

Jarina Costa Moreira

**SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DA
TÉCNICA DE MICROEMULSÃO INVERSA**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Humberto
Gracher Riella
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia
Soares

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Moreira, Jarina Costa

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DA
TÉCNICA DE MICROEMULSÃO INVERSA / Jarina Costa
Moreira ; orientador, Humberto Gracher Riella,
coorientador, Cíntia Soares, 2018.

89 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Zeólita 4A. 3.
Microemulsão inversa. 4. Nanocristais. 5.
Planejamento experimental. I. Riella, Humberto
Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química. IV. Título.

Jarina Costa Moreira

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DA TÉCNICA DE MICROEMULSÃO INVERSA

Esta Dissertação/Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 02 de julho de 2018.

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a. Cristiane da Costa Bresolin, Dr.^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a. Cláudia Terezinha Kniess, Dr.
Universidade Nove de Julho

Prof. Leonardo Rangel, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais Joaquim e Rita, as minhas irmãs Jeiza e Jeane, razões da minha existência e do meu viver.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, por permanecer comigo nas vitórias conquistadas e nas derrotas que foram superadas e por toda a força e amparo nos momentos difíceis e de desânimo na realização desse trabalho;

À Universidade Federal de Santa Catarina por me ter proporcionado a oportunidade de fazer esta formação;

À CAPES pelo auxílio financeiro para a realização desta pesquisa;

Ao meu Orientador Dr. Humberto Gracher Riella por dedicar seu tempo e sua sabedoria para a realização desse trabalho e a co-orientadora Dr.^a Cíntia Soares pelas orientações;

Aos professores da banca: Dra. Cristiane C. Bresolin, Dra. Cláudia T. Kniess e Dr. Leonardo Rangel pela participação na avaliação desse trabalho e pela inestimável contribuição;

Aos meus pais Joaquim Moreira Sobrinho e Rita Menezes da Costa, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade e por iluminarem os caminhos obscuros com afeto e incentivo para que os trilhasse sem medo;

Às minhas irmãs Jeane Costa Moreira e Jeiza Costa Moreira, pela convivência, carinho e respeito ainda que nem sempre compartilhássemos as mesmas ideias e a Caio Suriel pelos momentos de alegria;

Ao meu companheiro de todas as horas Antônio Carlos Martim pelo amor e paciência, que esteve ao meu lado nos bons e maus momentos durante toda essa jornada me apoiando e me dando força;

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica LCME/UFSC e a Deise e Américo pela realização das análises;

Aos colegas e amigos do LABMAC: Rozineide, Larissa, Camila, Leidiani, Janaína, Júlia, Jaqueline, Eliana, Marla, Jonas e Lusitânio pela ajuda nos trabalhos e pelos momentos de descontração. E em especial a Rozineide Boca Santa pela parceria e amizade;

Às minhas amigas do Ceará, Graça Costa, Lidiane Martins Reginária Gomes e Nara Gomes que sempre me ajudavam a renovar as energias todas as vezes que retornava a minha cidade natal;

À cada um que levará consigo pelo seu caminho, a saudade e o carinho de todos aqueles que nesses anos se tornaram mais que simples colegas.

Obrigada a todos!

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus.
Muito, nos aproxima.”
(Louis Pasteur)

RESUMO

Zeólitas são aluminosilicatos hidratados e cristalinos que possuem morfologia e tamanho de poros bem definidos. Muitas estruturas zeolíticas já foram sintetizadas utilizando diferentes metodologias, dentre estas, a microemulsão. A microemulsão inversa é um sistema no qual nanogotas de água são dispersas em óleo, sendo que estas atuam como nanoreatores. Nesse trabalho foi investigada a síntese de zeólita 4A via microemulsão inversa utilizando dois planejamentos experimentais com diferentes combinações e modos de dispersão, onde as variáveis estudadas para esses planejamentos foram relação Si/Al, temperatura e tempo de reação. Na preparação da microemulsão foram testados dois modos de dispersão, utilizando agitação mecânica e ultrassônica. Os níveis das variáveis testadas foram: relação Si/Al: 1,9, 2,2 e 2,4; a temperatura: 60 °C, 70 °C e 75 °C; o intervalo de tempo: 6h, 7h e 8h. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FTIR, análise termogravimétrica (TG/DTA), análise de área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura com emissão em campo (MEV/FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em ambos os modos de dispersão a estrutura da zeólita 4A pura foi obtida com alto grau de cristalinidade em 70% dos experimentos, nos outros 30% foram obtidos materiais com baixa cristalinidade ou com misturas de fases, apresentando também a estrutura da zeólita Sodalita. As variáveis de síntese mais importantes para se obter a estrutura da zeólita 4A foram relação Si/Al e a temperatura de cristalização para a agitação mecânica. E para a agitação ultrassônica, o aumento da temperatura de síntese levou a uma mistura de fases zeolíticas A e Sodalita. As análises de área superficial BET mostraram que os experimentos apresentaram elevadas áreas superficiais. E as análises por microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a presença de cristais com morfologia diferenciada, com um tamanho de partícula médio de cerca de 100 nm. Diante da importância de obtenção de zeólitas com características específicas, o controle durante a síntese e o ajuste de variáveis podem levar a materiais com propriedades distintas.

Palavras-chave: Zeólita 4A. Microemulsão inversa. Nanocristais.

