S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	40	0,8
S ₆₀ B ₀₆ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	60	0,6
S ₆₀ B ₀₆ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	60	0,6
S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	60	0,8
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	60	0,8
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	100	0,6
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	100	0,6
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -t	CHAS ₁	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	100	0,8
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -t	CHAS ₂	CC/Al ₂ O ₃ = 3,5	24 - 96	100	0,8

DIR* = CC = cloreto de colina

t = tempos de cristalização (24, 48, 72 ou 96 horas)

Fonte: Autora, 2017.

5.5.1 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.

5.5.2 Calcinação das amostras

As amostras, antes da análise de adsorção, passaram por um tratamento térmico, assim foram submetidas inicialmente a uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 550 °C em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 100 mL.min⁻¹). Após a temperatura atingir 550 °C foi mantido nestas condições por 2 horas. Em seguida, o fluxo de foi substituído por ar sintético na vazão de 100 mL.min⁻¹ e o sistema foi mantido nestas condições por 8 horas.

5.5.3 Troca iônica

As amostras consideradas padrões, mais cristalinas, foram submetidas ao processo de troca iônica para a obtenção da sua forma ácida (HSSZ-13). O reagente utilizado foi o nitrato de amônio (NH_4NO_3 , $\geq 95\%$, Sigma-Aldrich), assim foram trocados cátions potássio por cátions amônio. O procedimento foi realizado da seguinte maneira: um grama (1 g) de cada material foi adicionado a 100 mL de solução de NH_4NO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação de 200 rpm por 12 horas à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a troca, os materiais foram centrifugados e lavados para remover os íons potássio (K^+) trocados e os íons nitratos (NO_3^-), e secos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

5.6 Caracterizações físico-químicas

5.6.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. 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 2 (CHESTER e DEROUANE, 2009).

$$\text{CR (\%)} = \left(\frac{\sum \text{Área}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que:

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

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

5.6.2 Adsorção de nitrogênio – Método BET

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 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo ($2\text{ }\mu\text{m}$ de mercúrio) a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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.

5.6.3 Análises termogravimétricas (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizado uma razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.6.4 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.

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

Para a dessorção de amônia à temperatura programada aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de hélio com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, a temperatura foi reduzida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a amostra submetida à corrente de amônia, para adsorção química, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas por 1 hora a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, em vazão de hélio $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vazão de hélio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana

6 RESULTADOS

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão mostrados os estudos das sínteses das zeólitas SSZ-13 com a adição do direcionador orgânico (cloreto de colina) e sem sementes de cristalização. Em seguida, serão apresentados os estudos das sínteses das sementes de cristalização (zeólitas CHA) e por fim, os estudos das zeólitas SSZ-13 com o uso combinado do direcionador orgânico com as sementes. Todos os materiais sólidos obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, principal técnica utilizada para caracterização. E as amostras mais promissoras, ou seja, mais cristalinas, foram caracterizadas pelas demais técnicas.

6.1 Sínteses com cloreto de colina e sem adição de sementes

Inicialmente, foram realizadas sínteses com cloreto de colina e sem a utilização de sementes de cristalização. A Tabela 11 apresenta os dados coletados antes e após as sínteses das amostras de SSZ-13. Verificou-se baixos rendimentos de sólidos para todas as amostras obtidas, onde as com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ e 100 praticamente não se recuperou nenhum material sólido, provavelmente devido à alta concentração de OH^- no meio reacional, acarretando na dissolução do sólido à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta.

Tabela 11 - Resultados das amostras sintetizadas com direcionador e sem sementes

Amostra	^a Rendimento pós-síntese (%)	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Inicial	^b Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Final	Fase Obtida
S ₂₈ B ₀₈ 24h	20	28	6	Amorfo
S ₄₀ B ₀₈ 24h	17	40	7	Amorfo
S ₆₀ B ₀₈ 24h	5	60	3	-----
S ₁₀₀ B ₀₈ 24h	1	100	1	-----

^a = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

^b = (Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial) x rendimento pós-síntese;

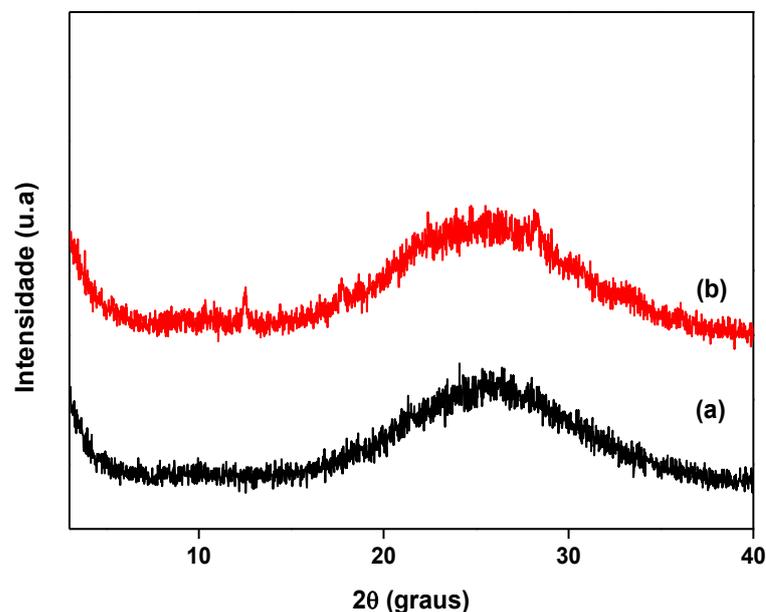
Fonte: Autora, 2017.

6.1.1 Difratometria de raios X

Na Figura 6 são mostrados os difratogramas das amostras S₂₈B₀₈24h e S₄₀B₀₈24h, onde pode-se observar que somente a utilização do agente direcionador de estrutura na composição estudada não é efetiva para a cristalização da SSZ-13, como evidenciado nos difratogramas os quais mostram que foram obtidos materiais completamente amorfos.

A partir desses resultados fica evidente que as composições de mistura reacional selecionadas para a geração das amostras de SSZ-13, utilizando somente o direcionador orgânico, é pouca reativa, indicando a necessidade da modificação da rota de síntese na tentativa de aumentar a reatividade do sistema. Para isso, avaliou-se a adição de dois tipos de sementes de cristalização.

Figura 6 - Difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, sem adição de sementes, razão OH/Si = 0,8 e com razões (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ ($\text{S}_{28}\text{B}_{08}24\text{h}$) e (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ($\text{S}_{40}\text{B}_{08}24\text{h}$)



Fonte: Autora, 2017.

6.2 Sínteses das sementes de cristalização

A Tabela 12 apresenta os dados coletados após as sínteses das sementes de cristalização CHAS_1 e CHAS_2 . Nota-se que ambas sementes apresentaram rendimentos em sólidos elevados, indicando que todos os compostos que podiam se precipitar como sólidos estão presentes no material final. Observa-se que os valores de cristalinidade foram relativamente baixos, indicando que não foram produzidas sementes altamente cristalina. A cristalinidade foi calculada utilizando como amostra padrão, ou seja, aquela 100% cristalina, a amostra sintetizada com cloreto de colina e semente CHAS_1 , por essa apresentar maior área entre os picos escolhidos.

Tabela 12- Resultados das sementes CHAS₁ e CHAS₂

Amostra	Razão OH/SiO ₂	^a Rendimento pós-síntese (%)	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Inicial	^b Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Final	Fase Formada	Crist.* (%)
CHAS ₁	1,38	98	5	5	CHA	60
CHAS ₂	0,81	80	5	4	CHA	63

^a = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

^b = (Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial) x rendimento pós-síntese + Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial da Semente x 0,1;

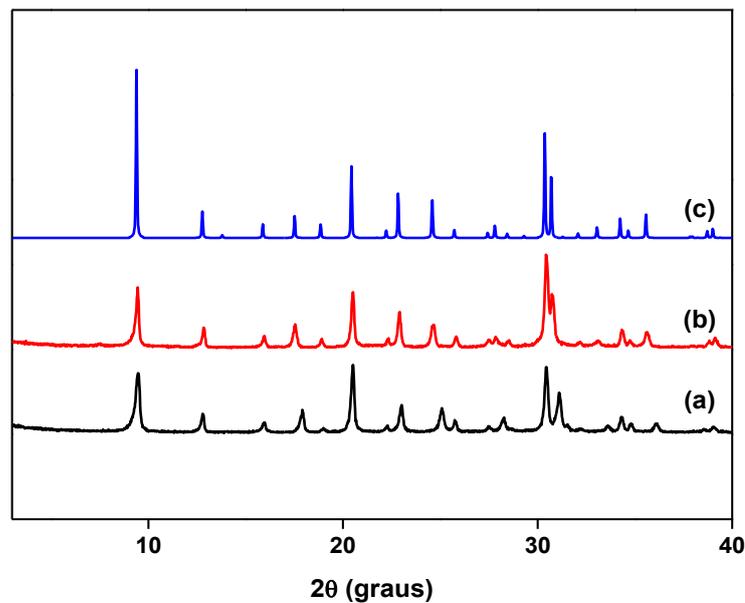
Crist.* = Cristalinidade.

Fonte: Autora, 2017.

6.2.1 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 7. Verificou-se que as sementes sintetizadas (CHAS₁ e CHAS₂) em comparação com o padrão descrito por Treacy e Higgins (2007), 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 7 - Difratogramas comparativo entre as sementes de cristalização: (a) CHAS₁, (b) CHAS₂ e (c) CHA-Treacy e Higgins (2007)



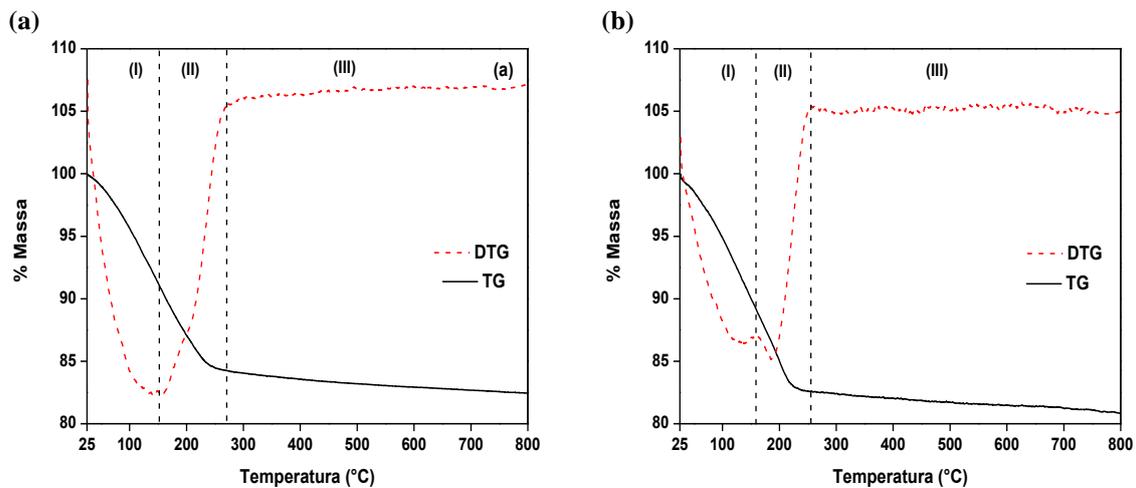
Fonte: Autora, 2017.

6.2.2 Análises termogravimétricas (ATG)

A Figura 8 exibe os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas duas sementes. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam perfis com comportamento bastante semelhantes, apresentando, basicamente, três eventos de perdas de massa. Os eventos são atribuídos a desidratação gradual da zeólita, referente às diferentes posições das moléculas de água na estrutura. Os seguintes eventos consistem (FIALIPS et al., 2004):

- I. consiste na liberação das moléculas de água presentes nos poros de maior dimensão da zeólita ($T_{\text{amb}} - 150 \text{ }^\circ\text{C}$);
- II. liberação do resquício da água que se encontram nos poros de menor dimensão ($150 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$);
- III. perda de água estrutural por condensação de grupos silanol ($290 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 8 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das sementes: (a) CHAS₁ e (b) CHAS₂



Fonte: Autora, 2017.

Os valores das perdas de massa em cada etapa foram realizados utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 13. Os resultados apresentam amostras com perdas de massa com valores aproximados.

Tabela 13 - Quantificação das etapas de perdas de massas das sementes de cristalização

Amostras	Faixas de Temperatura $^\circ\text{C}$			Perda de Massa (%)			Σ (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
CHAS ₁	$T_{\text{amb}} - 150$	150 - 290	290 - 800	8,98	7,14	1,72	17,84
CHAS ₂	$T_{\text{amb}} - 150$	150 - 280	280 - 800	9,58	7,54	1,61	18,73

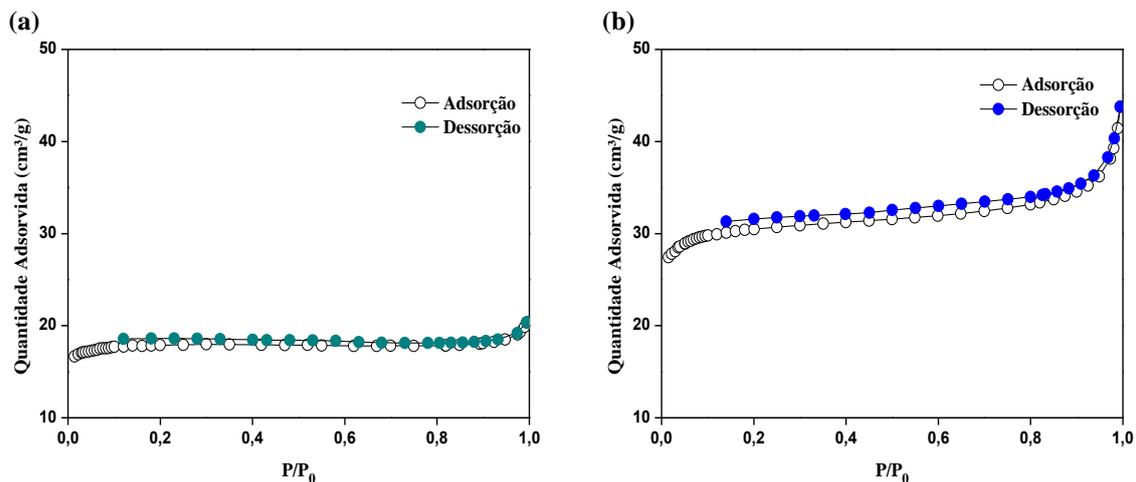
Fonte: Autora, 2017.

6.2.3 Adsorção de nitrogênio – Método BET

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das sementes de cristalização são mostradas na Figura 9. Essas análises permitem determinar as áreas superficiais e os volumes de poros, utilizando o método BET, na faixa de P/P_0 de 0,01 a 1,0.

De acordo com a Figura 9, ambas isotermas possuem 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. Nota-se pela Figura 9, para ambas amostras, que foi adsorvido pequenas quantidades de nitrogênio, o que provavelmente pode ser atribuído ao fato de que a existência de K^+ no canal pequeno de 8 anéis da zeólita chabazita impediu fortemente a adsorção de nitrogênio.

Figura 9 - Isotermas de adsorção /dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das sementes: (a) CHAS_1 e (b) CHAS_2



Fonte: Autora, 2017.

A Tabela 14 apresenta as propriedades texturais das sementes de cristalização como: área BET (A_{BET}), área externa (A_{EX}), área microporosa (A_{micro}) e volume de microporos (V_{micro}). Nota-se que a semente CHAS_2 apresentou melhores propriedades texturais em relação a CHAS_1 . Porém, ambas sementes apresentaram áreas superficiais relativamente baixas e volumes de microporos baixos se comparados aos reportados na literatura (LIU et al.,2014; JI et al.,2015).

Tabela 14 - Propriedades texturais das sementes de cristalização

Amostras	A ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)			V ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
	A_{BET}	A_{Ex}	A_{Micro}	V_{Micro}
CHAS_1	69	3	66	0,026
CHAS_2	117	14	103	0,041

Fonte: Autora, 2017.

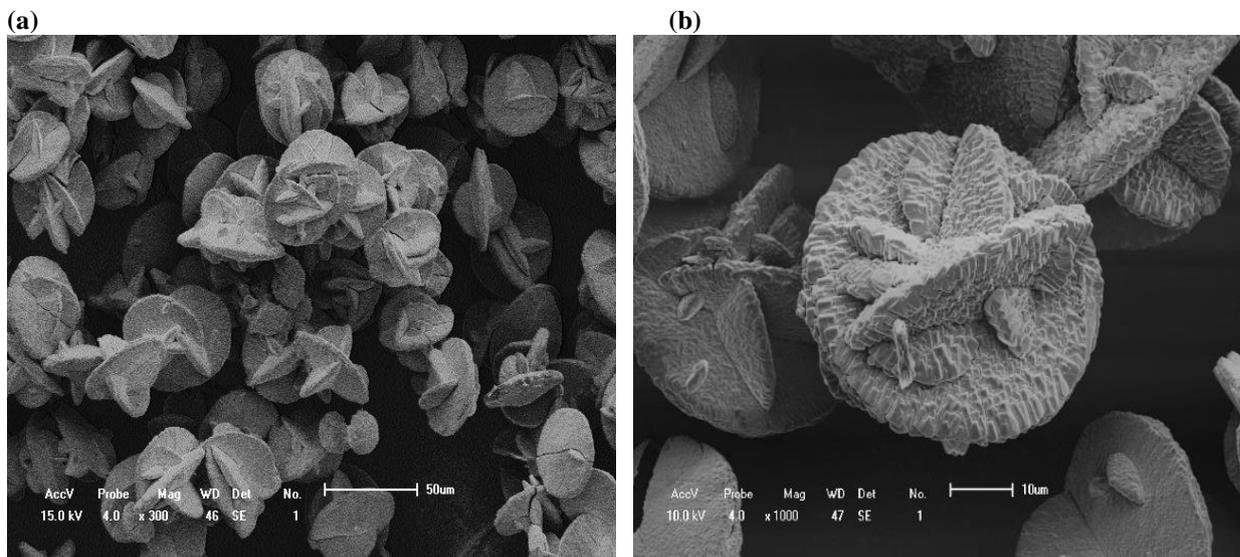
6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 10 mostra a micrografia da semente CHAS₁, nota-se que ela é constituída por aglomerados de cristais com forma e tamanhos bem definidos. Para uma ampliação de 1000 vezes, é possível observar que os cristais de chabazita apresentam uma forma semelhante a uma “noz”, resultado condizente ao relatado por Liu et al., 2014.

A Figura 11 apresenta a micrografia da semente CHAS₂, nota-se que ela é constituída por aglomerados de cristais, formados por conjuntos de microesferas de formas e tamanhos irregulares, não sendo possível identificar uma partícula isolada. Esses aglomerados de partículas, provavelmente são devido a um crescimento simultâneo dos núcleos (THOMPSON, 2001).

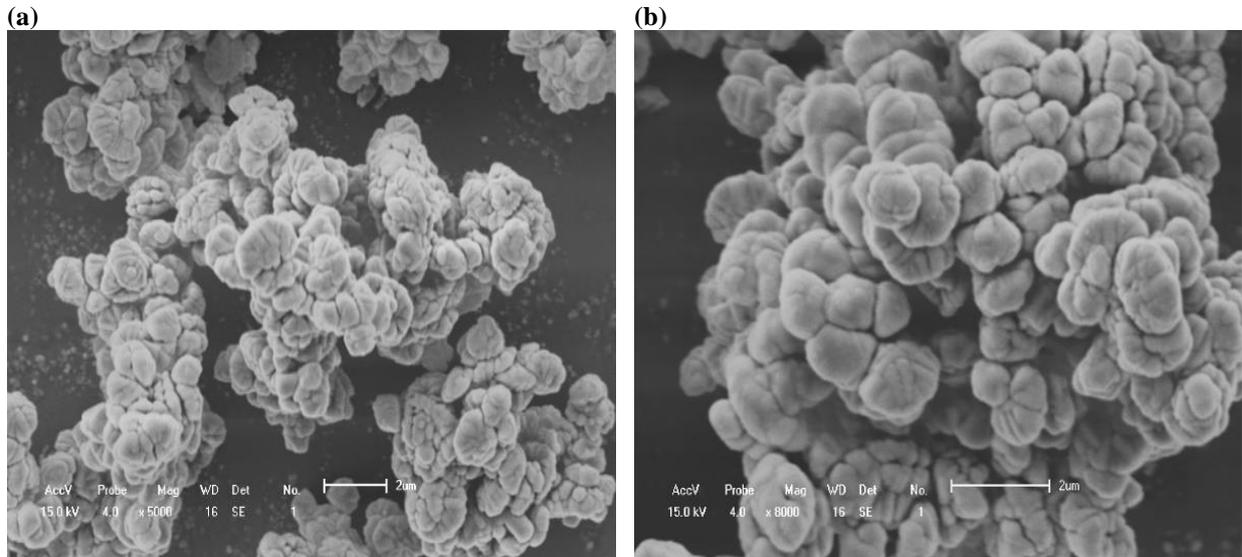
Analisando-se ambas Figuras, nota-se que a semente CHAS₁ apresenta cristais com dimensões maiores do que a semente CHAS₂. Segundo Thompson (2001), cristais muito grandes geralmente têm menos núcleos viáveis, ou seja, núcleos capazes de crescer e formar outros cristais, se tornando muito instável e pouco reativo e tendendo a sedimentar no gel ao invés de crescer.

Figura 10 - Micrografias de varreduras da semente CHAS₁ com: (a) ampliação 300x e (b) ampliação 1000x



Fonte: Autora, 2017.

Figura 11 - Micrografias de varreduras da semente CHAS₂ com: (a) ampliação 5000x e (b) ampliação 8000x

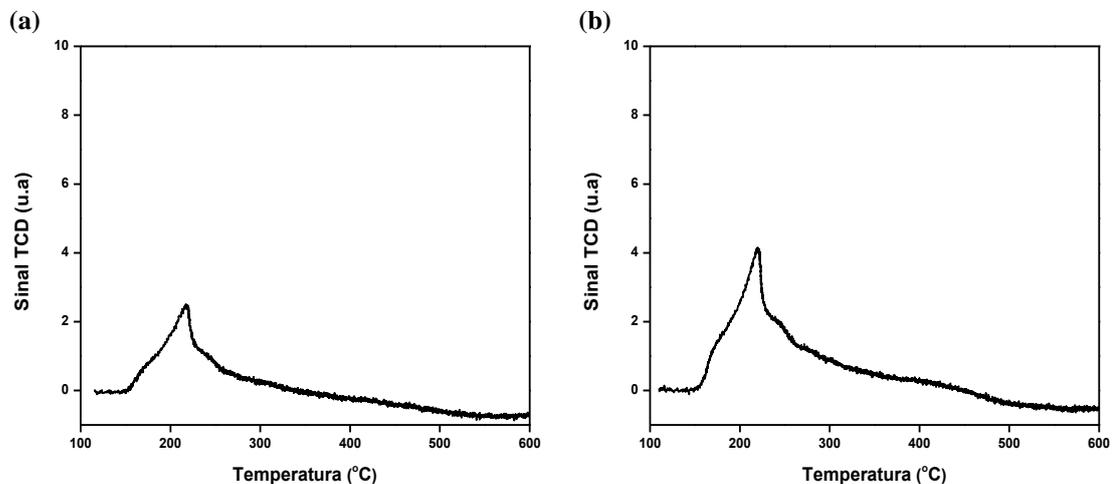


Fonte: Autora, 2017.

6.2.5 Dessorção à temperatura programada (TPD-NH₃)

Os números de sítios ácidos para as zeólitas SSZ-13 foram determinados por dessorção à temperatura programada. Para calcular a quantidade de sítios fracos, médios e fortes realizou-se a decomposição das curvas de dessorção de NH₃ e a acidez foi obtida em micromoles de NH₃ por grama de catalisador. A Figura 12 apresenta as curvas de TPD-NH₃ das sementes, observa-se, em ambos os casos, a presença de um pico de baixa intensidade na faixa de temperatura de 100 a 350 °C. Esse pico está associado à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos de Bronsted fracos e/ou de sítios ácidos de Lewis moderados (LOK et al., 1985).

Figura 12 - Curvas de TPD-NH₃ das sementes: (a) CHAS₁ e (b) CHAS₂



Fonte: Autora, 2017.

A Tabela 15 mostra os resultados das caracterizações de acidez obtidos, nota-se que ambas as sementes apresentaram baixas densidades total de sítios ácidos.

Tabela 15 - Resultados das caracterizações de acidez obtidos por TPD-NH₃ das sementes

Amostras	Sítios ácidos fracos/moderados $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$	Sítios ácidos fortes $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$	Total de sítios ácidos $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$
CHAS ₁	109	0	109
CHAS ₂	110	0	110

Fonte: Autora, 2017.

6.3 Sínteses com cloreto de colina e sementes de cristalização

Para comprovar os efeitos da introdução de sementes de cristalização foram realizados novos experimentos, onde após a obtenção das sementes (estruturas mostradas na Figura 7), realizou-se diversas sínteses com composições molares diferentes (diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ e OH/SiO₂) e adicionou-se 10 % de massa (em relação à massa de sílica) do material cristalizado anteriormente.

As Tabelas 16 e 17 apresentam os dados coletados após as sínteses das amostras da zeólita SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e as sementes CHAS₁ e CHAS₂, respectivamente. Diante dos resultados expostos nas tabelas, observa-se que a amostra utilizada como padrão foi a de maior intensidade na região dos picos selecionados, foi a S₂₈B₀₈S₁-96h, considerada então 100 % cristalina. As cristalinidades das demais foram calculadas em relação a essa amostra padrão.

Em ambas tabelas, observa-se que as amostras com menor alcalinidade (razão OH/SiO₂ = 0,6) resulta em materiais com maiores valores de rendimentos em sólidos, porém materiais amorfizados, com baixa cristalinidade. Nota-se ainda que essas amostras quando sintetizadas com razões SiO₂/Al₂O₃ = 60 e 100 possuem uma melhora na cristalinidade quando comparadas as amostras sintetizadas com razões SiO₂/Al₂O₃ = 28 e 40. Indicando que para essas condições a cristalização das amostras se desenvolve um pouco melhor na região de alcalinidade OH/SiO₂ = 0,6.

Verifica-se que a cristalização das amostras de SSZ-13, sintetizadas com os dois tipos de semente, se desenvolve mais rapidamente na região de alcalinidade OH/SiO₂ = 0,8. As amostras sintetizadas com a semente CHAS₁ e razão OH/SiO₂ = 0,8 apresentam menores valores de cristalinidade do que aquelas sintetizadas com a semente CHAS₂ para as razões SiO₂/Al₂O₃ = 40, 60 e 100.

Tabela 16 - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e semente

CHAS₁

Amostra	Razão OH/Si	^a Rendimento pós-síntese (%)	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Inicial	^b Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Final	Fase Formada	Crist. (%)
S ₂₈ B ₀₆ S ₁ -24h	0,6	52,91	28	15	A* + SSZ-13	8
S ₂₈ B ₀₆ S ₁ -48h	0,6	51,36	28	14	A* + SSZ-13	8
S ₂₈ B ₀₆ S ₁ -72h	0,6	58,86	28	16	A* + SSZ-13	15
S ₂₈ B ₀₆ S ₁ -96h	0,6	62,77	28	18	A* + SSZ-13	19
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -24h	0,8	34,94	28	10	SSZ-13	90
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -48h	0,8	34,23	28	10	SSZ-13	90
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -72h	0,8	32,98	28	9	SSZ-13	95
S₂₈B₀₈S₁-96h	0,8	33,22	28	9	SSZ-13	100
S ₄₀ B ₀₆ S ₁ -24h	0,6	46,78	40	19	A* + SSZ-13	19
S ₄₀ B ₀₆ S ₁ -48h	0,6	48,60	40	19	A* + SSZ-13	13
S ₄₀ B ₀₆ S ₁ -72h	0,6	47,12	40	19	A* + SSZ-13	16
S ₄₀ B ₀₆ S ₁ -96h	0,6	48,28	40	19	A* + SSZ-13	14
S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -24h	0,8	19,56	40	8	SSZ-13 + A*	49
S₄₀B₀₈S₁-48h	0,8	25,98	40	10	SSZ-13 + A*	63
S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -72h	0,8	26,07	40	10	SSZ-13 + A*	62
S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -96h	0,8	27,70	40	11	SSZ-13 + A*	60
S ₆₀ B ₀₆ S ₁ -24h	0,6	20,99	60	13	A* + SSZ-13	29
S ₆₀ B ₀₆ S ₁ -48h	0,6	24,18	60	15	A* + SSZ-13	24
S ₆₀ B ₀₆ S ₁ -72h	0,6	22,82	60	14	A* + SSZ-13	28
S ₆₀ B ₀₆ S ₁ -96h	0,6	20,41	60	12	A* + SSZ-13	29
S₆₀B₀₈S₁-24h	0,8	13,62	60	8	SSZ-13	56
S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -48h	0,8	17,61	60	11	SSZ-13	47
S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -72h	0,8	16,45	60	10	SSZ-13	45
S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -96h	0,8	18,40	60	11	SSZ-13	48
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -24h	0,6	7,73	100	8	SSZ-13	62
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -48h	0,6	8,39	100	8	SSZ-13	73
S₁₀₀B₀₆S₁-72h	0,6	9,15	100	9	SSZ-13	75
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -96h	0,6	9,15	100	9	SSZ-13	73
S₁₀₀B₀₈S₁-24h	0,8	12,76	100	13	SSZ-13	64
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -48h	0,8	14,94	100	15	SSZ-13	63
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -72h	0,8	15,52	100	16	SSZ-13	60
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -96h	0,8	17,00	100	17	SSZ-13	60

^a = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

^b = (Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial) x rendimento pós-síntese + Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial da Semente x 0,1 ;

A* = Amorfo.

Fonte: Autora, 2017.

Tabela 17 - Resultados das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina e semente

CHAS ₂						
Amostra	Razão OH/Si	^a Rendimento pós-síntese (%)	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Inicial	^b Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Final	Fase Formada	Crist. (%)
S ₂₈ B ₀₆ S ₂ 24h	0,6	57,84	28	16	A* + SSZ-13	12
S ₂₈ B ₀₆ S ₂ 48h	0,6	53,14	28	15	A* + SSZ-13	12
S ₂₈ B ₀₆ S ₂ 72h	0,6	58,09	28	16	A* + SSZ-13	13
S ₂₈ B ₀₆ S ₂ 96h	0,6	43,98	28	12	A* + SSZ-13	13
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ 24h	0,8	33,30	28	9	SSZ-13	91
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ 48h	0,8	34,41	28	10	SSZ-13	94
S₂₈B₀₈S₂72h	0,8	34,07	28	10	SSZ-13	98
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -96h	0,8	41,15	28	12	SSZ-13	86
S ₄₀ B ₀₆ S ₂ -24h	0,6	40,46	40	16	A* + SSZ-13	15
S ₄₀ B ₀₆ S ₂ -48h	0,6	47,40	40	19	A* + SSZ-13	15
S ₄₀ B ₀₆ S ₂ -72h	0,6	48,45	40	19	A* + SSZ-13	15
S ₄₀ B ₀₆ S ₂ -96h	0,6	48,92	40	20	A* + SSZ-13	17
S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -24h	0,8	29,19	40	12	SSZ-13	86
S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -48h	0,8	29,74	40	12	SSZ-13	89
S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -72h	0,8	29,67	40	12	SSZ-13	87
S₄₀B₀₈S₂-96h	0,8	30,49	40	12	SSZ-13	95
S ₆₀ B ₀₆ S ₂ -24h	0,6	17,96	60	11	SSZ-13	42
S ₆₀ B ₀₆ S ₂ -48h	0,6	15,31	60	9	SSZ-13	57
S ₆₀ B ₀₆ S ₂ -72h	0,6	16,06	60	10	SSZ-13	53
S ₆₀ B ₀₆ S ₂ -96h	0,6	15,37	60	9	SSZ-13	53
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -24h	0,8	23,51	60	14	SSZ-13	85
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -48h	0,8	25,18	60	15	SSZ-13	88
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -72h	0,8	26,05	60	16	SSZ-13	89
S₆₀B₀₈S₂-96h	0,8	25,09	60	15	SSZ-13	91
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -24h	0,6	12,81	100	13	SSZ-13	75
S₁₀₀B₀₆S₂-48h	0,6	13,55	100	14	SSZ-13	78
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -72h	0,6	14,79	100	15	SSZ-13	76
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -96h	0,6	6,76	100	7	SSZ-13	74
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -24h	0,8	14,33	100	14	SSZ-13	78
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -48h	0,8	14,86	100	15	SSZ-13	80
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -72h	0,8	23,90	100	24	SSZ-13	80
S₁₀₀B₀₈S₂-96h	0,8	17,82	100	18	SSZ-13	91

^a = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

^b = (Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial) x rendimento pós-síntese + Razão SiO₂/Al₂O₃ inicial da Semente x 0,1 ;

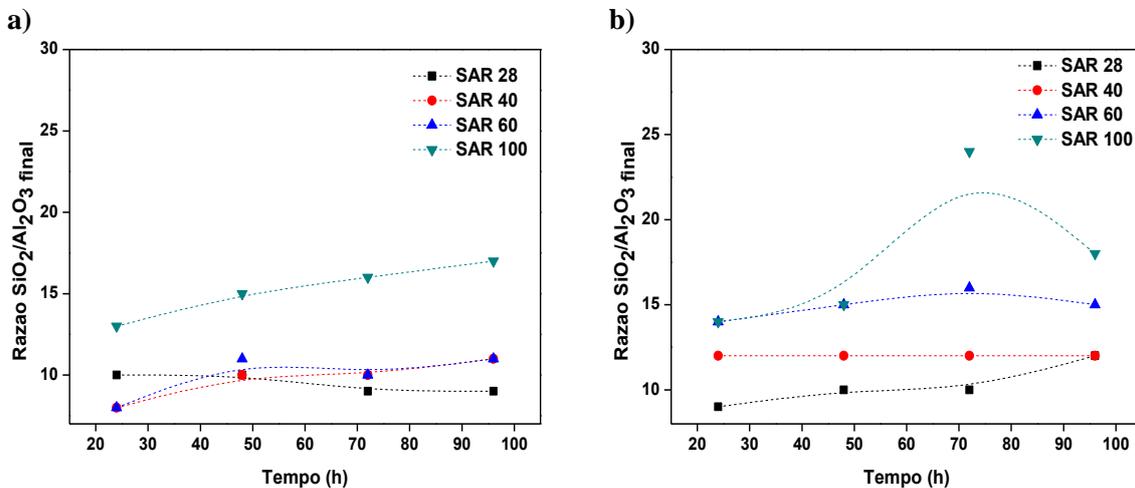
A* = Amorfo.

Fonte: Autora, 2017.

As amostras destacadas nas Tabelas 16 e 17, foram consideradas as mais promissoras (amostras padrões) por apresentarem maiores cristalinidades, ou seja, amostras das quais foram realizadas as diversas técnicas de caracterizações, excetuando-se as análises de difratometria de raios X que foram feitas em todas as amostras.

A Figura 13 mostra a evolução dos valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação ao tempo de cristalização para cada condição de síntese. Pode-se constatar que para todas as condições, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ final é consideravelmente menor que a razão empregada no meio reacional (valor de partida), indicando que há uma incorporação preferencial do alumínio em relação ao silício. Este resultado informa que independentemente do aumento das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de partida, todas as razões finais permanecem praticamente dentro da mesma faixa de valores, indicando que quanto maior o aumento de teor de alumínio no meio de síntese maior a sua incorporação na estrutura da zeólita, diminuindo a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 13 – Relação entre a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ final com o tempo de cristalização para as amostras sintetizadas com a semente: (a) CHAS₁ e (b) CHAS₂



Fonte: Autora, 2017.

6.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Neste tópico serão mostrados os difratogramas das amostras de SSZ-13. Para as amostras com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$ serão apresentados, para todas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, os difratogramas das amostras com 96 horas de cristalização. Para as amostras com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ serão apresentados, para todas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, os difratogramas das amostras que obtiveram os melhores resultados de cristalização, conforme as Tabelas 16 e 17 acima. No Apêndice A encontram-se os difratogramas de cada tipo de síntese com todos os tempos de cristalização.

6.3.1.1 Sínteses com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$

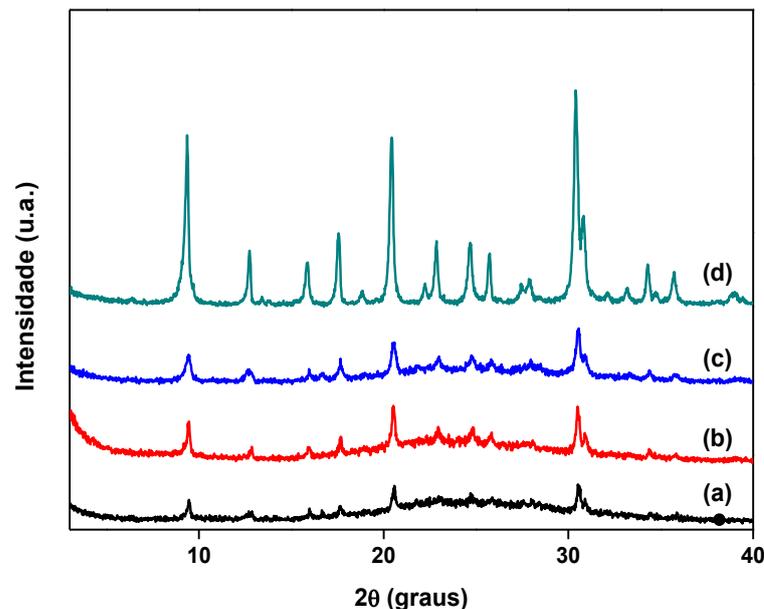
As Figuras 14 e 15 mostram os difratogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$ e sementes CHAS₁ e CHAS₂, respectivamente, com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Avaliando os difratogramas, para ambos os casos, nota-se que a medida que a razão

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta há uma evolução da cristalização das amostras, porém ainda se observa a presença de fases amorfas o que implica a não formação de materiais totalmente cristalinos.

Para as amostras sintetizadas com a semente CHAS_1 , com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nota-se uma evolução mais lenta na cristalização em relação as amostras sintetizadas com a semente CHAS_2 .

Analisando-se a Figura 14, observa-se que mesmo com 96 horas de tratamento hidrotérmico todas as amostras apresentam, com exceção da amostra com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ (letra d), fases amorfas e somente alguns picos característicos da SSZ-13, esses pequenos picos observados são provavelmente provenientes das sementes. Evidenciando, que a cristalização completa da SSZ-13, nestas condições, poderia ocorrer em tempos maiores que 96 horas.

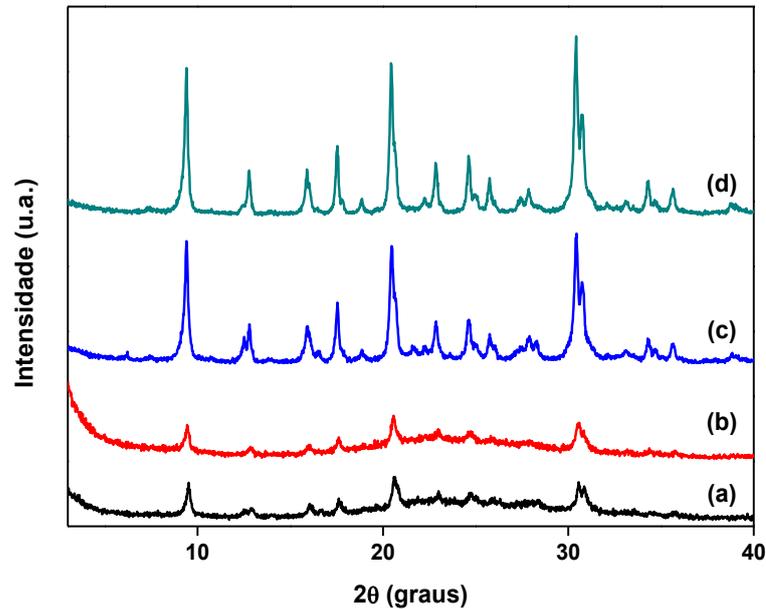
Figura 14 - Difratomia de raios X das amostras sintetizadas com cloreto de colina, CHAS_1 e razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$: (a) $\text{S}_{28}\text{B}_{06}\text{S}_{196}\text{h}$, (b) $\text{S}_{40}\text{B}_{06}\text{S}_{196}\text{h}$, (c) $\text{S}_{60}\text{B}_{06}\text{S}_{196}\text{h}$ e (d) $\text{S}_{100}\text{B}_{06}\text{S}_{196}\text{h}$.