ABSTRACT

Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates with defined morphology and pore size. Many zeolitic structures were synthesized using different methodologies, among them, reverse microemulsion. Reverse microemulsion is a system in which nanometric drops of water dispersed in oil act as nanoreactors. In this work, the synthesis of zeolite 4A via reverse microemulsion was investigated, using two experimental designs with different combinations and types of dispersion, in which the variables studied were Si/Al ratio, temperature and reaction time. For the preparation of the microemulsion two types of dispersion, mechanical and ultrasonic agitation, were tested. The set variables were varied as following: Si/Al ratio: 1.9, 2.2 and 2.4; temperature: 60 °C, 70 °C and 75 °C; time span: 6h, 7h and 8h. The products obtained were characterized by the techniques of XRD, FTIR, thermogravimetric analysis (TG/DTG), BET surface area analysis, scanning electron microscopy with field emission (SEM/FEG) and transmission electron microscopy (TEM). In both dispersion types, pure zeolite 4A structure was obtained with a high degree of crystallinity in 70% of the experiments. In the other 30%, low crystallinity materials or phases mixture were obtained, although still presenting the sodalite zeolite structure. In the experimental design with mechanical agitation, the most important synthesis variables to obtain the structure of zeolite 4A, were Si/Al ratio and the crystallization temperature.

In the experimental design with ultrasonic shaking, the increase in the synthesis temperature led to a mixture of zeolitic phase A and Sodalite. The BET surface area analyzes showed that the experiments had high surface areas. The analysis by transmission electron microscopy showed the presence of crystals with differentiated morphology, with an average particle size of about 100 nm. Considering the importance of obtaining zeolites with specific characteristics, the control during the synthesis process and adjustment of variables may lead to materials with differentiated properties.

Keywords: Zeolite A. Reverse Microemulsion. Nanocrystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade básica de construção da zeólita, TO_4 (T = Al ou Si) (a); Representação espacial da estrutura conforme regra de Löwenstein (b).....	31
Figura 2 - Unidades secundárias de construção (SBUs).....	33
Figura 3 - Algumas zeólitas naturais: mordenita e charbazita.....	35
Figura 4 - Algumas estruturas zeolíticas e o seus tamanhos de microporos.....	36
Figura 5 - Aplicações biológicas e médicas de zeólitas nanométricas. .	38
Figura 6 - Síntese usual de uma zeólita.....	39
Figura 7 - Representação esquemática da formação de núcleos de cristal de zeólita em um gel hidratado.....	40
Figura 8 - Estrutura da zeólita A.....	41
Figura 9 - Representação esquemática das microestruturas de microemulsões: (a) ME óleo em água (O/A); (b) ME água em óleo (A/O) e (c) ME bicontínua.....	45
Figura 10 - Representação da classificação de Winsor: (A) Winsor I; (B) Winsor III; (C) Winsor II; (D) Emulsão homogênea e (E) Winsor IV..	46
Figura 11 - Representação esquemática de um diagrama de fase pseudoternário, em que cada vértice do triângulo representa um dos componentes da mistura (água, óleo e mistura de tensoativos).....	47
Figura 12 – Aparato experimental da síntese por microemulsão da zeólita com agitação mecânica.....	52
Figura 13 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de zeólita sintetizadas com agitação mecânica.....	60
Figura 14 - Difratogramas de raios x obtidos para as amostras de zeólita sintetizadas com dispersão ultrassônica.....	62
Figura 15 - FTIR das amostras sintetizadas com dispersão mecânica... 64	
Figura 16 - FTIR das amostras sintetizadas com dispersão ultrassônica.....	65
Figura 17 - Curvas termogravimétricas para as amostras: (a) zeólita sintetizada com agitação mecânica; (b) zeólita sintetizada com dispersão ultrassônica.....	66
Figura 18 - Micrografias obtidas com microscopia eletrônica de varredura dos cristais de zeólita A.....	67
Figura 19 -Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de zeólita A.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas naturais	35
Tabela 2 - Características e usos de algumas zeólitas naturais e sintéticas.....	37
Tabela 3 - Principais comparações entre os sistemas de microemulsão e emulsão.....	43
Tabela 4. Formulações equivalentes as proporções molares usadas.	51
Tabela 5. Planejamento fatorial fracionário 2 ³ com ponto central em duplicata, totalizando 10 experimentos.....	54
Tabela 6. Planejamento experimental com resultados de porcentagem de cristalinidade e tamanho de cristalito para os ensaios com agitação mecânica.....	61
Tabela 7. Planejamento experimental com resultados em porcentagem de cristalinidade e tamanho de cristalito para os ensaios com agitação ultrassônica.....	63
Tabela 8. Análise de área específica superficial BET para as amostras sintetizadas e comercial.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET – Técnica de caracterização de Brunauer, Emmett e Teller
- DR4 – *Double Rings of Four* (anéis duplos de quatro tetraedros)
- DRX – Difração de raios-X
- DTA – Análise Termogravimétrica Diferencial.
- EHL – Equilíbrio Hidrófilo/Lipófilo.
- FAU – Faujasita (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo X e Y).
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- FWHM - *Full width at half maximum* (largura à meia altura do pico de difração).
- GIS – Gismondina (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar a zeólita do tipo P).
- ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* (Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas).
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
- IZA – *International Zeolite Association* (Associação Internacional de zeólitas).
- LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão
- LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- LTA – *Linde Type A* (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar a zeólita do tipo A).
- LTL - *Linde Type A* (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar a zeólita do tipo L).
- ME – Microemulsão.
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MOR – Zeólita tipo Mordenita.
- NaA – Zeólita A na forma sódica.
- SBU - *Secondary Building Unit* (Unidade secundária de construção).
- SOD – Zeólita tipo Sodalita.
- TG - Termogravimetria
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS.....	29
1.1.1 Objetivo geral	29
1.1.2 Objetivos específicos.....	29
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	31
2.1 ZEÓLITAS	31
2.1.1 Aspectos estruturais das zeólitas	31
2.1.2 Breve histórico	33
2.1.3 Classificação das zeólitas em relação a sua origem	34
2.1.4 Classificação das zeólitas em relação ao tamanho de poro	36
2.1.5 Propriedades e aplicações das zeólitas.....	37
2.1.6 Processos e mecanismos de síntese das zeólitas.....	39
2.1.7 A zeólita A	41
2.2 REAÇÃO EM MICROEMULSÃO	42
2.2.1 Microemulsões	42
2.2.2 Síntese de zeólita via miniemulsão inversa.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 MATERIAIS	51
3.2 MÉTODOS	51
3.3 DEFINIÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.4 CARACTERIZAÇÃO	55
3.4.1 Difração de raios X (DRX)	55
3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTA)	56
3.4.4 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)	56
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)	57
3.4.6 Microscópio eletrônico de transmissão (MET)	57