Fonte: Autora, 2017.

Analisando-se a Figura 15, a partir da amostra sintetizada com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ (letra c) observa-se um aumento expressivo na cristalinidade, porém é possível observar pela linha de base que esses materiais não estão totalmente cristalinos.

Figura 15 - Difratomia de raios X das amostras sintetizadas com cloreto de colina, CHAS₂ e razão OH/SiO₂ = 0,6: (a) S₂₈B₀₆S₂96h, (b) S₄₀B₀₆S₂96h, (c) S₆₀B₀₆S₂96h e (d) S₁₀₀B₀₆S₂96h.

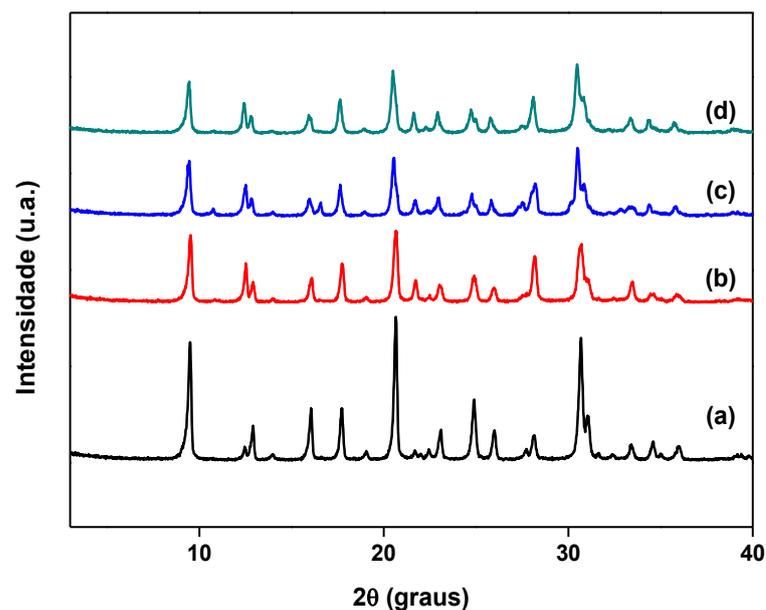


Fonte: Autora, 2017.

6.3.1.2 Sínteses com razão OH/SiO₂ = 0,8

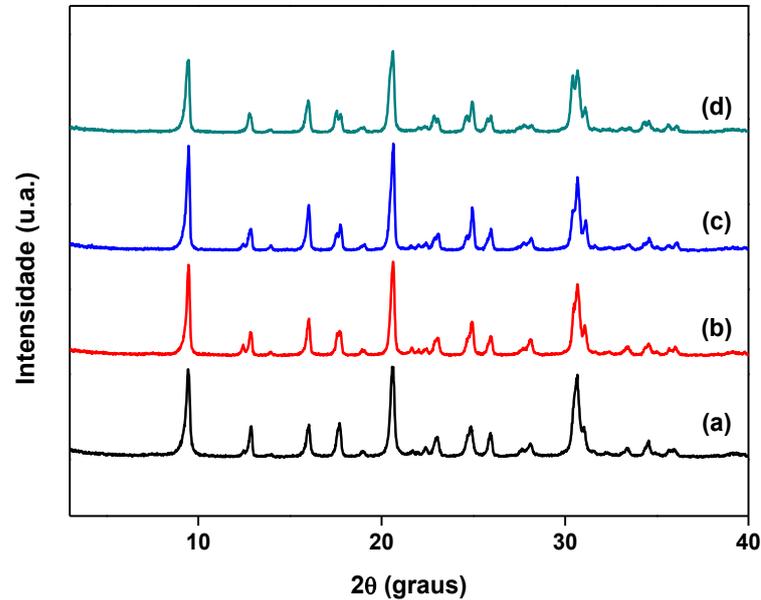
As análises dos difratograma apresentados nas Figuras 16 e 17 indicam que todas as amostras apresentam reflexões da zeólita SSZ-13 com elevada pureza e cristalinidade, semelhante ao padrão proposto pela IZA e a literatura (XU et al.,2015).

Figura 16 - Difratomia de raios X das amostras padrões sintetizados com cloreto de colina, CHAS₁ e razão OH/SiO₂ = 0,8: (a) S₂₈B₀₈S₁96h, (b) S₄₀B₀₈S₁48h, (c) S₆₀B₀₈S₁24h e (d) S₁₀₀B₀₈S₁24h.



Fonte: Autora, 2017.

Figura 17 - Difratometria de raios X das amostras padrões sintetizados com cloreto de colina, CHAS₂ e razão OH/SiO₂ = 0,8: (a) S₂₈B₀₈S₂₇₂h, (b) S₄₀B₀₈S₂₉₆h, (c) S₆₀B₀₈S₂₉₆h e (d) S₁₀₀B₀₈S₂₉₆h.



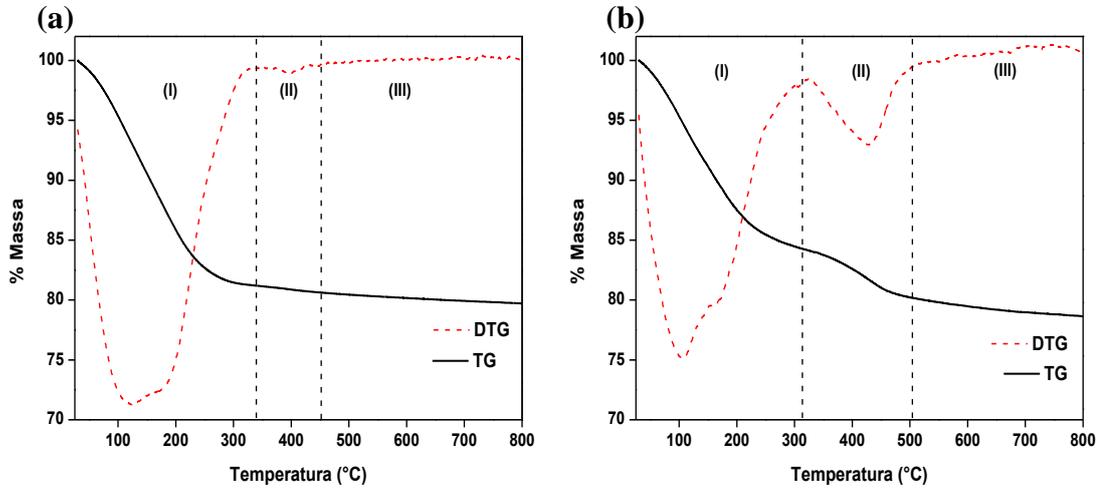
Fonte: Autora, 2017.

6.3.2 Análises termogravimétricas (ATG)

As Figuras 18 e 19, exibem o resultado da análise termogravimétrica realizada nas amostras sintetizadas com as sementes CHAS₁ e CHAS₂, respectivamente. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam três eventos de perda de massa distintos. Podendo-se atribuí-los a (XU et al.,2015):

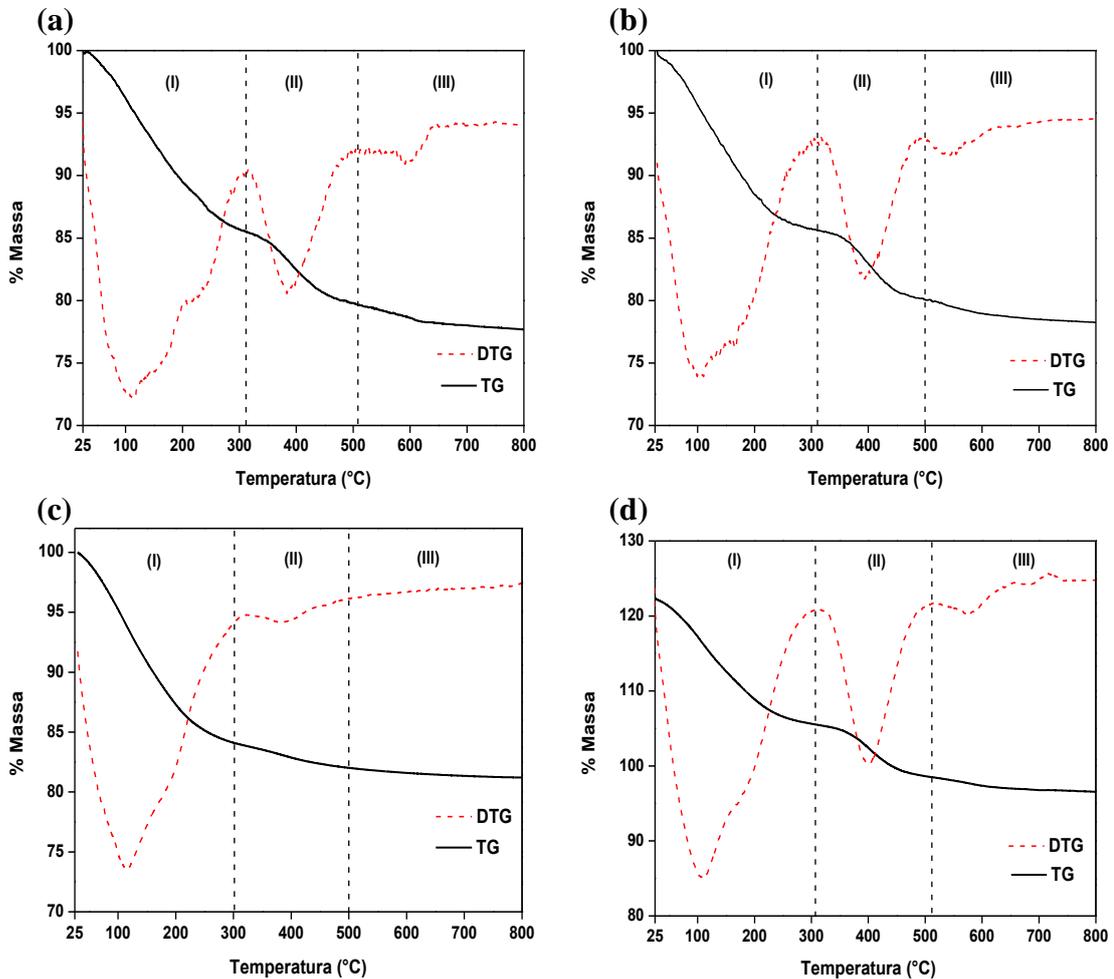
- I. consiste na eliminação da água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas) e resultado da remoção de água fortemente adsorvida, ambos até aproximadamente 300 °C;
- II. consiste na decomposição oxidativa do cloreto de colina;
- III. decorrente da remoção de depósitos carbonáceos (coque) depositado sobre o material durante a decomposição do direcionador orgânico.

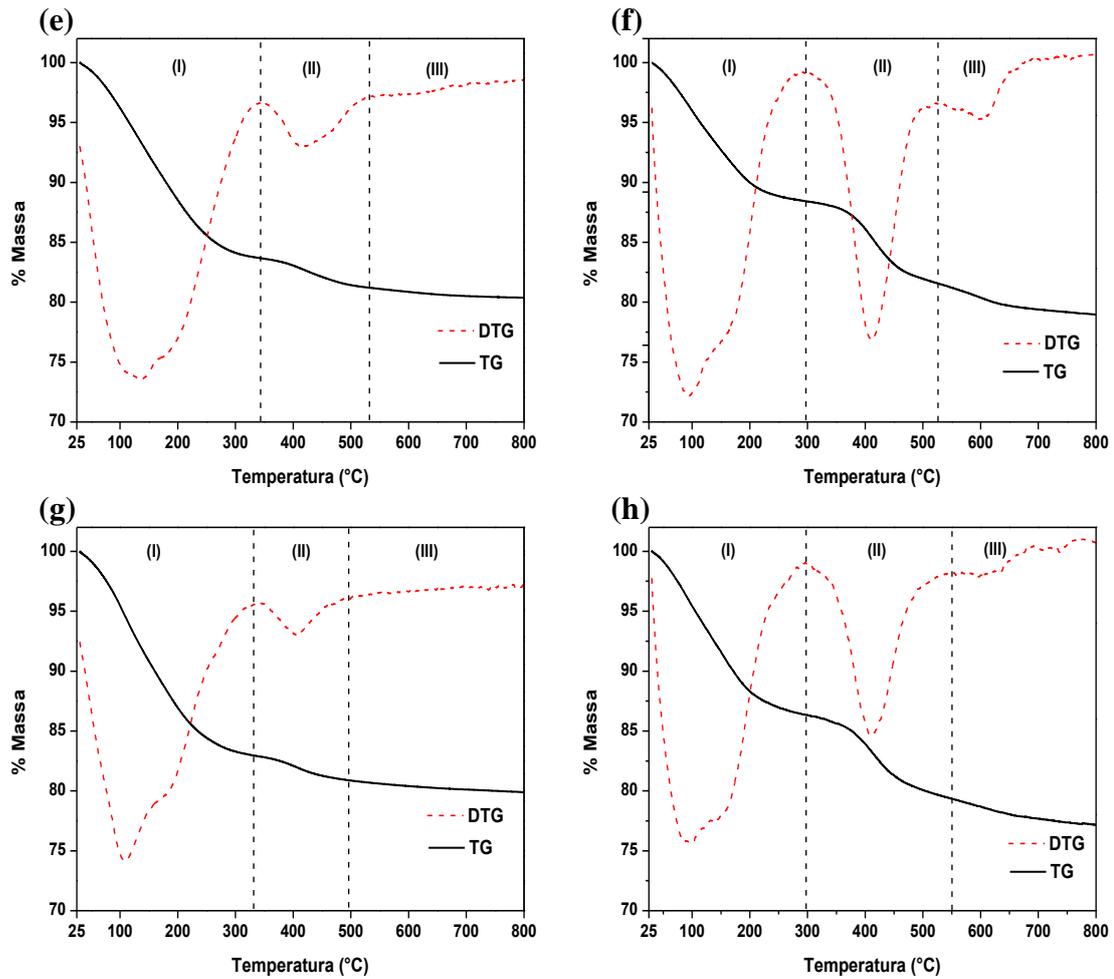
Figura 18 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$: (a) $\text{S}_{100}\text{B}_{06}\text{S}_1$ -72h e (b) $\text{S}_{100}\text{B}_{06}\text{S}_2$ -48h



Fonte: Autora, 2017.

Figura 19 - Curvas de perdas de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras sintetizadas com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$: (a) $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -96h, (b) $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -72h, (c) $\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -48h, (d) $\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h, (e) $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -24h, (f) $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h, (g) $\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -24h e (h) $\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h





Fonte: Autora, 2017.

A medida da perda de massa em cada etapa foi realizada utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 18. Os eventos relacionados com a desidratação da zeólita e remoção do cloreto de colina são responsáveis por no mínimo 90 % das perdas.

Tabela 18 - Quantificação das etapas de perdas de massas das amostras de SSZ-13

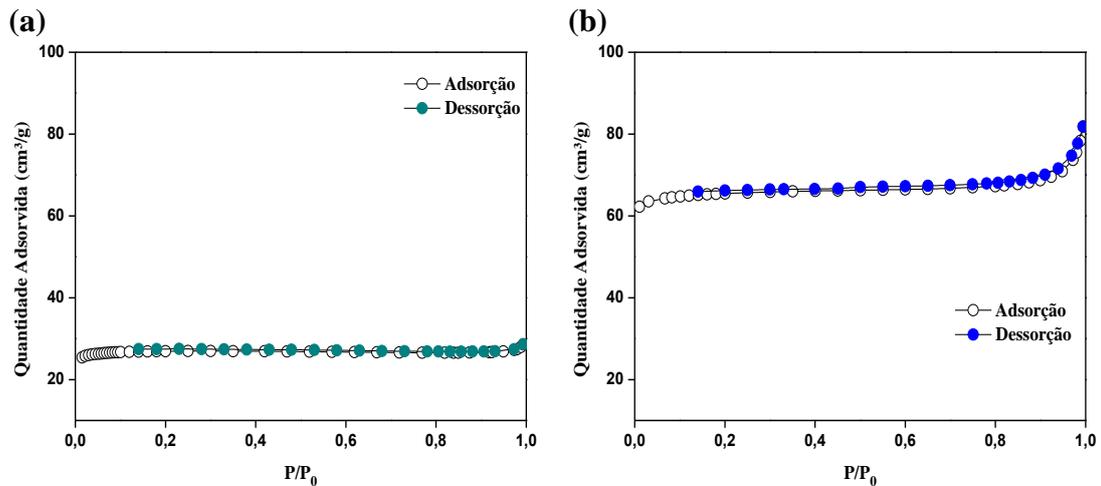
Amostras	Faixas de Temperatura °C			Perda de Massa (%)			Σ (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₁ -72h	T _{amb} - 300	300 - 500	500 - 800	18,75	0,46	0,95	20,16
S ₁₀₀ B ₀₆ S ₂ -48h	T _{amb} - 330	330 - 450	450 - 800	16,06	4,22	1,31	21,59
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -96h	T _{amb} - 300	300 - 500	500 - 800	14,32	5,79	2,05	22,16
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -72h	T _{amb} - 300	300 - 500	500 - 800	14,19	5,56	1,85	21,60
S ₄₀ B ₀₈ S ₁ -48h	T _{amb} - 300	300 - 500	500 - 800	16,31	1,46	1,09	18,86
S ₄₀ B ₀₈ S ₂ -96h	T _{amb} - 300	300 - 500	500 - 800	13,66	5,64	1,63	20,93
S ₆₀ B ₀₈ S ₁ -24h	T _{amb} - 350	350 - 520	520 - 800	16,37	2,35	0,90	19,62
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -96h	T _{amb} - 300	300 - 525	525 - 800	11,70	6,44	2,90	21,04
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₁ -24h	T _{amb} - 330	300 - 500	500 - 800	17,39	2,05	0,96	20,40
S ₁₀₀ B ₀₈ S ₂ -96h	T _{amb} - 300	300 - 550	550 - 800	13,55	6,53	2,88	22,96

Fonte: Autora, 2017.

6.3.3 Adsorção de nitrogênio (BET)

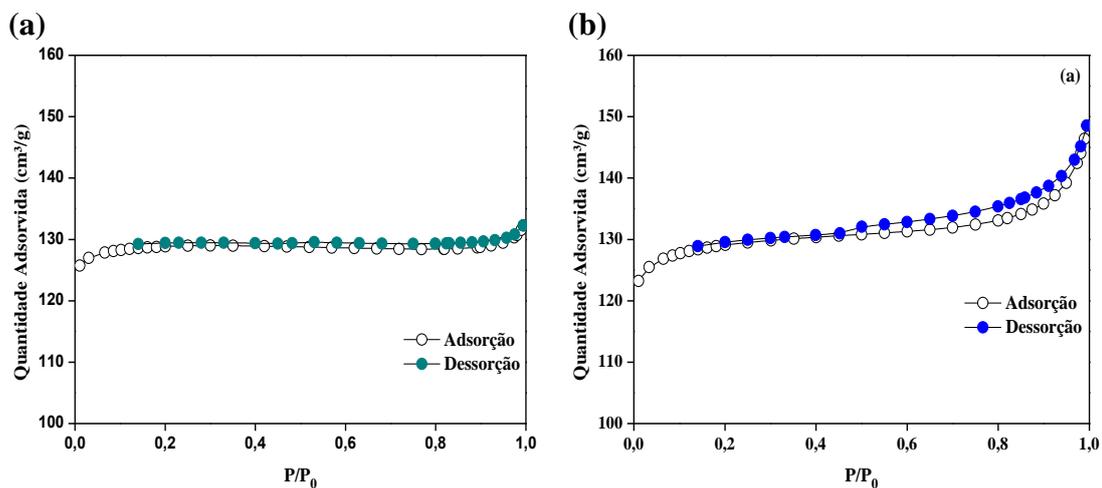
As Figuras 20 e 21 exibem as isotermas de adsorção de nitrogênio a 196 °C das amostras de SSZ-13. As formas das isotermas indicam que os materiais são predominantemente microporosos, segundo a IUPAC. As isotermas do tipo I são típicas de materiais que adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas próximas à zero.

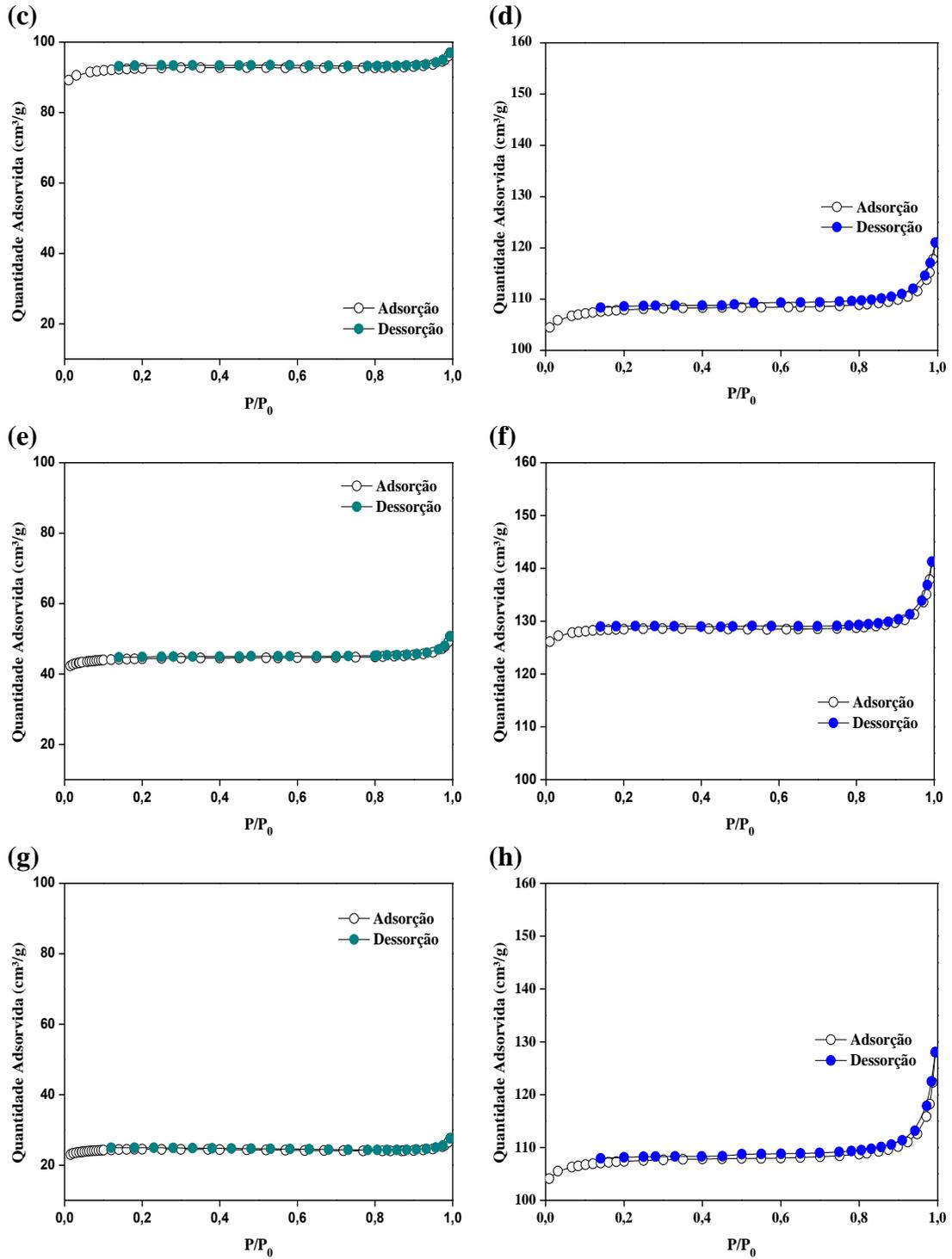
Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a - 196 °C das amostras sintetizadas com razão OH/SiO₂ = 0,6: (a) S₁₀₀B₀₆S₁-72h e (b) S₁₀₀B₀₆S₂-48h



Fonte: Autora, 2017.

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a - 196 °C amostras sintetizadas com razão OH/SiO₂ = 0,8: (a) S₂₈B₀₈S₁-96h, (b) S₂₈B₀₈S₂-72h, (c) S₄₀B₀₈S₁-48h, (d) S₄₀B₀₈S₂-96h, (e) S₆₀B₀₈S₁-24h, (f) S₆₀B₀₈S₂-96h, (g) S₁₀₀B₀₈S₁-24h e (h) S₁₀₀B₀₈S₂-96h





Fonte: Autora, 2017.

Os melhores resultados de área e volume de microporos obtidos neste trabalho se apresentam muito próximos aos relatados na literatura por Mu et al. (2017), e estão organizados na Tabela 19.

As amostras $S_{28}B_{08}S_1-96h$, $S_{28}B_{08}S_2-72h$ e $S_{60}B_{08}S_2-96h$ apresentaram os melhores resultados de área superficial. As amostras $S_{100}B_{06}S_1-72h$, $S_{100}B_{06}S_2-48h$, $S_{60}B_{08}S_1-24h$ e $S_{100}B_{08}S_1-24h$ obtiveram baixa área superficial quando comparadas aos outros catalisadores, devido aos motivos já apresentados relativos à estrutura amorfa.

Para as amostras sintetizadas com a semente $CHAS_1$, nota-se que apenas a amostra $S_{28}B_{08}S_1-96h$ apresentou elevada área superficial, e o aumento da razão SiO_2/Al_2O_3 implicou em menores áreas. Em contrapartida, todas as amostras sintetizadas com a semente $CHAS_2$ apresentaram áreas superficiais similares e elevadas.

Tabela 19 - Propriedades texturais das amostras de SSZ-13

Amostras	A ($m^2 \cdot g^{-1}$)			V ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
	A_{BET}	A_{Ex}	A_{Micro}	V_{Micro}
$S_{100}B_{06}S_1-72h$	104	4	100	0,040
$S_{100}B_{06}S_2-48h$	257	16	241	0,094
$S_{28}B_{08}S_1-96h$	499	12	487	0,194
$S_{28}B_{08}S_2-72h$	497	29	468	0,186
$S_{40}B_{08}S_1-48h$	358	12	346	0,137
$S_{40}B_{08}S_2-96h$	417	15	402	0,160
$S_{60}B_{08}S_1-24h$	171	7	164	0,065
$S_{60}B_{08}S_2-96h$	498	8	490	0,195
$S_{100}B_{08}S_1-24h$	95	4	90	0,036
$S_{100}B_{08}S_2-96h$	416	14	402	0,159

Fonte: Autora, 2017.

6.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 22 a 23 apresentam as micrografias das amostras de SSZ-13. É evidente que a mudança do tipo de semente utilizada acarreta na mudança de morfologia da zeólita.

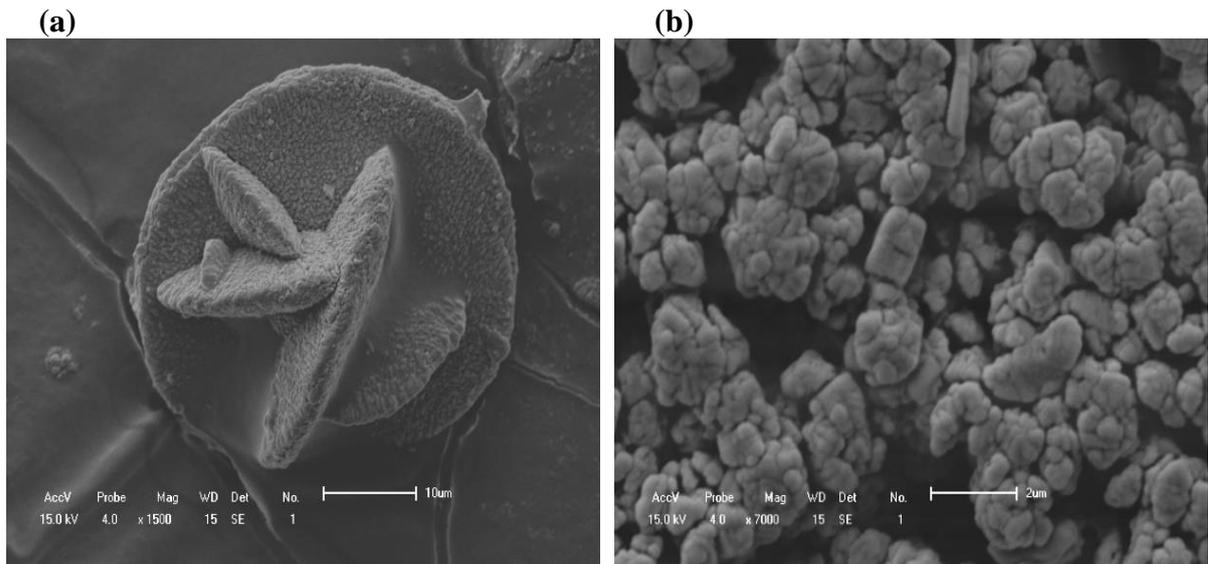
As amostras sintetizadas com a semente $CHAS_1$ (Figura 22 (a) e Figura 23 (a), (c), (e) e (g)) apresentam uma micrografia constituída por aglomerados de cristais com forma e tamanhos bem definidos. Para uma ampliação de 800 vezes, é possível observar que os cristais de chabazita apresentam uma forma semelhante a uma “noz”, resultado condizente ao relatado por Liu et al., 2014.

A amostra $S_{60}B_{08}S_2-96h$ apresenta aparentemente, cristais na forma cúbica, como já era esperado, pois esta é a morfologia típica da estrutura da CHA (KANG, 2000). Verifica-se para todas as amostras sintetizadas com a semente $CHAS_2$ Figura 22 (b) e Figura 23 (b), (d), (f) e (h), que há alguns cristais que não estão aparentemente, na forma cúbica, indicando a possível formação de uma fase amorfa ou a presença de cristais muito pequenos para serem visualizados individualmente. No entanto, mesmo que os cristais não estejam com o formato aparentemente

cúbico, percebe-se que há a formação de arestas similares as encontradas na forma cúbica, sendo assim não foram descartadas a hipótese da formação de cristais desejados.

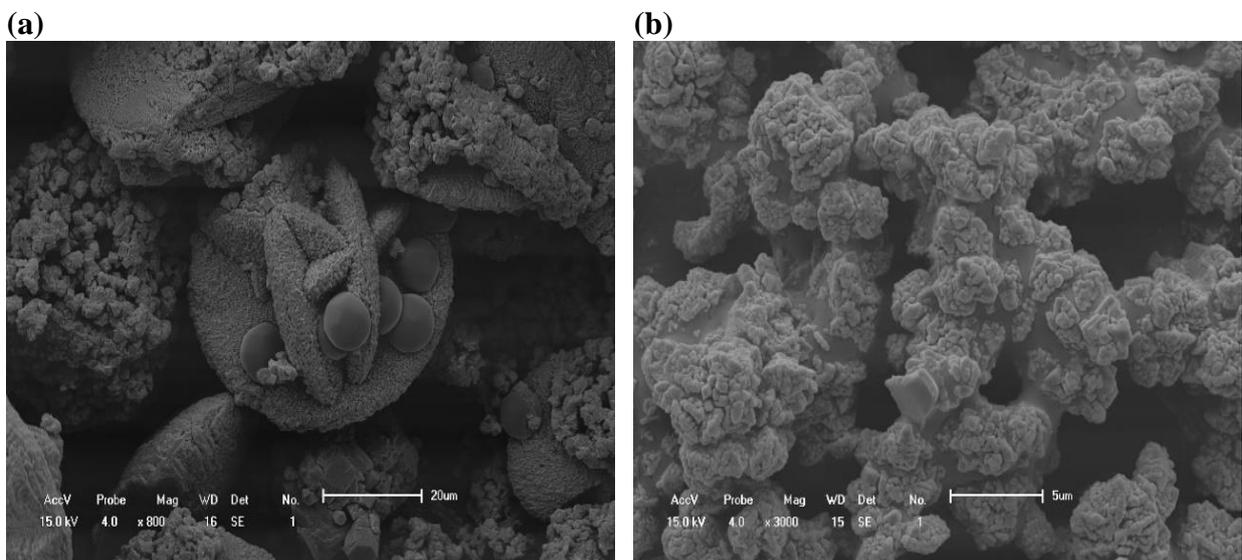
No Apêndice B encontra-se as micrografias de varreduras com ampliações diferentes.

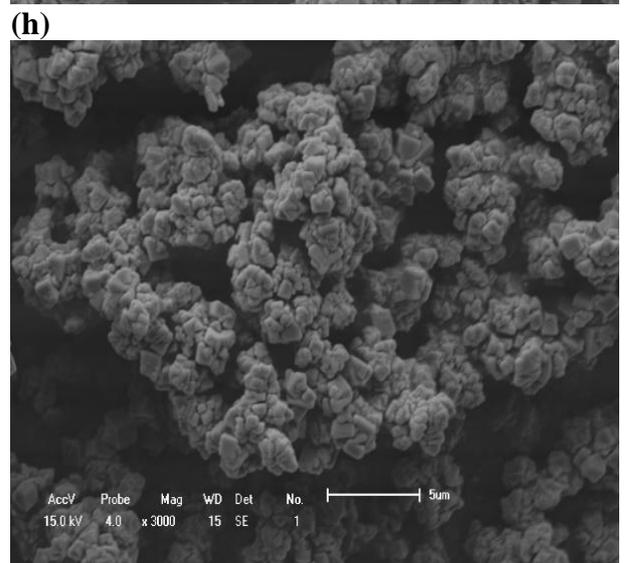
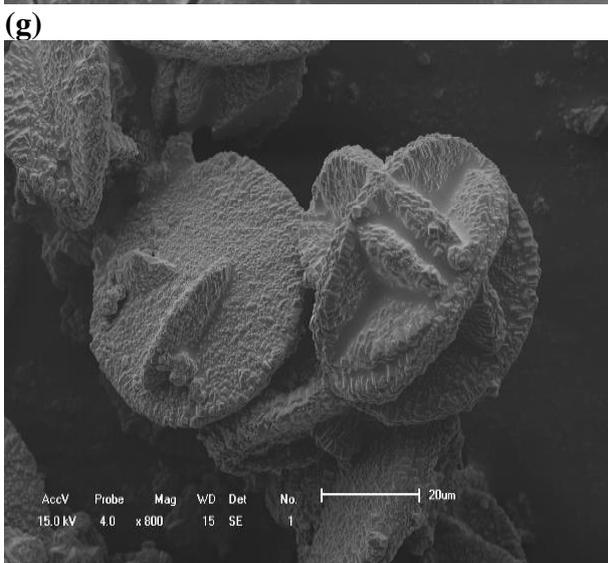
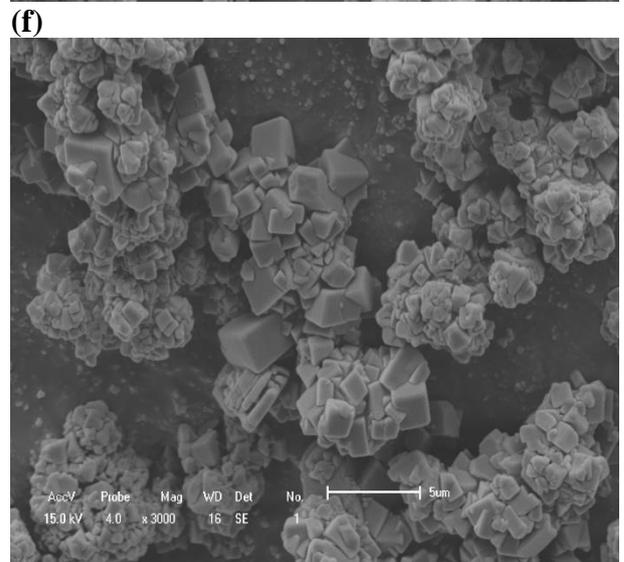
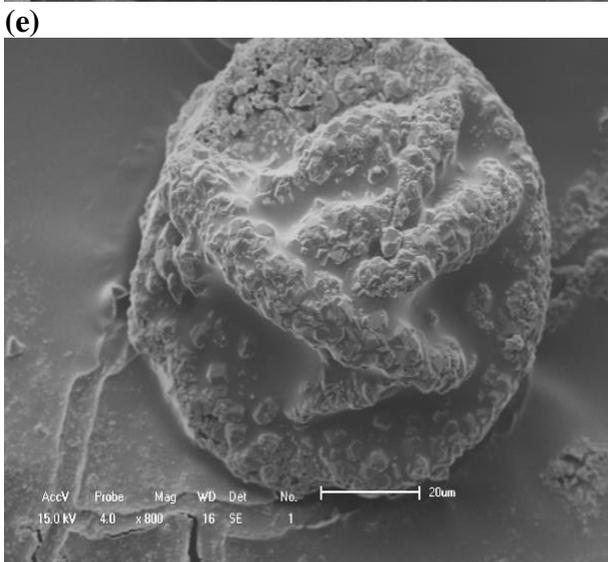
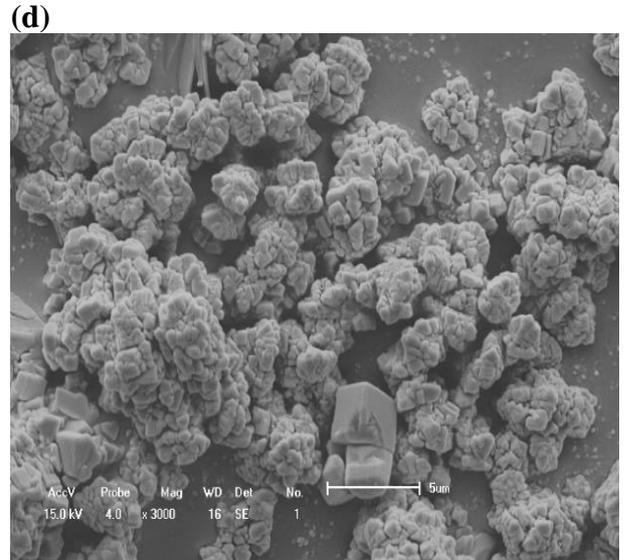
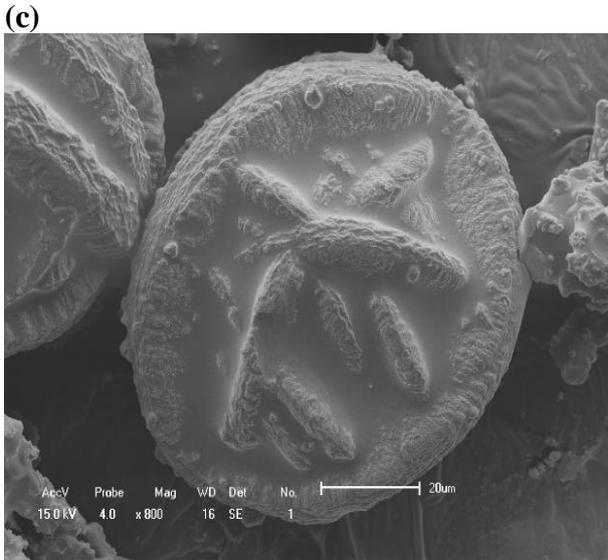
Figura 22 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$: (a) S100B06S1-72h e ampliação de 1500x e (b) S100B06S2-48h e ampliação de 7000x



Fonte: Autora, 2017.