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
4.1.1 Difratoograma das zeólitas sintetizadas com agitação mecânica.....	59
4.1.2 Difratoograma das zeólitas sintetizadas com agitação ultrassônica.....	61
4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	63
4.3 ANÁLISE TÉRMICA – TG/DTA.....	66
4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA	67
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG).....	67
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	68
4.5 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET).....	69
5 CONCLUSÕES.....	71
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS.....	75
ANEXO – Ficheiros utilizados na identificação das Estruturas Cristalinas.....	83

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos e têm sido amplamente utilizadas em processos de catálise, de adsorção e de troca iônica. São materiais tecnologicamente importantes e têm aplicações em uma série de processos químicos. Uma das propriedades mais marcantes é a capacidade de realizar troca iônica, da qual deriva grande parte de sua funcionalidade como adsorvente.

As zeólitas são frequentemente utilizadas na indústria química e de petróleo como agentes catalisadores, trocadores iônicos e como peneiras moleculares. E as zeólitas do tipo A são eficientes agentes de amolecimento de água na formulação de detergentes e no processo de remoção de água na secagem de gás refrigerante (LOIOLA et al., 2010; FREITAS, LIMA e COUCEIRO, 2011).

Em virtude da importância industrial das zeólitas e também devido ao interesse científico pela sua complexidade estrutural e química, um esforço considerável tem sido direcionado para os processos de síntese de zeólitas. Como o tamanho de partícula e a morfologia influenciam muito no desempenho das zeólitas, vários trabalhos têm sido realizados demonstrando a possibilidade de sintetizar cristais de zeólita com morfologia controlada. Alguns estudos relatam que diferentes cristais zeolíticos podem ser obtidos usando diferentes agentes direcionadores de estruturas, como os cátions orgânicos, por exemplo. O método de microemulsão tem sido empregado com sucesso na obtenção de zeólitas com características específicas. Este método possibilita a síntese de zeólita em espaços de confinamento, atuando como nano-reatores específicos para obtenção de estruturas cristalinas particulares. Para esse fim, o processo de nucleação e crescimento dos cristais em microemulsão inversa apresenta como vantagem a possibilidade de se obter cristais de zeólita A em tamanhos nanométricos e com morfologia particular (CUNDY e COX, 2003; LEE, CARR e SHANTZ, 2005).

As zeólitas de dimensões nanométricas são preparadas para exercer um papel importante nas aplicações clássicas de catálise, de separação e de troca iônica. De acordo com os fatores que influenciam nos produtos finais destes processos, as características das zeólitas podem ser estabelecidas para um fim específico. Por exemplo, para o amolecimento da água no processo de fabricação de detergentes é desejável utilizar cristais zeolíticos sem arestas definidas para prevenir danos aos tecidos. Também, na mesma aplicação, é desejável uma distribuição do tamanho médio dos seus cristais uniforme, de modo a

assegurar uma cinética de troca iônica também uniforme (PETKOWICZ et al., 2008).

As microemulsões são coloides metaestáveis obtidos a partir de dois fluidos imiscíveis, sendo um disperso no outro, na presença de tensoativos. No processo de microemulsão inversa, as fases contínua e dispersa são invertidas, ou seja, são formadas por uma dispersa hidrossolúvel e uma contínua oleosa. As microemulsões inversas são aplicadas na obtenção de minerais ou de coloides metálicos de alta homogeneidade com distribuição de tamanho estreita e com diâmetros médios entre 150 a 400 nm (HANAOKA et al., 2015; COLMÁN, 2008; CAPEC, 2010; ROMIO et al., 2007).

Esse processo de síntese apresenta vantagens para a produção de nanocristais de zeólitas, pois permite a obtenção de cristais com uma grande variedade de morfologias e com baixas temperaturas de reação (inferiores a 100 °C), também possibilita a produção de cristais maiores, porém exige etapas de síntese posteriores.

Microemulsões podem formar várias estruturas, tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo. Portanto, a escolha adequada e as concentrações desses componentes tornam-se extremamente importantes para a orientação desses sistemas (FORMARIZ et al., 2005).

A zeólita A é o tipo mais sintetizada por diferentes métodos e com diferentes fontes de alumínio e silício, sendo bastante utilizada em processos de adsorção por troca iônica, pois é a estrutura que apresenta maior relação Si/Al, ou seja, maior quantidade de alumínio na rede cristalina, que é contrabalançada por cátions que são facilmente trocáveis. As suas principais aplicações são: na captura de CO₂, na remoção de metais pesados em efluentes, como sequestrantes de amolecimentos de águas duras e na secagem de solventes (BESSA et al., 2017).

Reduzir o tamanho dos cristais de zeólita da escala micrométrica para uma escala nanométrica leva a mudanças substanciais no desempenho das zeólitas. A grande área superficial externa das zeólitas nanométricas faz com que locais mais ativos sejam expostos na superfície dos nanocristais, além de oferecer um caminho mais curto de difusão para moléculas hospedeiras, essas vantagens são particularmente adequadas para aplicação em catálise.

Vários métodos para sintetizar as zeólitas nanométricas foram desenvolvidos no passado, incluindo o método de aquecimento por microondas, método confinado no espaço, entre outros. No entanto, a microemulsão é um método relativamente simples e amplamente utilizado no controle do tamanho e da forma de nanopartículas e nanocristais (CHENG et al., 2013).