Figura 23 - Micrografias de varreduras das amostras sintetizadas com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$: (a) S28B08S1-96h, (b) S28B08S2-72h, (c) S40B08S1-48h, (d) S40B08S2-96h, (e) S60B08S1-24h, (f) S60B08S2-96h, (g) S100B08S1-24h e (h) S100B08S2-96h



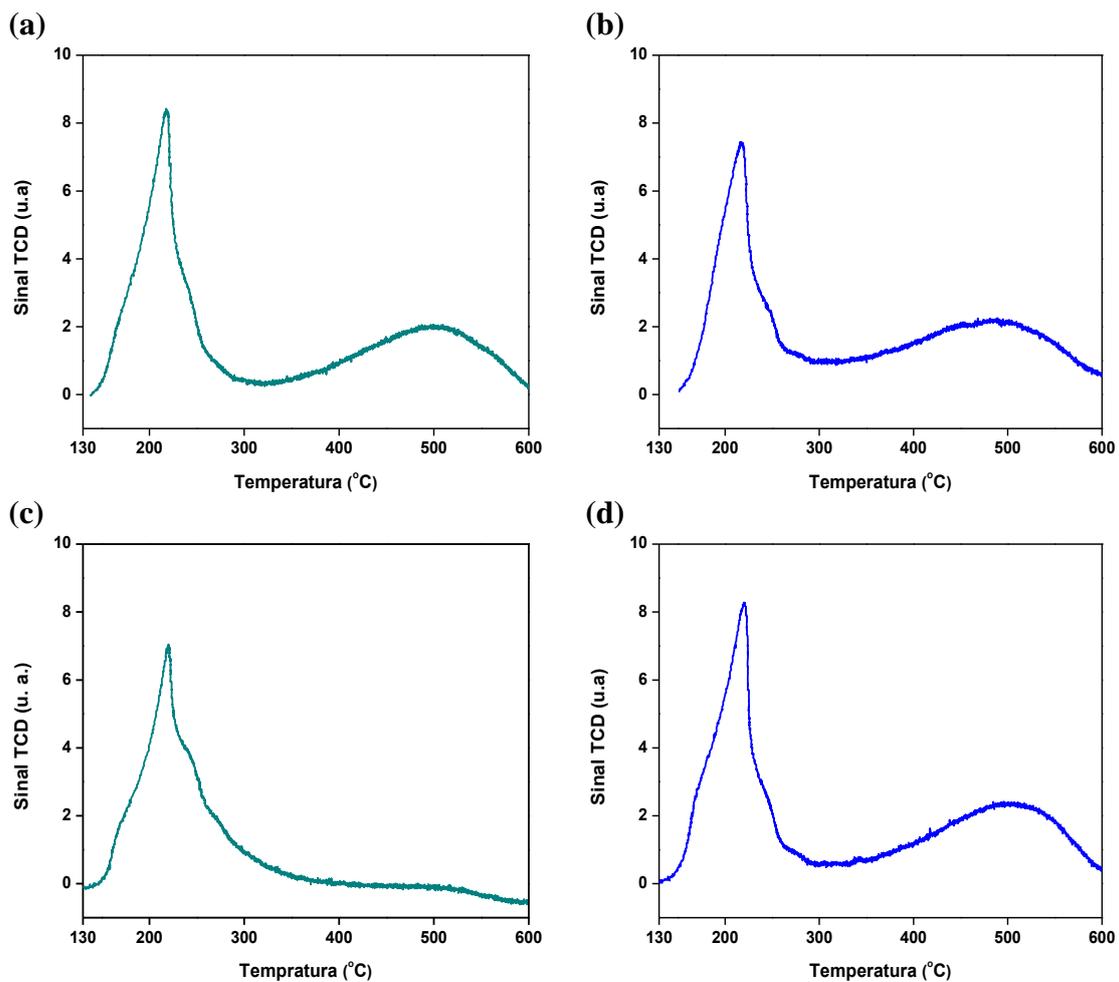


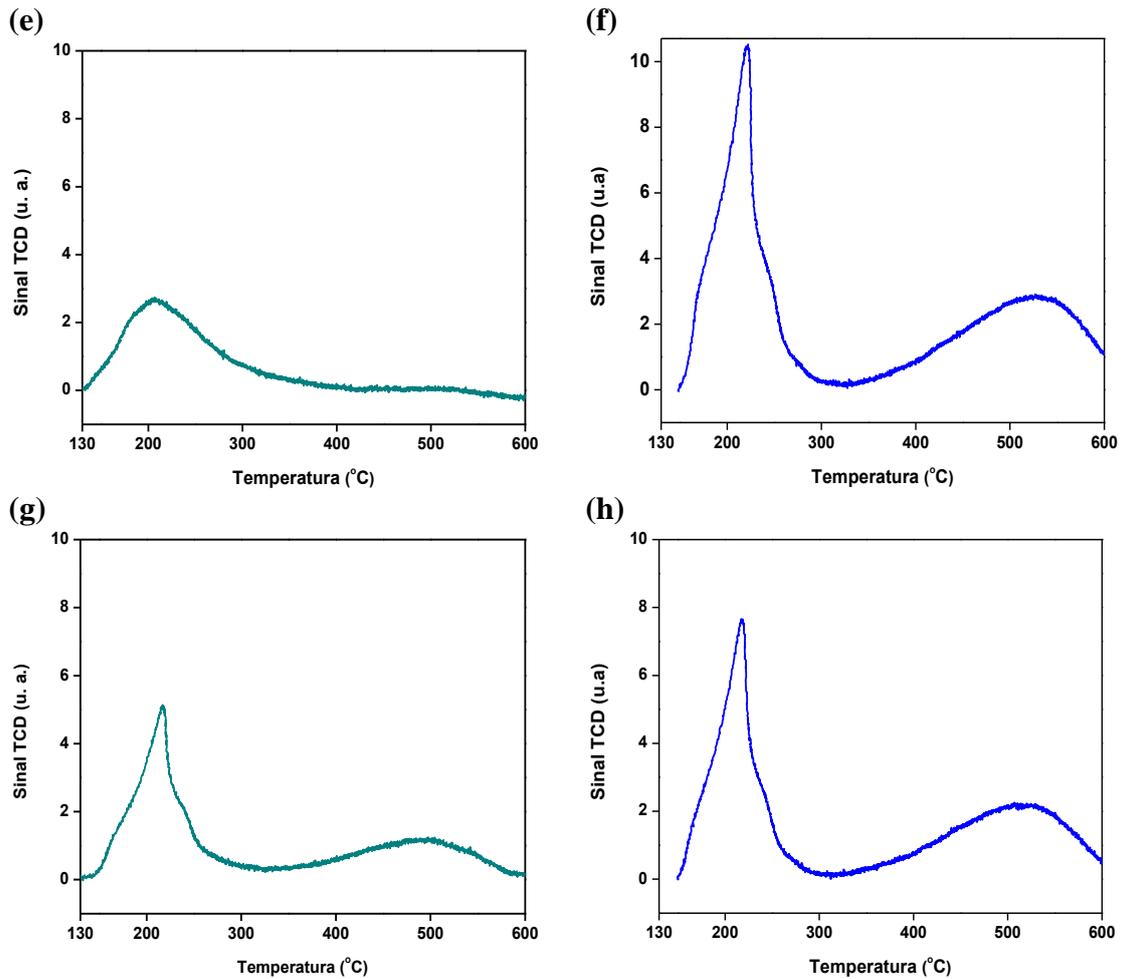
Fonte: Aurora, 2017.

6.3.5 Dessorção à temperatura programada (TPD-NH₃)

A Figura 24 exibe as curvas de TPD-NH₃ para as amostras padrões. Para o cálculo da quantidade de sítios fracos, médios e fortes foi realizada a decomposição das curvas de dessorção de NH₃. Para todas as amostras observa-se a presença de dois picos, um intenso na faixa de 100 °C à 350 °C, e outro de baixa intensidade entre 350 °C à 600 °C. O primeiro pico está na faixa de temperatura associada à dessorção provenientes de sítios ácidos de Bronsted fracos e/ou sítios de Lewis moderados. O segundo pico está numa faixa de temperatura que caracteriza a dessorção de amônia principalmente em sítios ácidos com forte acidez (JUN et al.,2016).

Figura 24 - Curvas de TPD-NH₃ das amostras sintetizadas com razão com razão OH/SiO₂ = 0,8: (a) S₂₈B₀₈S₁-96h, (b) S₂₈B₀₈S₂-72h, (c) S₄₀B₀₈S₁-48h, (d) S₄₀B₀₈S₂-96h, (e) S₆₀B₀₈S₁-24h, (f) S₆₀B₀₈S₂-96h, (g) S₁₀₀B₀₈S₁-24h e (h) S₁₀₀B₀₈S₂-96h





Fonte: Autora, 2017.

Os perfis de dessorção de NH_3 das amostras sintetizadas com a semente CHAS_1 apresentam picos menos intensos do que aquelas sintetizadas com a semente CHAS_2 . Avaliando-se os dados encontrados na Tabela 20, nota-se que os catalisadores sintetizados com a semente CHAS_1 apresentam, com exceção da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -96h, menores valores da densidade total de sítios ácidos.

Tabela 20 - Resultados das caracterizações de acidez obtidos por TPD- NH_3

Amostras	Sítios ácidos moderados $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$	Sítios ácidos fortes $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$	Total de sítios ácidos $\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -96h	816	518	1334
$\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -72h	662	446	1107
$\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -48h	459	10	469
$\text{S}_{40}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h	812	658	1410
$\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -24h	459	32	490
$\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h	945	762	1708
$\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -24h	364	144	508
$\text{S}_{100}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h	670	608	1279

Fonte: Autora, 2017.

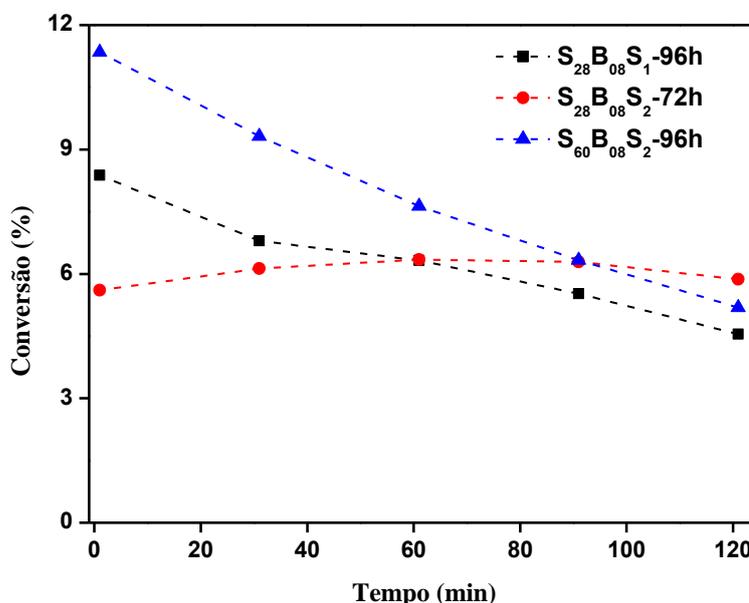
6.4 Atividade catalítica

A reação de craqueamento do n-hexano foi escolhida como reação modelo para a determinação da conversão e taxa de desativação. Foram selecionadas três amostras para serem submetidas a avaliação catalítica, sendo essas determinadas pelos resultados das propriedades texturais obtidas pela análise de adsorção/dessorção de N_2 e da acidez obtida por TPD- NH_3 : $S_{28}B_{08}S_1-96h$, $S_{28}B_{08}S_2-72h$ e $S_{60}B_{08}S_2-96h$.

A Figura 25 apresenta a variação da conversão do n-hexano em função do tempo de reação para as amostras selecionadas. Verifica-se que todas as amostras apresentaram taxas de conversões semelhantes. Apesar da amostra $S_{60}B_{08}S_2-96h$ apresentar uma maior taxa de conversão, esta demonstra uma menor estabilidade em comparação com as demais, tendo em vista que a amostra teve um decaimento de 6 % na conversão. As amostras, $S_{28}B_{08}S_1-96h$ e $S_{28}B_{08}S_2-72h$, com menores acidez retardaram o efeito de desativação e, conseqüentemente, apresentaram melhores estabilidades catalíticas.

As amostras submetidas a reação de craqueamento do n-hexano não apresentaram atividade catalítica provavelmente devido a presença de altos teores de alumínio extra rede, que devem estar bloqueando o acesso aos poros e sítios ácidos das amostras.

Figura 25 – Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C para as amostras $S_{28}B_{08}S_1-96h$, $S_{28}B_{08}S_2-72h$ e $S_{60}B_{08}S_2-96h$



Fonte: Autora, 2017.

A Tabela 21 apresenta os resultados de teor de coque as amostras S₂₈B₀₈S₁-96h, S₂₈B₀₈S₂-72h e S₆₀B₀₈S₂-96h, após a reação de craqueamento de n-hexano obtidos por análises termogravimétricas. A amostra S₆₀B₀₈S₂-96h apresenta uma maior quantidade de coque presente em relação as demais amostras, resultando em uma desativação mais rápida do catalisador, conforme relatado anteriormente nos resultados da reação.

Tabela 21 – Teor de coque presente nas amostras.

Teor de coque (%)	
S ₂₈ B ₀₈ S ₁ -96h	6,59
S ₂₈ B ₀₈ S ₂ -72h	4,15
S ₆₀ B ₀₈ S ₂ -96h	8,69

Fonte: Autora, 2018.

7 CONCLUSÕES

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

- Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho as sínteses da SSZ-13 com o uso exclusivo do cloreto de colina não foram eficientes, tendo em vista que nenhum material cristalino da SSZ-13 foi formado. Indicando que seria necessário modificar a rota de síntese na tentativa de aumentar a reatividade do sistema, e para tal fim utilizou-se adição de dois tipos de sementes de cristalização.
- As metodologias adotadas para as sínteses das sementes de cristalização com estrutura CHA foram eficientes, tendo em vista que as sementes sintetizadas são isentas de fases concorrentes:
 - Porém, os resultados de cristalinidades das sementes foram considerados baixos em comparação com os reportados na literatura;
 - Os resultados das análises termogravimétricas apresentam resultados similares para as duas sementes, as perdas de massas foram relacionadas a desidratação das zeólitas;
 - Observou-se que as sementes apresentaram baixos valores de área superficial e baixos valores de densidade total de sítios ácidos;
 - As micrografias das sementes mostraram que para CHAS₁ os cristais apresentam uma forma semelhante a uma “noz” e para a CHAS₂ os cristais são formados por conjuntos de microesferas de formas e tamanhos irregulares, não sendo possível identificar uma partícula isolada. Nota-se ainda que, a CHAS₁ apresenta tamanhos de cristais consideravelmente maiores do que os das CHAS₂;
- Para as sínteses realizadas com o cloreto de colina e as sementes de cristalização pode-se observar que as sementes de chabazita forneceram núcleos efetivos para a cristalização da SSZ-13:
 - Verificou-se que, em todos os casos, na região de menor alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,6$) o material ainda está amorfo no tempo de síntese analisado. O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contribuiu para uma aceleração da síntese, porém o resultado da cristalinidade ainda é insatisfatório;
 - Um aumento da alcalinidade ($\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$) promoveu a nucleação e o crescimento de cristais levando a formação da SSZ-13 com elevada pureza e cristalinidade;

- Pode-se constatar que para todas as condições, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente no sólido formado é consideravelmente menor que a razão empregada no meio reacional, indicando que independentemente do aumento das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de partida, todas as razões finais permanecem praticamente dentro da mesma faixa de valores;
- Todas as amostras apresentam perdas de massas similares, e os eventos relacionados com a desidratação da zeólita e remoção do cloreto de colina são responsáveis por no mínimo 90 % dessas perdas;
- Com exceção da amostra $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -96h, todas as amostras sintetizadas com a semente CHAS_1 apresentaram menores valores de cristalinidade, de propriedades texturais e de densidade total de sítios ácidos quando comparadas as amostras sintetizadas com a semente CHAS_2 . O que permite afirmar que a semente CHAS_2 foi mais efetiva que a CHAS_1 , e que suas partículas inseridas na mistura reacional serviram de núcleos pela adição de uma superfície sólida mais estável e pronta para o crescimento de cristais da SSZ-13;
- A amostra mais promissora, a $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h, foi aquela sintetizada com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,8$ e a semente CHAS_2 . A mesma apresentou os melhores resultados de propriedades texturais e acidez;
- As sínteses realizadas com a semente CHAS_2 apresentaram melhores resultados de propriedades texturais e acidez, indicado que essa semente foi bem mais efetiva e forneceu mais núcleos viáveis para o crescimento dos cristais. Outro fator importante, é que a semente CHAS_1 foi sintetizada em meio fluoretado, o que provavelmente, indica que o flúor seja bem menos reativo do que o OH^- , fazendo com que a interação da semente seja menor.
- As amostras que foram selecionadas para o teste catalítico ($\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_1$ -96h, $\text{S}_{28}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -72h e $\text{S}_{60}\text{B}_{08}\text{S}_2$ -96h) não apresentaram atividade catalítica. Essa reação modelo escolhida, craqueamento do n-hexano, não foi a mais adequada para esses tipos de catalisadores.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J.C.; PONTES, A.B.; SANTOS, E.S.; MENEZES, M.S.; AGUIAR, R.M. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 2, p.315-319, 2004.
- AGUIAR, M.R.M.P; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicato. **Química Nova**, v.25, n. 6B, 1145 – 1154, 2002.
- BALZARETTI, D.E. Chemical synthesis and method to manufacture alkaline metalaluminum phosphates. **US Patent WO 2009029279 A2**, 2009.
- BORDIGA, S., REGLI, L., COCINA, D., LAMBERTI, C., BJØRGEN, M. AND LILLERUD, K.P. **J. Phys. Chem. B** 109, 2779, 2005.
- BOURGOGNE, M.; GUTH, J. L.; WEY, R. Process for the preparation of synthetic zeolites, and zeolites obtained by said process. **U.S. Patent 4503024**, March 5, 1985.
- BRAGA, A.A.C; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v.30, n. ,p.178-188,2007.
- CHEN, B., XU, R., ZHANG, R., LIU, N. 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 and Technology**, v. 48, p. 13909–13916, 2014.
- CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo, SP: Moderna, 1981. 377p.
- CORMA, A.; GONZALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLES, A. V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p.34-44,2001.
- CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 19 (1), p. 43-50, 1996.
- CSICSERY, S.M. Catalysis by shape selective zeolites-science and technology. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, pp. 841-856., 1986.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.82, p.1-78, 2005.

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

DEKA, U., JUHIN, A., EILERTSEN, E.A., EMERICH, H., GREEN, M.A., KORHONEN, S.T., WECKHUUSEN, B.M., BEALE, A.M.J. **Phys. Chem. C** 116, 4809, 2012.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G.; **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQCB, 2012. p.40.

Derwent World Patents Index. <https://clarivate.com/products/derwent-world-patents-index/>. Acesso em: Out. 2017.

Espacenet Patent search. <https://worldwide.espacenet.com/>. Acesso em: Out. 2017.

FIALIPS, C.I., CAREY, J.W., BISH, D.L. Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of chabazite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 69, No. 9, pp. 2293–2308, 2004.

FICKEL, D. W., D'ADDIO, E., LAUTERBACH, J. A., LOBO, R. F. **Appl. Catal. B Environ.** 102, 441–448, 2011.

GIANNETTO, G. P. **Zeólitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. R. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, Vol. 36, n.1, p.131-142, 2013.

HAN, L., ZHAO, X., YU, H., HU, Y., LI, D., SUN, D., LIU, M., CHANG, L., BAO, W., WANG, J. Preparation of SSZ-13 zeolites and their NH₃-selective catalytic reduction activity, **Microporous and Mesoporous Materials** 261, p. 126–136, 2017.

HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. E.; **Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications**, Book Crafters, Inc.: Washington, D.C., 1994.

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.

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.

Instituto Nacional da Propriedade Industrial. <http://www.inpi.gov.br/>. Acesso em: Out. 2017.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). <https://iupac.org/>. Acesso em: 22 Nov. 2017.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 22 Nov. 2017.

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

JI, Y., DEIMUND, M.A., BHAWA, Y., DAVIS, M. E. Organic-Free Synthesis of CHA-Type Zeolite Catalysts for the Methanol-to-Olefins Reaction. **ACS Catalysis**, v.5, p. 4456-4465, 2015.

JUN, J.W., KHAN, N.A., SEO, P.W., KIM, C.U., KIM, H.J., Conversion of Y into SSZ-13 zeolites and ethylene-to-propylene reactions over the obtained SSZ-13 zeolites. **Chemical Engineering Journal** 303, 667-674, 2016.

KOUWENHOVEN, H. W.; DE KROES, B. Preparation of zeolite catalysts. In: H. VAN BEKKUM, E. et al. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier**, .Volume 137, 2001. p.673-706

KRYCA, J., JODŁOWSKI, P.J., IWANISZYN, M., GIL, B., Sitarz, M., KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, T., ŁOJEWSKA, J., Cu SSZ-13 zeolite catalyst on metallic foam support for SCR of NO_x with ammonia: Catalyst layering and characterisation of active sites. **Catalysis Today** 268, 142–149, 2016.

KWAK J. H., TONKYN R.G., KIM D. H., SZANYI J., PEDEN C.H.F., Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, **Journal of Catalysis**, 2010.

LIU, B., ZHENG, Y., HUA, N., GUI, T., LI, Y., ZHANG, F., ZHOU, R., CHEN, X., KITA, H. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials.**, v. 196, p. 270-276, 2014.

LOK, B.M., MARCUS, B.K., ANGELL, C.L., Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FTi.r. spectroscopy techniques. **Zeolites**, v.6, p.185-194, 1985.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT U. Modificação de Zeólitas Para Uso em Catálise. **Química Nova**, v.24, n.6, p 885-892,2001.

M. Guisnet, F. R. Ribeiro, **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 2004.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

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

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. São Carlos, 2008. 172p. Tese.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MAXWELL, I. E.; STORK, W. H. J. Chapter 17 Hydrocarbon processing with zeolites. In: H. VAN BEKKUM, E. et al. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier**,v.137, p.747-819, 2001.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3a Ed., Butterworth Heinemann, Londres, 1992.

MOSCOU, L., The zeolite scene in Introduction to zeolite science and practice, In: BEKKUM, H., FLANIGEM, E. M., JASEN, J.C., **Studies in surface Science and Catalysis: Elsevier**, 1991. cap. 1.

MOURA, L. F.; Acidez de Catalisadores por TPD de Amônia. In: 2o **Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes**, São Carlos, 2001.

Mu, Y., ZHANG, Y., FAN, J., GUO, C. Effect of ultrasound pretreatment on the hydrothermal synthesis of SSZ-13 zeolite. **Ultrasonics – Sonochemistry** 38, p. 430-436, 2017.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; **Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials**, 1a Ed., DecaGen: Hungary, 1998.

PAGANI, L.A.S. Estudo cinético do craqueamento catalítico de moléculas modelo de hidrocarbonetos em catalisadores de FCC. Campinas, SP: [s.n.], 2009 TESE 28 p.

PAOLUCCI, C., VERMA, A.A., BATES, S.A., KISPERSKY, V.F., MILLER, J.T., GOUNDER, R., DELGASS, W.N., RIBEIRO, F.H., SCHNEIDER, W.F. Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13, **Angewandte Chemie International Edition**, Volume 53, Issue 44, pages 11828–11833, October 27, 2014.

PAYRA, P; DUTTA, P. K. **Zeolites: a primer; Handbook of zeolite science and technology**. New york: Marcel Dekker, p. 1-17, 2003.

PHAM, T.D., HUDSON, M.R., BROWM, C.M., LOBO, R.F. Molecular Basis for the High CO₂ Adsorption Capacity of Chabazite Zeolites. **ChemPubSoc**, Volume 7, p.3031–3038, 2014.

Portal de Periódicos CAPES/MEC. <http://www-periodicos-capes-gov-br.ez9.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: Out. 2017.

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

REGLI, L., BORDIGA, S., BUSCO, C., PRESTIPINO, C., UGLIENGO, P., ZECCHINA, A. AND LAMBERTI, C. **J. Am.Chem. Soc.** 129, 12131., 2007.

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.

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

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

SOMMER, L., MORES, D., SVELLE, S., STÖCKER, M., WECKHUYSEN, B.M. AND OLSBYE, U. **Microporous Mesoporous Mater.** 132, 384, 2010.

SOUZA, M.J.B. **Beneficiamento da Fração C5+ do Polo de Guamaré a partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas**. 2001. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. London: ITP, 1998.

THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeólita synthesis. In: ROBSON, H. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. Amsterdam: **Elsevier**, p. 21-23. 2001

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, 5th edition, Amsterdam, Elsevier, 2007.

United States Patent and Trademark Office. <https://www.uspto.gov/>. Acesso em: Out. 2017.

VIEIRA, L.H., RODRIGUES, M.V., MARTINS, L., **Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes**. **Química Nova**, vol 37, nº 9, 1515-1524, 2014.

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

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.

World Intellectual Property Organization. <https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>.
Acesso em: Out. 2017.

WU, L. HENSEN, E.J.M., Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction, **Catalysis Today** 235, 160–168, 2014.

XU, R., ZHANG, R., LIU, N., CHEN, B., QIAO, S.Z. 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**, v. 7, p. 3842 – 3847, 2015.

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

YANG, X.F., WU, Z.L., MOSES-DEBUSK, M., MULLINS, D.R., MAHURIN, S.M., GEIGER, R.A., KIDDER, M. AND NARULA, C.K. **J. Phys. Chem. C** 116, 23322, 2012.

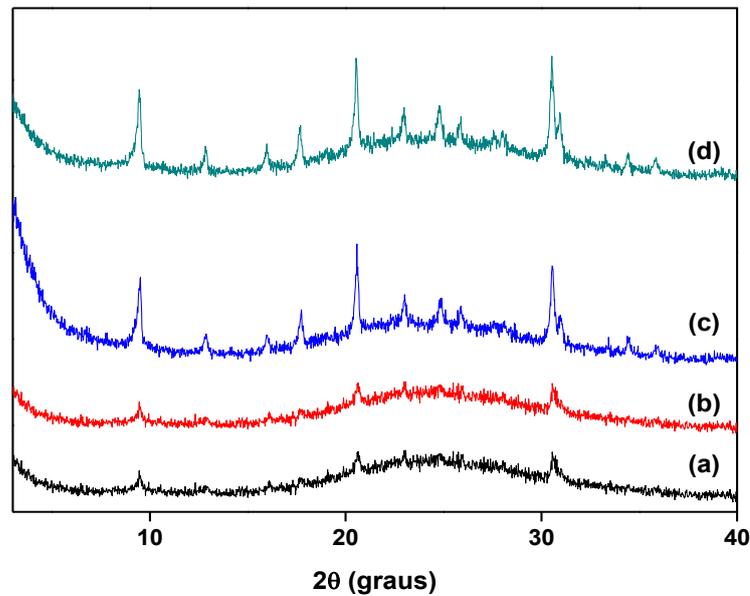
YU, Q.; RICHTER, M.; KONG, F.; LI, L.; WU, G.; GUAN, N. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35. **Catalysis Today**, v. 158, p. 452-458. 2010.

ZHAOA, Z. YUA, R., ZHAOA, R., SHI, C., GIES, H., XIAO, F.S., VOS, D.D., YOKOI, T., BAO, X., KOLB, U., FEYEN, M., MCGUIRE, R., MAURER, S., MOINI, A., MULLER, U., ZHANGA, W., Cu-exchanged Al-rich SSZ-13 zeolite from organotemplate-free synthesis as NH₃-SCR catalyst: Effects of Na⁺ ions on the activity and hydrothermal stability, **Applied Catalysis B: Environmental** 217,421–428, 2017.

ZONES, S. I. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation. **US Patent 4.544.538** (1985).

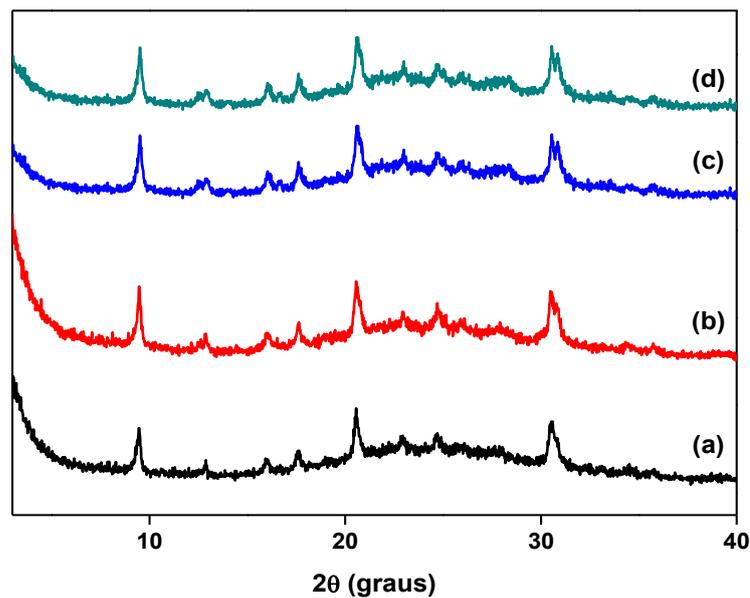
APÊNDICE A – Difratomogramas de raios X das amostras de SSZ-13 com cloreto de colina e sementes de cristalização

Figura A1 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



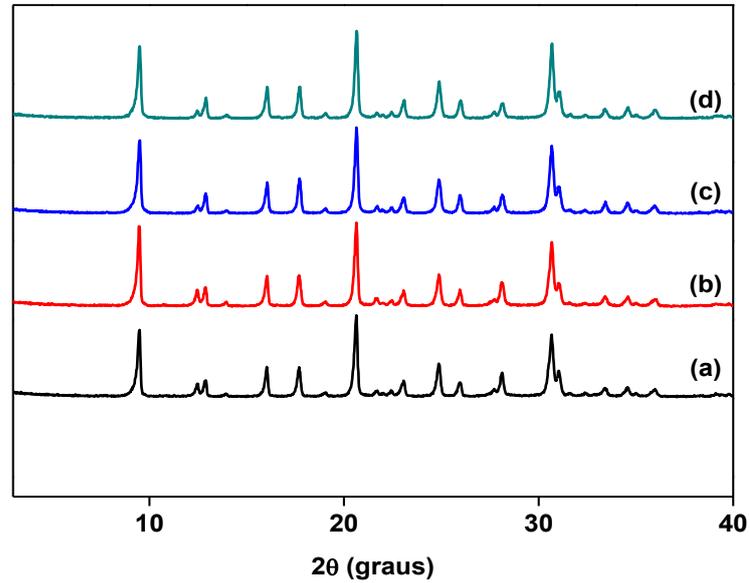
Fonte: Autora, 2017.

Figura A2- Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



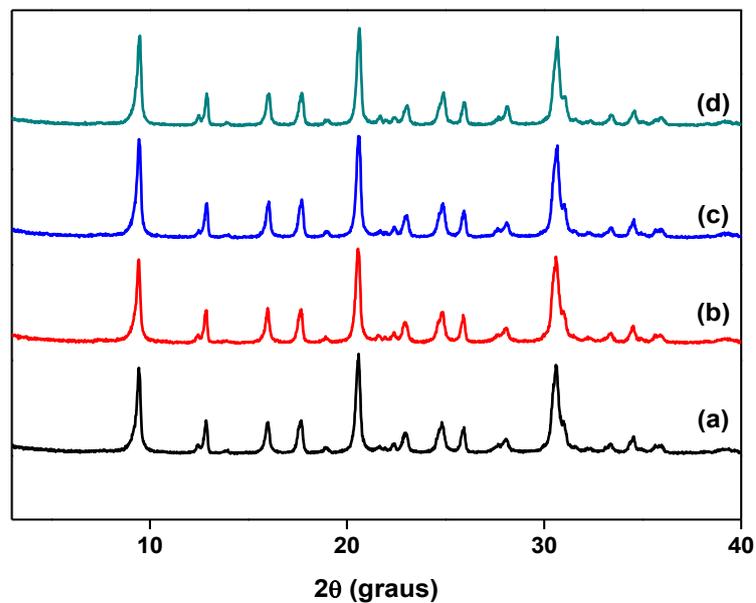
Fonte: Autora, 2017.

Figura A3 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



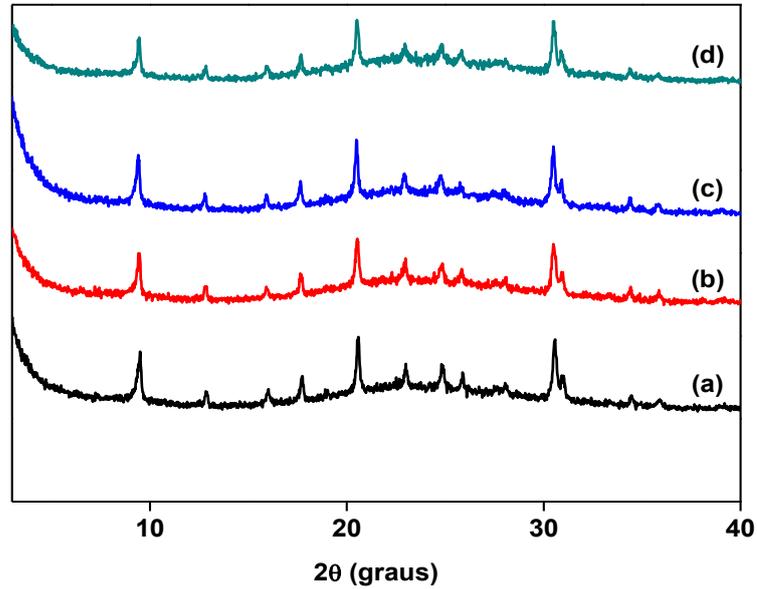
Fonte: Autora, 2017.

Figura A4 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



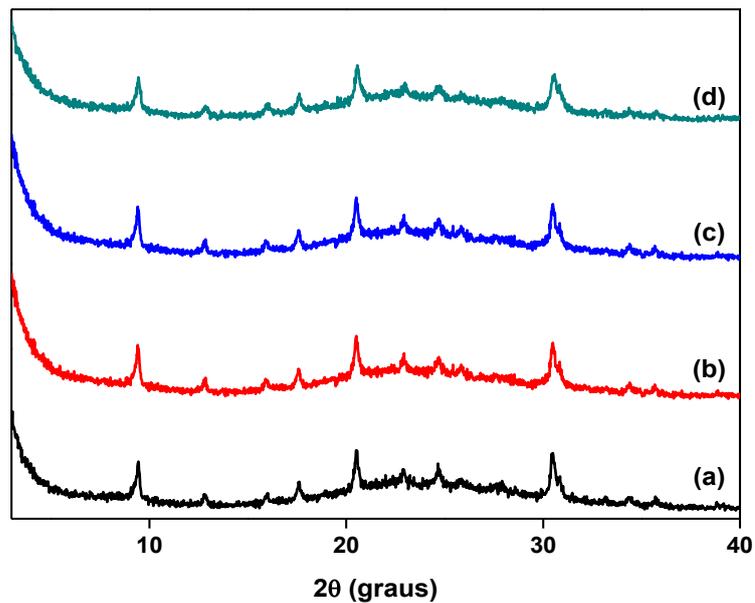
Fonte: Autora, 2017.

Figura A5 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



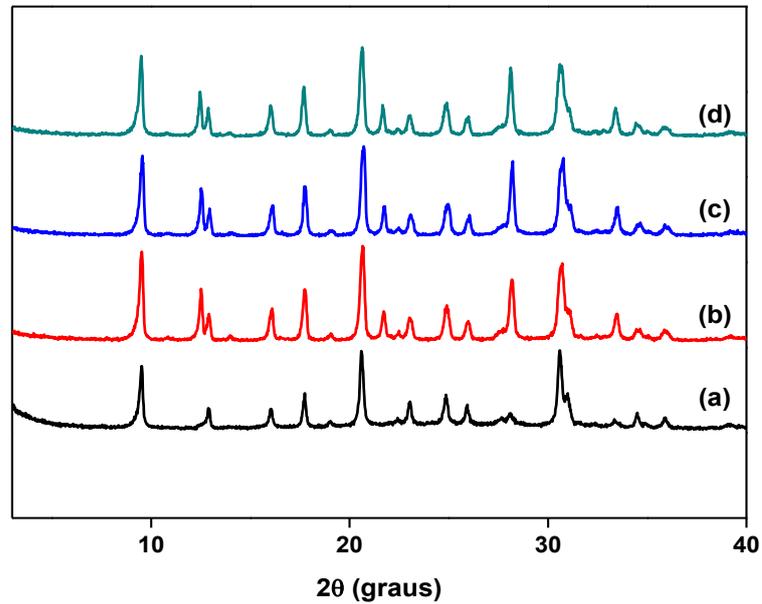
Fonte: Autora, 2017.

Figura A6 - Difractogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{Si}/\text{Al} = 40$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



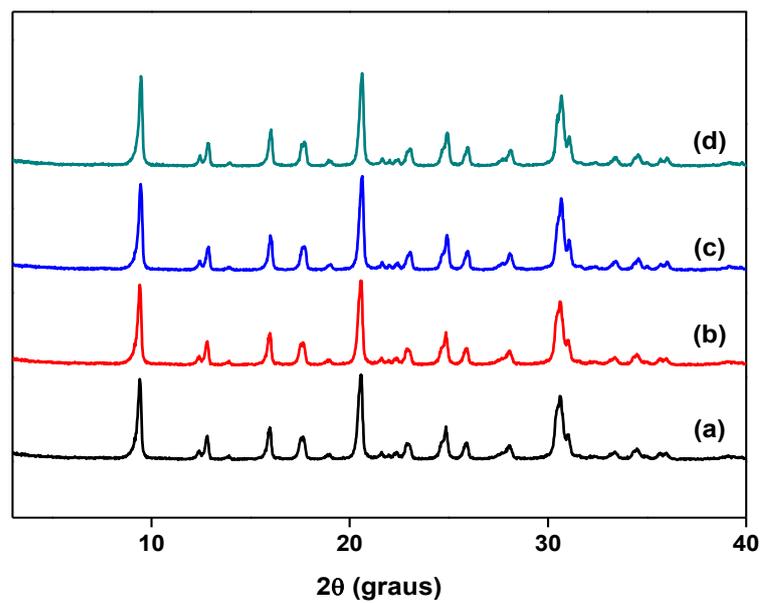
Fonte: Autora, 2017.

Figura A7 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



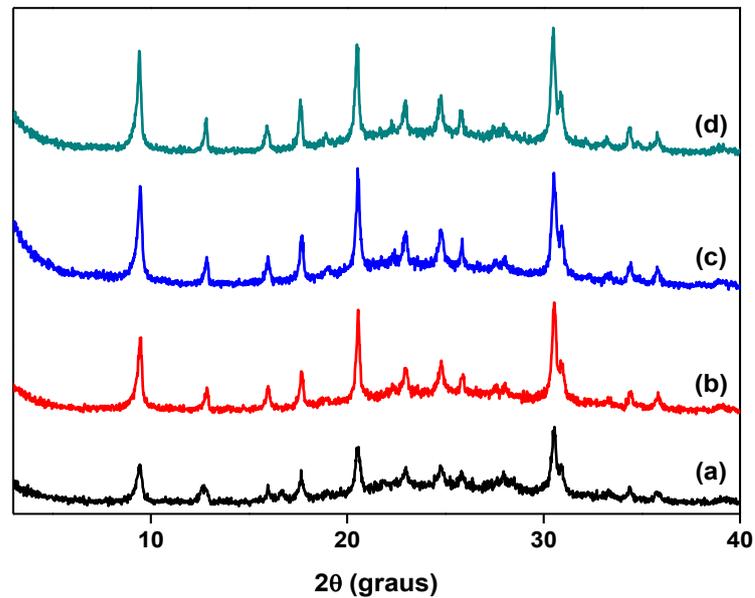
Fonte: Autora, 2017.