Assim, diante do exposto e como não foi encontrado na literatura aberta nenhum trabalho em que tenha sido realizado um planejamento experimental sobre os parâmetros de síntese de zeólita A pela técnica de microemulsão inversa, esta tese objetiva produzir nanocristais de zeólita A sintetizadas pela técnica de microemulsão inversa utilizando um surfactante aniônico e realizadas em diferentes temperaturas e tempos de reação e com diferentes relações Si/Al utilizando reagentes analíticos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar nanocristais de zeólita 4A utilizando a técnica de microemulsão inversa.

1.1.2 Objetivos específicos

Além do objetivo principal, destacam-se como objetivos específicos:

- investigar o efeito de alguns parâmetros de síntese, tais como, modo de dispersão da microemulsão, relação Si/Al, temperatura e tempo de reação;
- utilizar técnicas de caracterização para compreender e avaliar as propriedades físico-químicas das zeólitas sintetizadas;
- identificar quais parâmetros influenciam na obtenção dos materiais obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

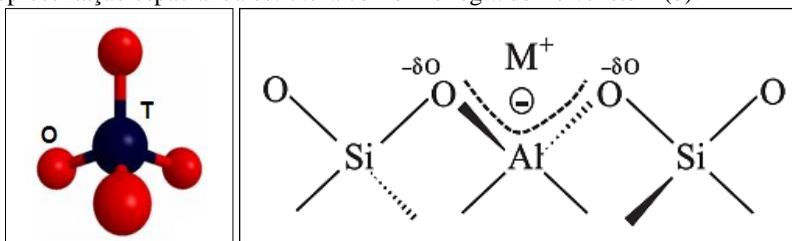
2.1 ZEÓLITAS

2.1.1 Aspectos estruturais das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, também conhecidas como peneiras moleculares, apresentam estrutura aberta e com microporos regulares e cavidades de dimensões moleculares na faixa de dimensão de 0,3 a 2,0 nm (MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016). São constituídas por unidades tetraédricas formados por SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, constituindo os principais componentes da maioria das zeólitas. Além disso, outros tetraedros, como PO_4 e GaO_4 , também representam uma fração importante de muitas zeólitas (BRECK, 1974).

O compartilhamento de átomos de oxigênio na estrutura da zeólita consiste na união de tetraedros de AlO_4 com os tetraedros SiO_4 . Isso faz com que cada tetraedro de AlO_4 tenha uma carga líquida negativa, que é equilibrada por um cátion de compensação. De acordo com a bem estabelecida regra de Löwenstein, ligações Al-O-Al não são permitidas, assim a relação Si/Al na estrutura da zeólita deve ser ≥ 1 (GOUGAZEH e BUHL, 2014; LOIOLA et al., 2010), conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Unidade básica de construção da zeólita, TO_4 (T = Al ou Si) (a); Representação espacial da estrutura conforme regra de Löwenstein (b).



Fonte: Plotegher e Ribeiro (2009).

Portanto, os canais intracristalinos da estrutura da zeólita está ocupada por cátions e moléculas de água. Os cátions são móveis e, em geral, submetidos a troca iônica. As moléculas de água podem ser removidas de forma reversível, geralmente pela aplicação de calor.

Porém, mesmo com a remoção das moléculas de água, a estrutura cristalina permanece intacta.

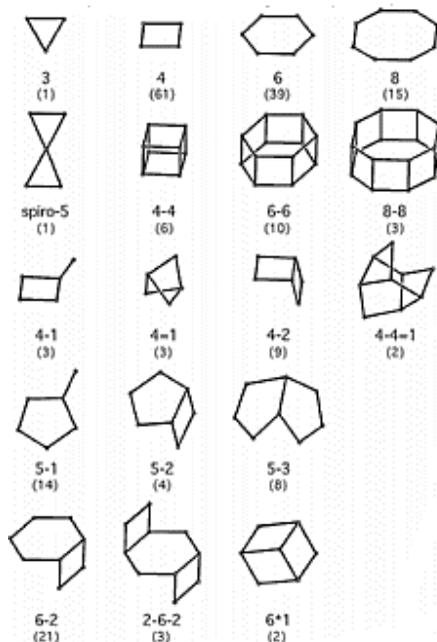
Além dos cátions e moléculas de água, a formação estrutural com canais e cavidades torna as estruturas cristalinas acessíveis às espécies diferentes. Assim, eles oferecem grandes vantagens em relação aos sólidos não-porosos. Porém, a superfície disponível para diferentes materiais depende do tamanho dos microporos (MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016).

Os canais intracristalinos podem ter uma, duas ou três dimensões. No entanto, para facilitar a difusão nos processos de adsorção e nas aplicações catalíticas, duas ou três dimensões são requeridas (JOHNSON e ARSHAD, 2014).

A fórmula empírica para a zeólita é $M_{(y/n)^{n+}}[(SiO_2)_x \cdot (AlO_2^-)_y]_w H_2O$, onde M é o cátion, n é a valência do cátion, x varia de 1-200, w representa a molécula de água contida nos canais intracristalinos da zeólita e x e y representam o número de tetraedros por unidades de célula, ou seja, é a razão silício/alumínio (SHAMS e MIRMHAMMADI, 2007). As zeólitas também se apresentam como minerais naturais, mas são suas variedades sintéticas que estão entre os adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos mais usados no mundo (CUNDY e COX, 2003).

A estrutura de uma zeólita pode ser descrita como um conjunto de unidades semelhantes, finitas ou infinitas, que se repetem formando camadas e cadeias. O conceito que representa essas unidades é conhecido como unidades secundárias de construção (SBUs). Os 18 tipos de SBUs, formados a partir das estruturas tetraédricas, são mostrados na Figura 2 (os códigos das SBUs são dados abaixo de cada estrutura). Um tipo de estrutura zeolítica pode conter várias SBUs; por exemplo, a estrutura da zeólita A contém cinco tipos de SBUs, incluindo as unidades 4; 8; 4-2; 4-4 e 6-2, qualquer um dos quais podem ser usados para descrever seu sistema estrutural (MOREIRA, 2013). Em todos os casos foram encontradas combinações de SBUs, ou seja, a estrutura não pode ser formada por apenas um único tipo de SBUs, lembrando que as SBUs são apenas unidades de construção topológicas teóricas e não devem ser consideradas, como sendo ou equiparadas, a espécies que podem estar na solução durante a cristalização de um material zeolítico. As combinações entre as SBUs nos espaços permitem a construção de unidades terciárias mais complexas, os poliedros, que se encerram nas estruturas zeolíticas (GIANNETTO, 1990; XU et al., 2007).

Figura 2 - Unidades secundárias de construção (SBUs).



Fonte: Luz (1995).

2.1.2 Breve histórico

A história das zeólitas começou em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Cronstedt descobriu a primeira zeólita natural, a stilbita, que intumescia quando aquecida devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos desse mineral. Esta nova classe de minerais foi chamada por Cronstedt de zeólitas, denominação formada pela associação das palavras gregas *zeo* e *lithos* que significa “pedra que ferve” (JOHNSON; ARSHAD, 2014; AFONSO et al., 2004).

A história das zeólitas sintéticas tecnicamente começou com a preparação laboratorial da levinita por St. Claire Deville em 1862. No entanto, a síntese de zeólitas, como a conhecemos hoje, teve suas origens no trabalho de Barrer e Milton, iniciando no final da década de 1940 (CUNDY; COX, 2005).

Barrer começou seus estudos investigando a conversão de fases minerais conhecidas sob a ação de soluções salinas fortes a altas temperaturas (cerca de 170-270 °C). Entretanto, Milton foi pioneiro no uso de materiais de partida mais reativos (géis de aluminossilicatos),

permitindo reações sob condições mais brandas, que levou à descoberta das zeólitas A e X.

Em 1967, a introdução de constituintes orgânicos teve impacto importante na síntese de zeólitas, com a primeira zeólita de alta sílica, a zeólita beta. Essa divergência foi ainda maior em relação à norma dos aluminossilicatos microporosos, com uma nova classe importante de fases zeolíticas descobertas no início dos anos 90, os materiais mesoporosos, com tamanhos de poro de até 200 Å e não convencionalmente cristalinos (CUNDY; COX, 2003).

A nomeação das primeiras zeólitas sintéticas descobertas por Milton, Breck e colegas de trabalho na Union Carbide na década de 1950 foi feita usando o alfabeto latino moderno, tais como zeólita A, B, X, Y e L. Depois disso, Mobil e a Union Carbide iniciaram o uso do alfabeto grego, por exemplo, zeólita alfa, beta e ômega. Para nomeação das zeólitas sintéticas com uma topologia estrutural semelhante aos seus correspondentes naturais, foram atribuídas o nome do mineral, por exemplo, chabazita, mordenita e offretita. Posteriormente, um código de três letras foi atribuído pela IUPAC e pela Comissão Estrutura da IZA para ser utilizado para topologia estrutural de cada zeólita conhecida, independentemente da composição. Por exemplo, LTA para zeólita tipo A, GIS para a zeólita P, FAU para zeólitas faujasitas X e Y, etc. (JOHNSON; ARSHAD, 2014).

Os trabalhos de investigação que visavam a compreensão dos processos de síntese tiveram suas origens na década de 1960. No entanto, estes estudos têm prosseguido até os dias atuais, estimulados em vários pontos por descobertas de novos materiais e avanços nas técnicas de sínteses.

2.1.3 Classificação das zeólitas em relação a sua origem

Durante muitos anos, as zeólitas naturais foram consideradas como impurezas de rochas vulcânicas e basálticas, o que inviabilizava seu uso industrial. A partir dos anos 50 foram feitas grandes descobertas das zeólitas em depósitos sedimentares, sendo mais adequados para mineração.

Apenas 40 tipos zeólitas naturais são conhecidas. Porém, somente algumas têm importância comercial. Dentre essas destacam-se: clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita, mordenita e chabazita (LUZ, 1995). As duas últimas estão apresentadas na Figura 3. Isso ocorre porque muitas dessas zeólitas, depois de desidratadas, apresentavam sistema de poros formado por canais muito pequenos, não

interligados, com obstrução, e algumas tinham a estrutura cristalina danificada. As zeólitas naturais podem ser classificadas em três grupos, de acordo com a sua aparência física e a extensão das ligações, conforme mostra a Tabela 1 (BRECK, 1974).

Tabela 1 - Classificação das zeólitas naturais

GRUPO	APARENCIA FÍSICA	EXTENSÃO DA LIGAÇÃO	EXEMPLOS
I	Fibrosa	Linear	natrolita, mesolita escolecita, thomsolita
II	Laminar	Bidimensional	heulandita, estilbita, epsilbita, brewsterita
III	Sólida	Tridimensional	charbazita, faujasita, analcita, filipsita

Fonte: Breck (1974).

Do ponto de vista industrial, entretanto, são as zeólitas sintéticas que dominam o mercado. Atualmente são conhecidos 232 tipos diferentes de estruturas de zeólitas (IZA, 2016), enquanto que apenas algumas dezenas de zeólitas naturais têm aplicação comercial. A diversidade de zeólitas sintéticas é extremamente grande, tanto em relação aos pontos estruturais, como químicos. São suas variedades sintéticas que estão entre os materiais mais usados como adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos (CARDOSO; GONZALEZ; JOHN, 1995, LOIOLA et al., 2010).

Figura 3 - Algumas zeólitas naturais: mordenita e charbazita.



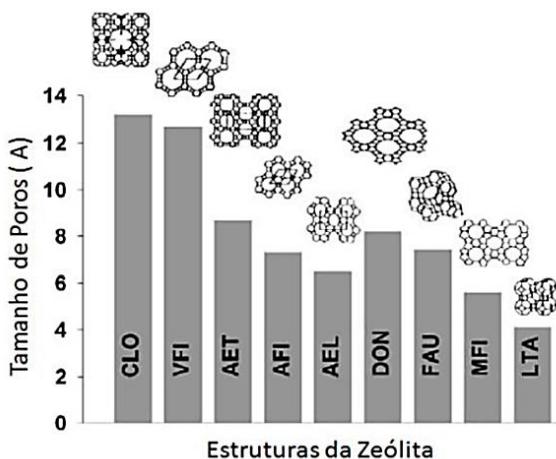
Fonte: Wunsch (1999).