Figura A8 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



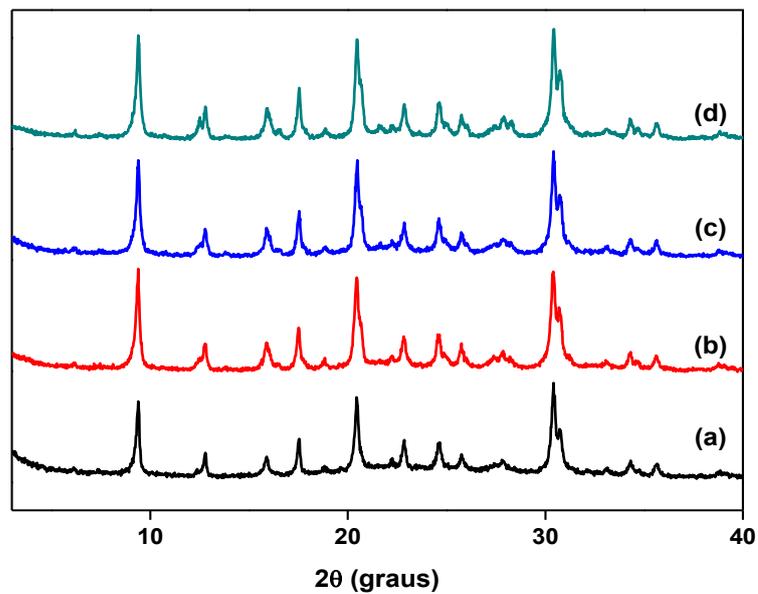
Fonte: Autora, 2017.

Figura A9 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



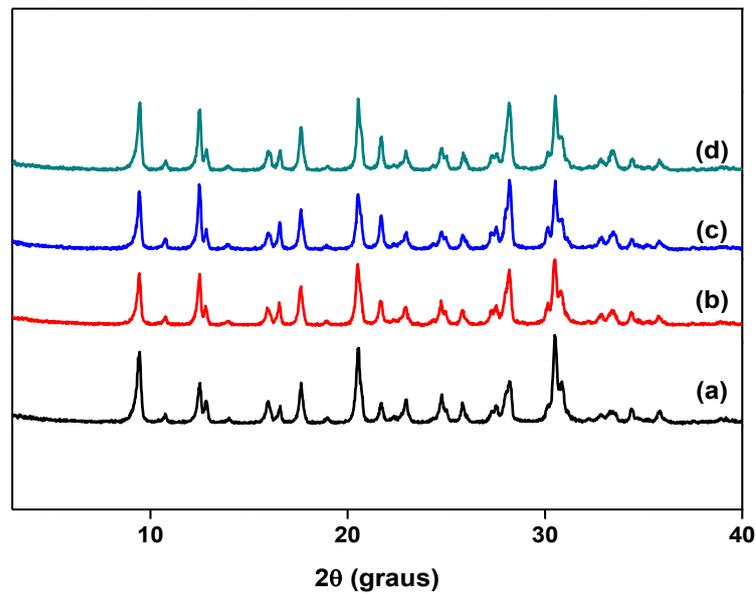
Fonte: Autora, 2017.

Figura A10 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



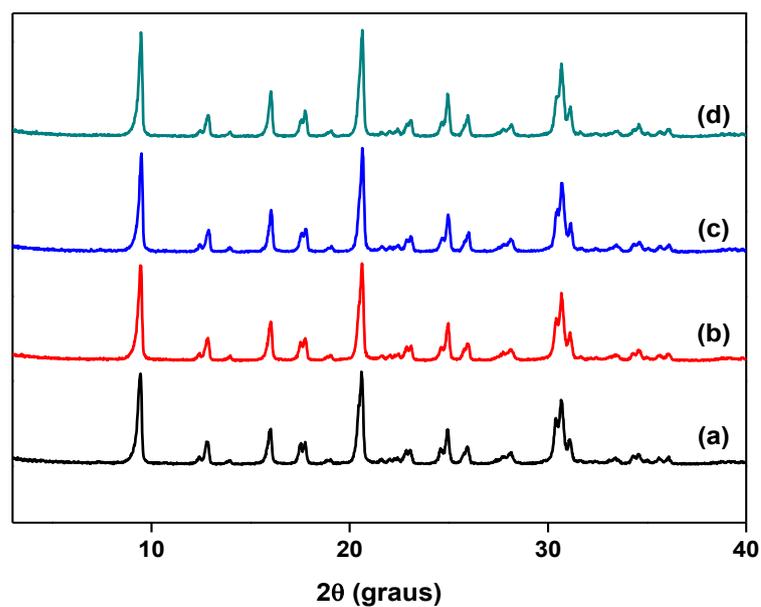
Fonte: Autora, 2017.

Figura A11 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



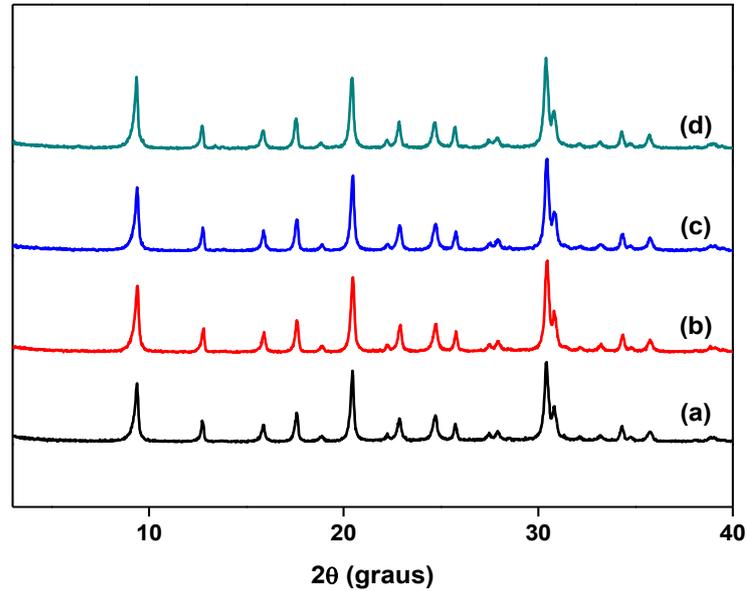
Fonte: Autora, 2017.

Figura A12 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



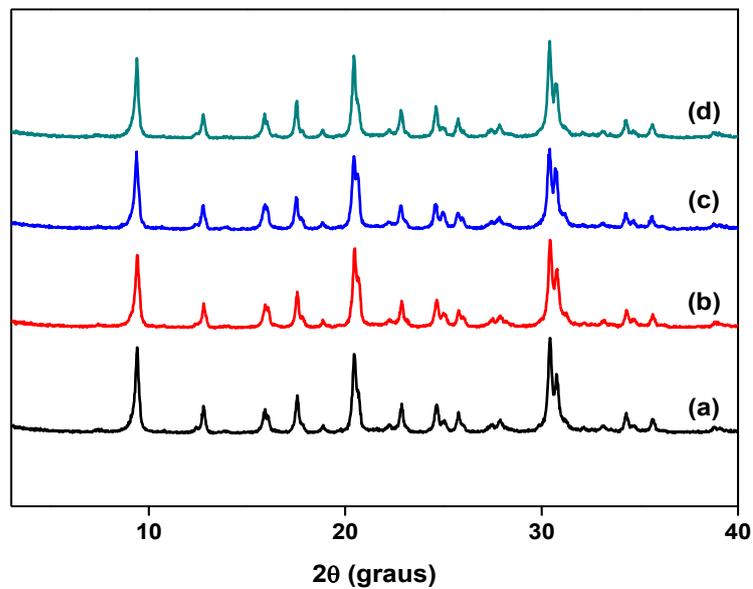
Fonte: Autora, 2017.

Figura A13 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



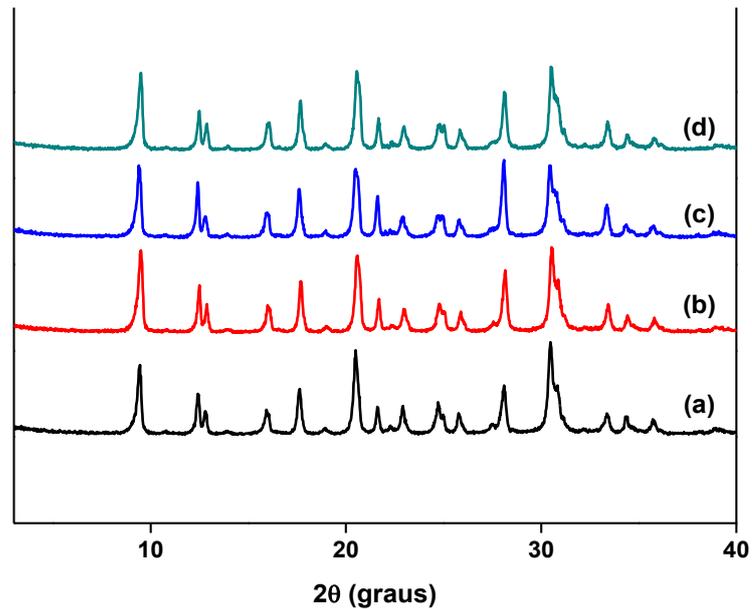
Fonte: Autora, 2017.

Figura A14 - Difratoogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,6$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



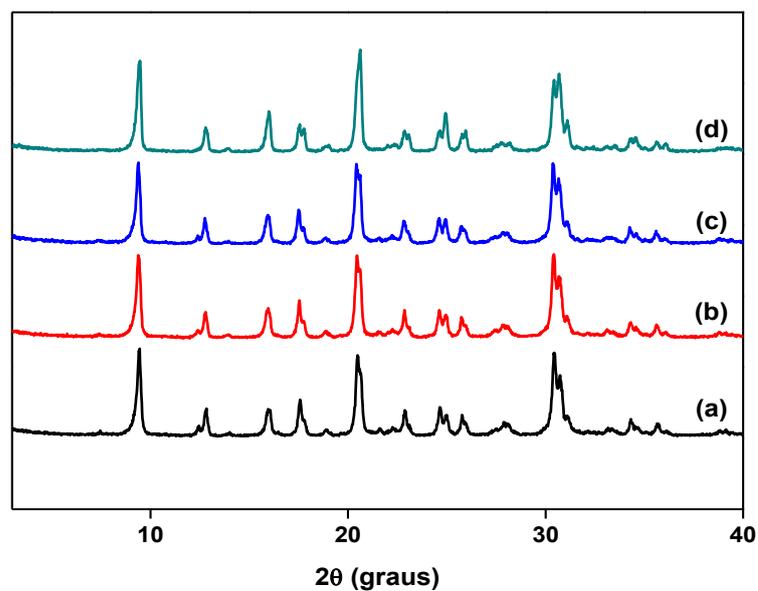
Fonte: Autora, 2017.

Figura A15 - Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_1 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



Fonte: Autora, 2017.

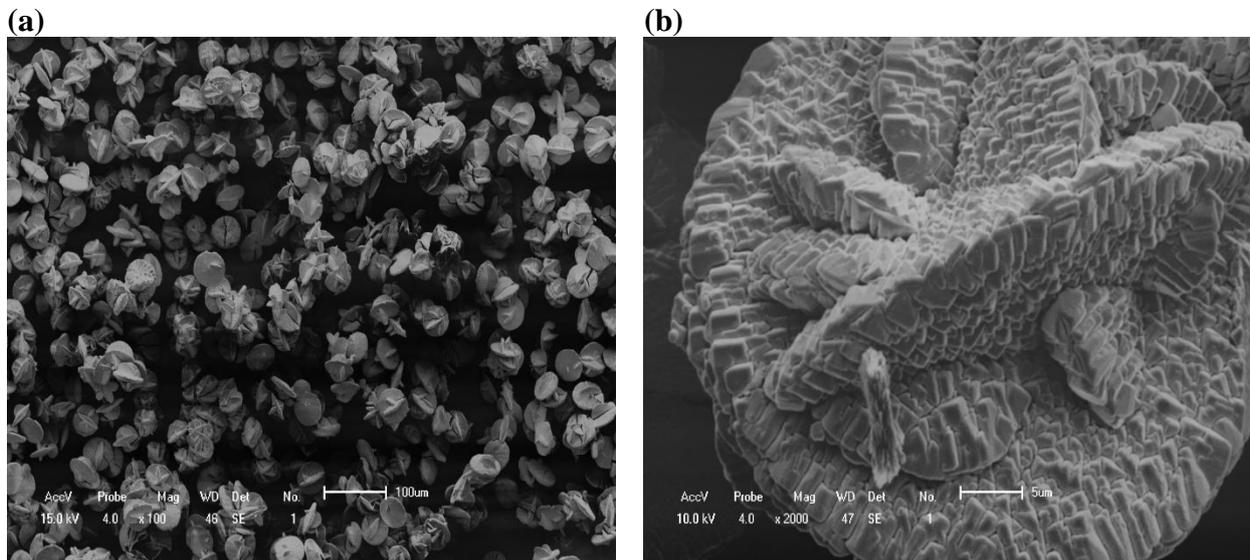
Figura A16- Difratomogramas das amostras de SSZ-13 sintetizadas com cloreto de colina, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, $\text{OH}/\text{Si} = 0,8$ e semente CHAS_2 nos tempos de cristalizações de (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 horas



Fonte: Autora, 2017.

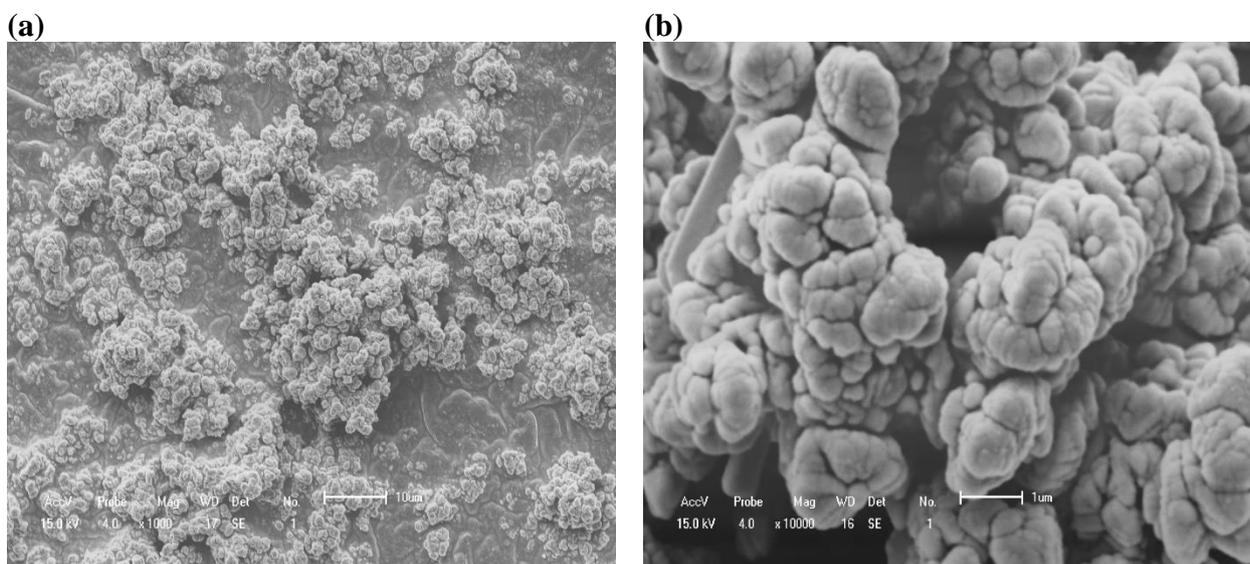
APÊNDICE B – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de SSZ-13 com cloreto de colina e sementes de cristalização

Figura B1 - Micrografias de varreduras da semente CHAS₁ com: (a) 100x e (b) ampliação 2000x



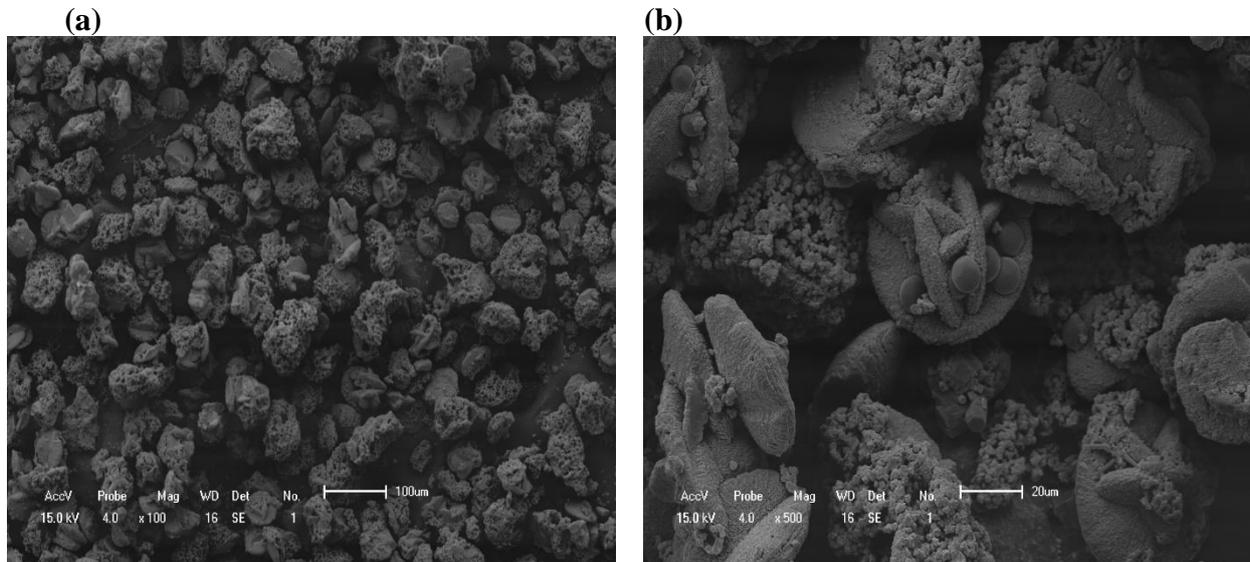
Fonte: Autora, 2017.

Figura B2 - Micrografias de varreduras da semente CHAS₂ com: (a) ampliação 1000x e (b) ampliação 10000x



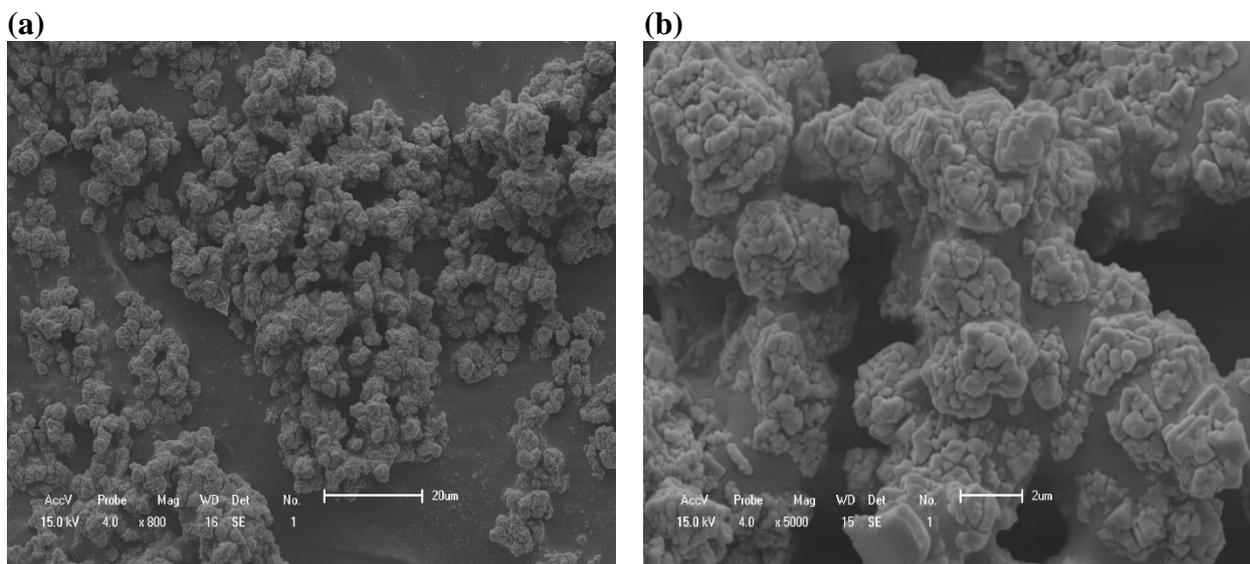
Fonte: Autora, 2017.