2.1.4 Classificação das zeólitas em relação ao tamanho de poro

A capacidade de adsorção de uma zeólita depende do seu volume poroso e, principalmente, do diâmetro dos poros. Por esse motivo elas são conhecidas como peneiras moleculares. Isso possibilita o seu uso como catalisadores e adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação (AGUIAR; MOVAES; GUARINO, 2002).

A zeólita apresenta uma estrutura com porosidade regular com dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo que as aberturas dos poros variam de 3 a 10 Å conforme o tipo de zeólita. A estrutura microporosa das zeólitas faz com que elas apresentem uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa, bem como a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Porém, a transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da cada estrutura. Assim, as zeólitas são classificadas com relação ao tamanho de seus microporos em: pequena ($3\text{Å} < x < 5\text{Å}$), média ($5\text{Å} < x < 6\text{Å}$), grande ($6\text{Å} < x < 9\text{Å}$), extragrande ($> 9\text{Å}$) e mesoporoso ($15 < x < 100\text{Å}$), dependendo do acesso ao interior, que por sua vez depende do número de átomos de oxigênio presentes na abertura dos poros. A Figura 4 apresenta algumas estruturas zeolíticas e o seus tamanhos de microporos (GIANETTO, 1990; MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016).

Figura 4 -Algumas estruturas zeolíticas e o seus tamanhos de microporos.



Fonte: Auerboch, Carrado e Dutta (2003).

2.1.5 Propriedades e aplicações das zeólitas

Devido ao elevado teor de pureza e grande uniformidade na composição, as zeólitas sintéticas são muito utilizadas como catalisadores, enquanto que as zeólitas naturais, por apresentarem baixo custo, têm proporcionado o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes mais baratos, onde uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos (AGUIAR, NOVAES e GUARINO, 2002).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores decorrentes do (1) alto grau de hidratação; (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratada; (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados. A estrutura aberta das zeólitas oferece alta acessibilidade, combinada com uma seletividade incomparável (HARBEN e KUZVART, 1996).

Devido à capacidade de troca iônica das zeólitas, esses minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais, domésticos, água de abastecimento, água subterrânea, drenagem ácida de minerações e solos contaminados e também na recuperação de metais, como prata, e na retenção de mercúrio e de arsênio em soluções aquosas. Outras aplicações importantes incluem o uso de zeólitas para recuperação de calor e de energia solar, na indústria de construção civil, como fertilizante na agricultura, na remoção de radionuclídeos liberados acidentalmente no meio ambiente, como, por exemplo, o céσιο e o rádio (SHINZATO, 2007). A Tabela 2 mostra algumas características e aplicações das zeólitas naturais e sintéticas.

Tabela 2 - Características e usos de algumas zeólitas naturais e sintéticas.

Zeólita	Tamanho do Poro	Composição Si/Al	PRINCIPAIS USOS
NaX	7,4 Å	1 – 1,5	craqueamento e redução catalítico seletivo de NO, NO ₂ , remoção de CO ₂
NaY	7,4 Å	1,5 - 3	tratamento de rejeito nuclear
Mordenita	6x7 Å	5-6	desengraxante, craqueamento catalítico
ZSM-5	6 Å	10-500	concentração de álcoois
3A	3Å	1	construtor de detergente, remoção de CO ₂
4A	4Å	1	separação de iso/n-parafina, produção de O ₂
5A	5Å	1	remoção de metais em solução
Phillipsita	3Å	2	

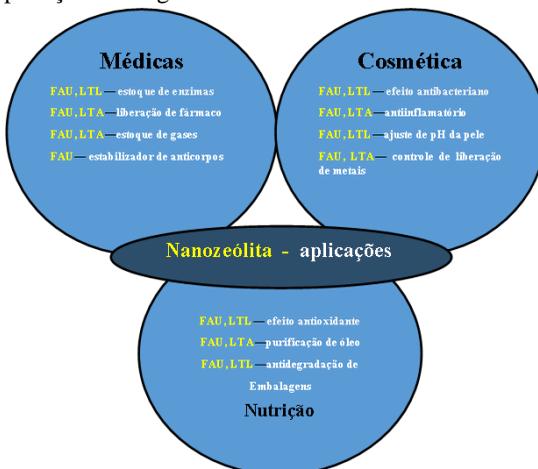
Fonte: modificado de Shinzato (2007).

As zeólitas do tipo A são mais utilizadas como trocadores iônicos nas indústrias, enquanto a zeólita Y é popular no uso como catalisador. O papel das zeólitas como trocadores iônicos em detergentes tem sido responsável pelo maior consumo em volume, enquanto que as zeólitas utilizadas como catalisadores representam maiores valores de mercado. O mercado anual consumiu cerca de 1.800.000 ton de zeólitas sintéticas em todo o mundo em 2008 (JOHNSON e ARSHAD, 2014).

Mesmo com tantas propriedades presentes nas zeólitas, algumas ainda podem ser melhoradas nos processos de síntese, como: morfologia diversificada, ajuste das propriedades de superfície, via de difusão mais curtas, tamanhos ajustáveis, grande área de superfície, ajuste das propriedades volume, estabilidade em suspensões, baixa toxicidade e moldagem.

Um exemplo disso é a síntese de zeólita em tamanho nanométrico, que favorece a difusão pelo encurtamento do espaço intracristalino, esta diminuição do tamanho dos cristais de zeólita leva a um aumento considerável na sua área de superfície externa, que por sua vez conduz a melhoria das propriedades de hidrofiliicidade/hidrofobicidade. As propriedades de superfície fornecem novas possibilidades de adsorções e reações com moléculas volumosas que antes poderiam não interagir com o volume microporosos das zeólitas convencionais, aumentando as possibilidades de aplicação desses materiais. A Figura 5 apresenta algumas dessas possíveis aplicações.

Figura 5 - Aplicações biológicas e médicas de zeólitas nanométricas.



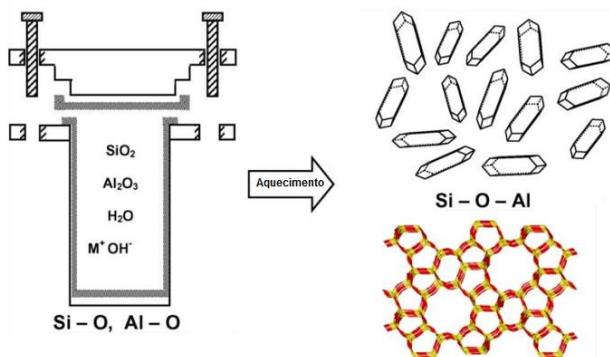
Fonte: Mintova, Grand e Valtchev (2016).

Além disso, os resultados de testes de toxicidade realizados em cinco tipos de zeólitas nanométricas (LTA, MOR, LTL, FAU e MFI) mostraram que estes nanocristais apresentavam baixa atividade citotóxica, apesar dos diferentes tamanhos, formas e composições. Estes resultados são cruciais para futuras aplicações biológicas e médicas de zeólitas nanométricas (MINTOVA, GRAND e VALTCHEV, 2016).

2.1.6 Processos e mecanismos de síntese das zeólitas

A síntese hidrotérmica de zeólitas é um processo de cristalização de reações multifásicas, envolvendo normalmente pelo menos uma fase líquida e fases sólidas amorfas ou cristalinas. Assim, uma síntese típica de uma zeólita pode ser descrita como um conjunto de reagentes amorfos (géis reativos, caulins calcinados ou cinzas) contendo sílica e alumina misturados com uma fonte de cátions, normalmente em pH elevado (uma via alternativa é baseada em composições que contêm flúor como meios de mineralizante. Neste caso o pH pode ser mais baixo). Esta mistura reacional é, então, aquecida em temperaturas entre 80 e 200 °C em autoclave. Durante algum tempo, após elevar a temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos e depois de um período conhecido como "período de indução", um produto cristalino (zeólita) pode ser detectado, ou seja, todo o material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais de zeólita, que são recuperados por filtração, lavagem e secagem, conforme ilustrado, esquematicamente, na Figura 6 (CUNDY; COX, 2003).

Figura 6 - Síntese usual de uma zeólita.

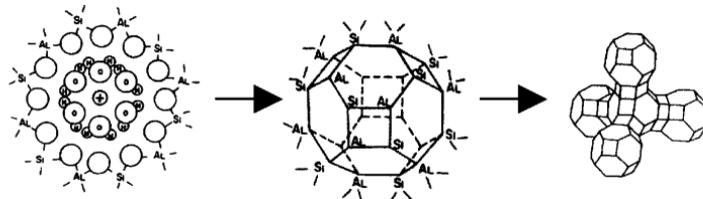


Fonte: Cundy e Cox (2003).

Como o tipo de ligação do produto é muito semelhante aos dos óxidos precursores, não há grande alteração de entalpia. Por isso, a energia livre global para uma reação de síntese de zeólitas é geralmente pequena, de modo que o resultado é controlado cineticamente. O controle cinético é uma influência que permeia toda a síntese, sendo que o produto desejado é metaestável. Estas considerações irão influenciar particularmente na escolha dos reagentes de partida, sendo muito comum os reagentes apresentarem um grau de pré-combinação. Por exemplo, as soluções de silicato de sódio são combinadas com aluminato também de sódio.

Segundo Breck (1974), durante a formação das zeólitas nos géis altamente supersaturados ocorre a nucleação heterogênea extensa. Os núcleos não representam necessariamente uma célula unitária, mas podem consistir nas unidades de construção mais preliminares de um poliedro. Durante o período de indução, os núcleos desenvolvem-se a um tamanho crítico e depois crescem rapidamente para formar pequenos cristais de tamanhos uniformes, conforme demonstrado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática da formação de núcleos de cristal de zeólita em um gel hidratado.



Fonte: Cundy e Cox (2005).

O crescimento do cristal continua através de um tipo de processo de despolimerização/polimerização, com quebra (Si-O, Al-O) e rearranjo (Si-O-Al) de ligações, catalisada por excesso do íon hidroxila, envolvendo tanto as fases líquidas quanto as fases sólidas, embora a fase sólida pareça desempenhar o papel predominante.

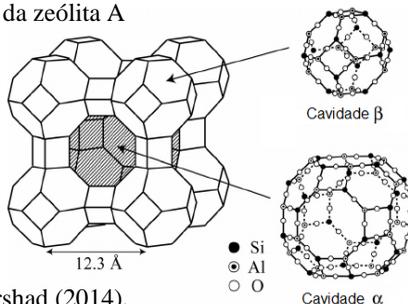
Posteriormente, surgiram novos processos sintéticos, tais como a utilização de solventes orgânicos ou íons orgânicos direcionadores de estrutura. Alguns trabalhos mostraram a síntese de materiais cristalinos formados em cátions orgânicos encapsulados, conhecido como “síntese de modelo”, com os cátions orgânicos atuando como agentes direcionadores de estruturas (SDAs). A maioria das zeólitas de alta sílica ($Si/Al > 10$) é sintetizada usando moldes orgânicos, que são

removidos da estrutura (usualmente por calcinação) após a síntese, para produzir materiais com poros maiores para uso em catálise (DUTTA; ROBINS, 1991; CUNDY e COX, 2005). Após o processo de síntese são empregadas algumas técnicas de caracterização. As principais técnicas utilizadas para caracterizar as zeólitas são: difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, adsorção física de gases, fluorescência de raios X e ressonância magnética nuclear no estado sólido. Porém, devido às limitações peculiares de cada uma dessas técnicas, faz-se necessário o uso de mais de um método em conjunto para se obter uma boa caracterização da amostra (GUINET; RIBEIRO, 2004; GIANNETTO, 1990; CARDOSO; GONZALEZ; JOHN, 1995).