Figura B3 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{28}B_{06}S_{12}4h$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x



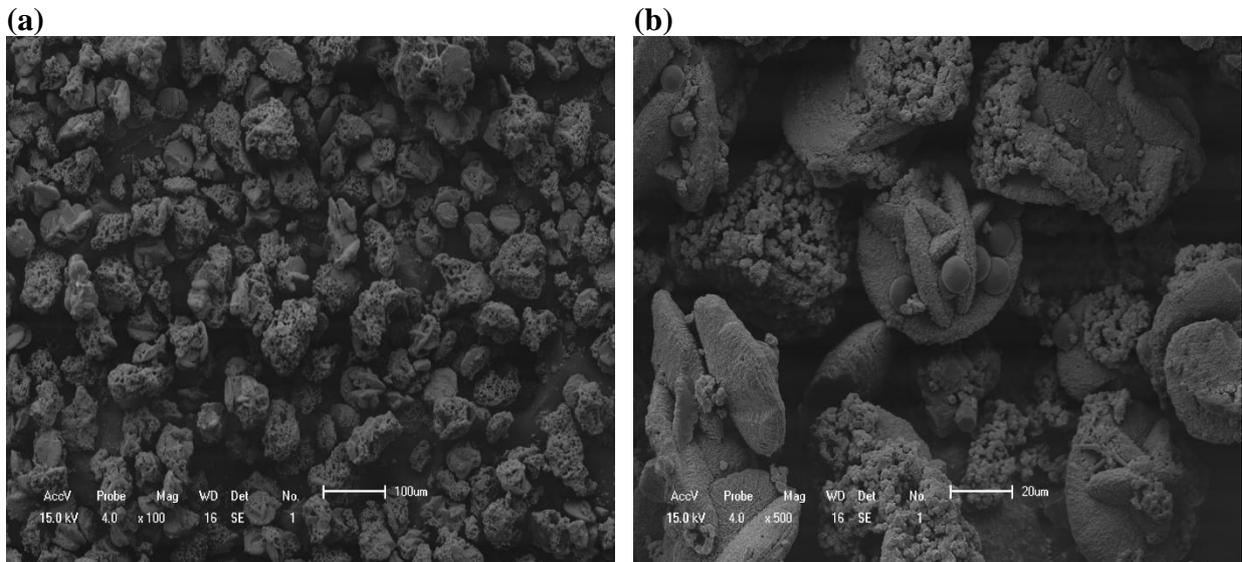
Fonte: Autora, 2017.

Figura B4 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{28}B_{06}S_{22}4h$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x



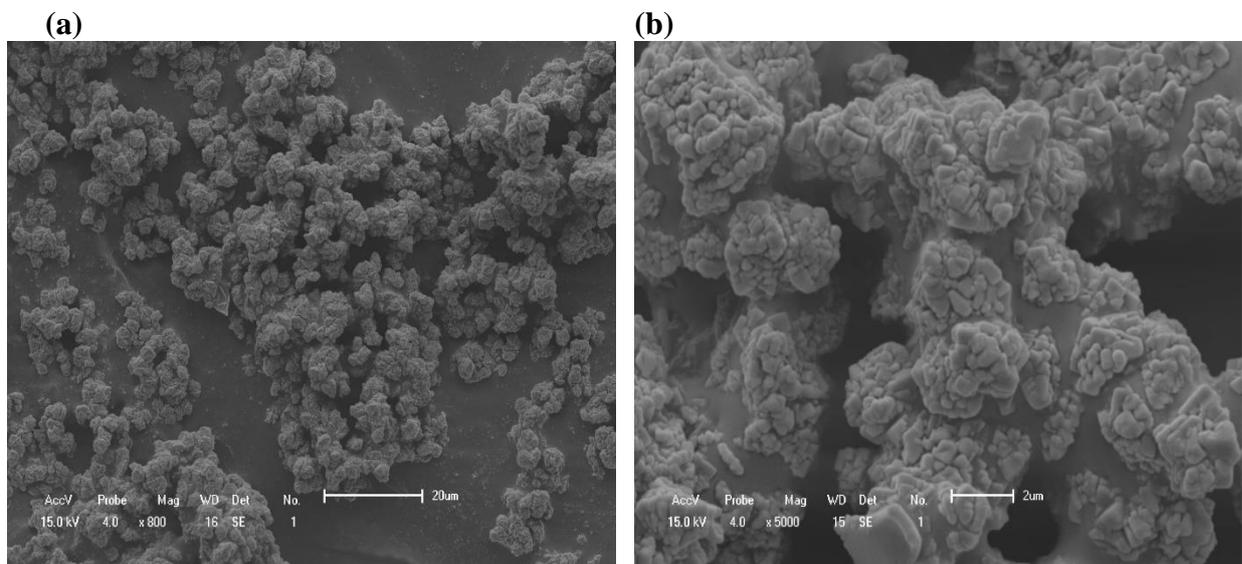
Fonte: Autora, 2017.

Figura B5 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{28}B_{08}S_196h$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x



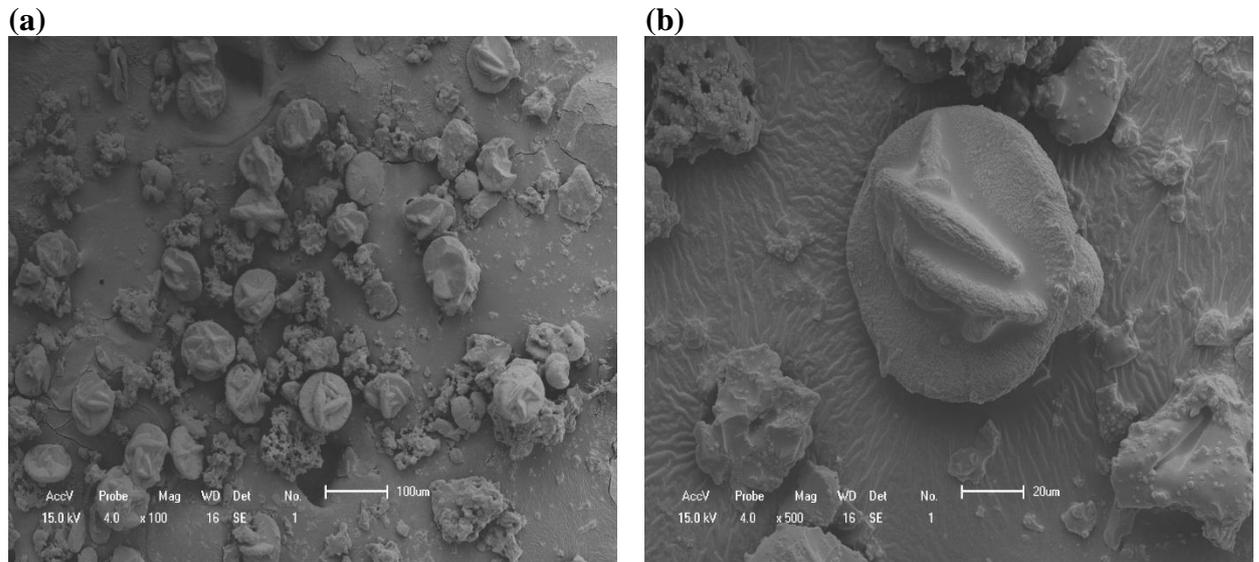
Fonte: Autora, 2017.

Figura B6 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{28}B_{08}S_272h$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x



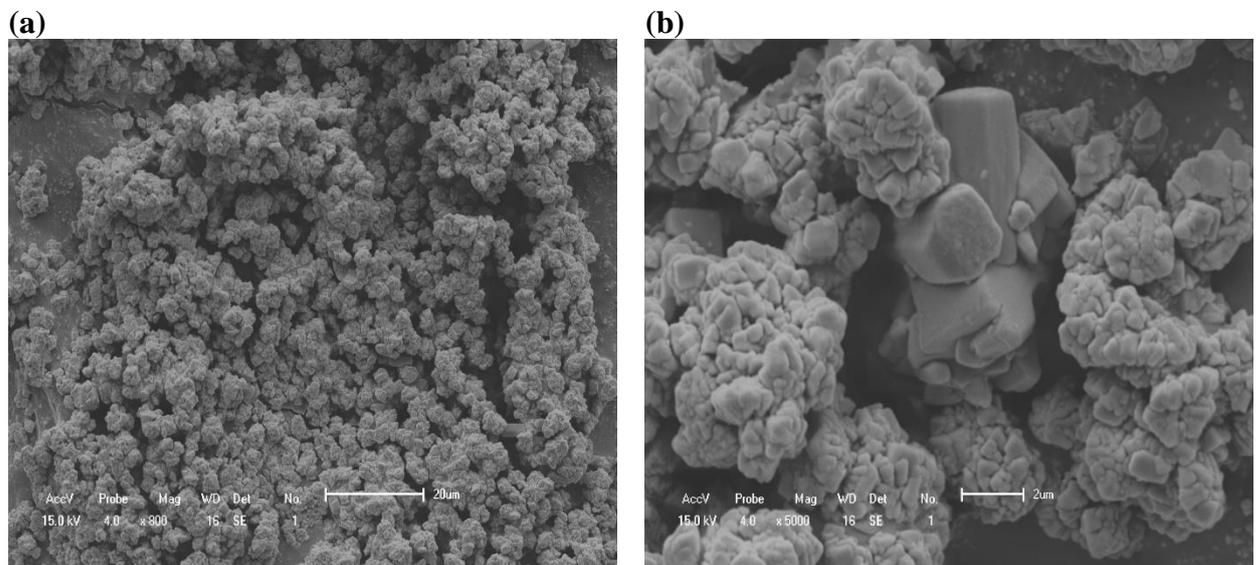
Fonte: Autora, 2017.

Figura B7 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{40}B_{08}S_{148}h$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x



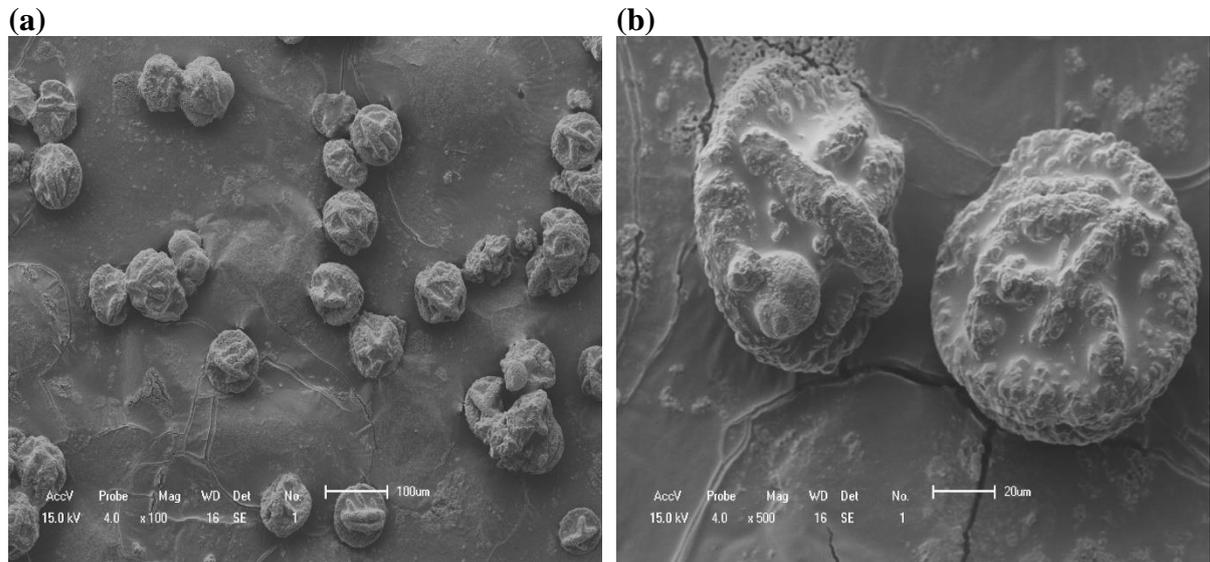
Fonte: Autora, 2017.

Figura B8 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{40}B_{08}S_{296}h$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x



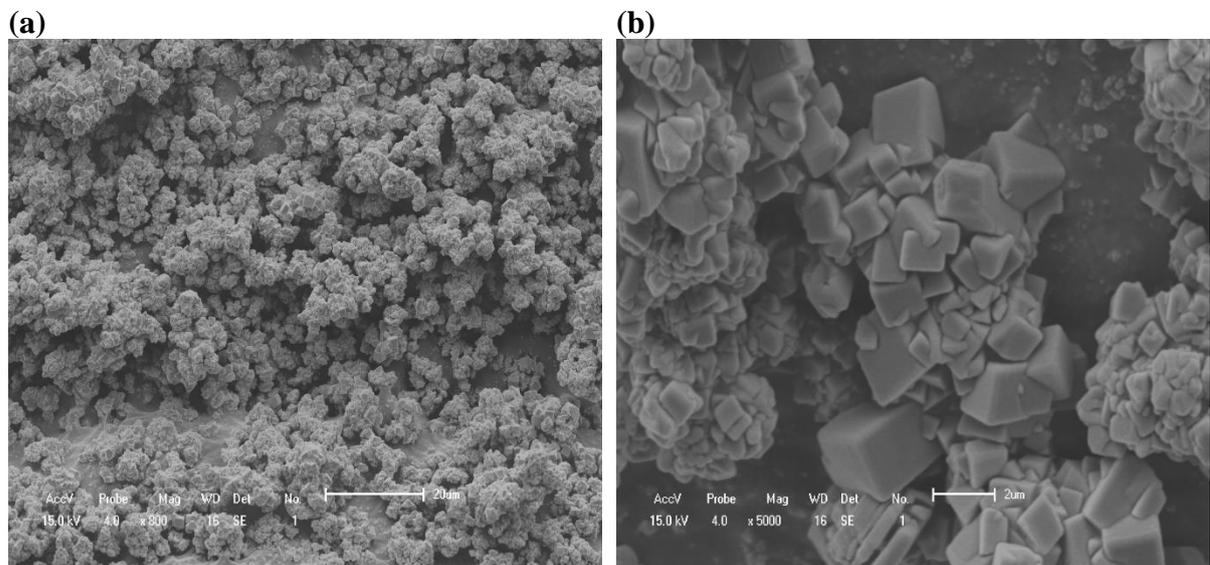
Fonte: Autora, 2017.

Figura B9 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{60}B_{08}S_{12}4h$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x



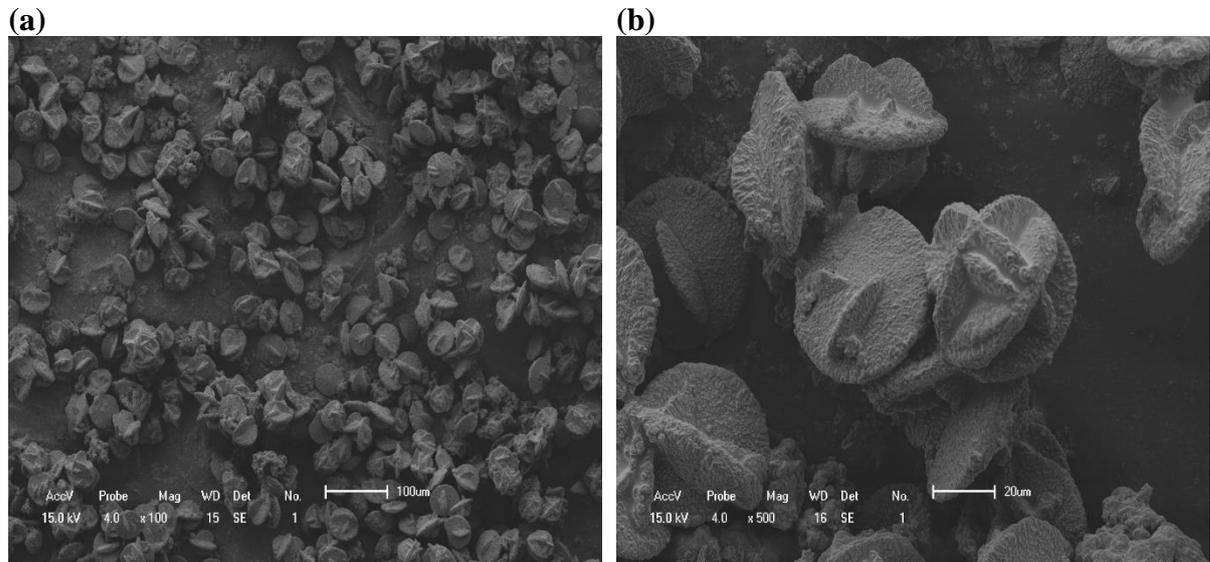
Fonte: Autora, 2017.

Figura B10 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{60}B_{08}S_{22}4h$: (a) ampliação 800x e (b) ampliação 5000x



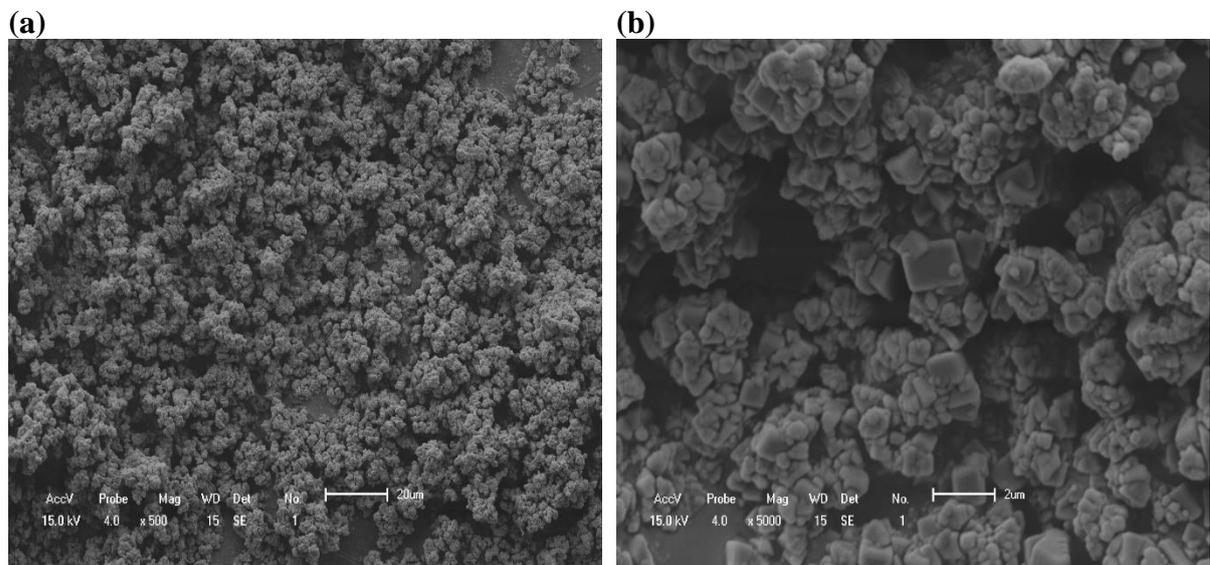
Fonte: Autora, 2017.

Figura B11 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{100}B_{08}S_124h$: (a) ampliação 100x e (b) ampliação 500x



Fonte: Autora, 2017.

Figura B12 - Micrografias de varreduras da amostra $S_{100}B_{08}S_296h$: (a) ampliação 500x e (b) ampliação 5000x



Fonte: Autora, 2017.