2.1.7 A zeólita A

Vários trabalhos apresentam uma descrição detalhada da estrutura cristalina da zeólita A, pois ela é uma das mais sintetizadas em diferentes processos de síntese e, mesmo possuindo menor abertura de poro, tem diversas aplicações industriais. A zeólita A é normalmente sintetizada na forma sódica. A célula unitária da zeólita A contém 192 tetraedros (96 AlO_4 e 96 SiO_4). Portanto, apresenta menor relação Si/Al igual a 1. Assim, a regra de Loewenstein requer uma rigorosa alternância de tetraedros AlO_4 e SiO_4 . A fórmula química por célula unitária dessa zeólita é expressa como: $\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ (BRECK, 1974). Esta zeólita pertence ao sistema cúbico e estruturalmente pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros: um de cubo simples formado pela união de anéis duplos de quatro membros (DR_4) e octaédrico truncado, formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecidos como cavidade β ou cavidade sodalita. A Figura 8 apresenta a estrutura da zeólita A e suas cavidades.

Figura 8 - Estrutura da zeólita A



Fonte: Johnson e Arshad (2014).

A união da cavidade β com os DR4 conduz a um poliedro no qual se encerra a grande cavidade, conhecida como cavidade α , com diâmetro interno de 11,4 Å. A cavidade β tem diâmetro interno de 6,6 Å e o diâmetro de abertura livre, onde outras moléculas podem ingressar nesta zeólita, é de 4,2 Å. (CARDOSO; GONZALEZ; JOHN, 1995).

Devido a posição que os cátions ocupam na estrutura da zeólita A, o diâmetro efetivo da abertura livre de poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion de compensação for o potássio, o diâmetro de abertura é de, aproximadamente, 3 Å e a zeólita é conhecida como 3A ou KA. Se o cátion de compensação for o sódio, o diâmetro terá 4 Å de abertura, sendo chamada 4A ou NaA e, finalmente, se for o cálcio terá abertura de 5 Å e chamada de 5A ou CaA. Cada uma destas zeólitas (3A, 4A e 5A) tem uma aplicação específica (MOREIRA et al., 2017; LOIOLA et al., 2012; GIANNETTO, 1990).

Inicialmente, a zeólita A foi bastante utilizada em processo de adsorção para secagem de gases refrigerantes e de gás natural e, mais tarde, na separação de n-/isobutano. Outra aplicação de grande interesse é a utilização da zeólita A como substituta do tripolifosfato de sódio, utilizado na fabricação de detergentes devido ao fato de diminuir a concentração de fosfatos presentes em efluentes domésticos, evitando-se, assim, o processo de eutrofização em corpos d'água (GUINET; RIBEIRO, 2004).

2.2 REAÇÃO EM MICROEMULSÃO

2.2.1 Microemulsões

Microemulsões (ME) podem ser definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo, estabilizados por um filme de compostos tensoativo localizados na interface óleo/água (FORMARIZ et al., 2005).

A microemulsão foi descoberta por Hoar e Schulman no ano de 1943. Embora eles tenham sido os precursores do estudo de microemulsões, tais sistemas só foram reconhecidos como um tipo especial de dispersão coloidal depois de 1958, a partir dos seus trabalhos. Entretanto, as microemulsões foram provavelmente descobertas bem antes. Donas de casa australianas usavam desde o início do século XX uma microemulsão para lavar madeira e a primeira microemulsão comercial foi, provavelmente, as ceras líquidas descobertas por Rodawald em 1928 (DAMASCENO et al., 2011).

O uso do termo Microemulsão (ME), apesar de todos os avanços em relação ao estudo desse sistema, ainda é equivocado, pois as gotas dispersas nas ME's apresentam tamanho nanométrico, podendo ser considerada uma nanoemulsão. Entretanto, o termo nanoemulsão já é utilizado para outro sistema com características como dimensões, estrutura e composição semelhantes a ME, mas se diferem devido a ME apresentar estabilidade termodinâmica. Além disso, as proporções dos constituintes utilizados são diferentes (a proporção de surfactante nas microemulsões é maior) e podem ou não apresentar a fase dispersa em formato esférico (SILVA et al., 2015).

A formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como água, óleo, tensoativo e, quando necessário, o cotensoativo e eletrólito. A formação de uma ME é um pouco diferente das emulsões, pois, além desses sistemas serem transparentes e termodinamicamente estáveis, apresentam um tamanho de gotículas nanométrico. A Tabela 4 apresenta as principais diferenças entre as emulsões e as microemulsões.

Tabela 3 - Principais comparações entre os sistemas de microemulsão e emulsão.

	EMULSÃO	MICROEMULSÃO
Tamanho das gotículas dispersas	1 – 10 µm	10 – 300 nm
Aparência	Turva e leitosa	Transparente e translúcida
Estabilidade	Termodinamicamente instável	Termodinamicamente estável
Tensão interfacial	Alta	Baixa
Quantidade de tensoativo	Baixa	Alta

Fonte: Damasceno et al. (2011).

A principal diferença físico-química de uma microemulsão em relação a uma emulsão reside no fato de que os sistemas de MEs são transparentes e termodinamicamente estáveis e apresentam um tamanho de gotículas nanométrico.

No processo de formação de uma ME após a mistura de dois líquidos imiscíveis, esses líquidos são agitados mecanicamente e um deles é disperso no interior do outro. Ao ser adicionado ao sistema um

tensoativo, o mesmo tende a se estabilizar, formando um sistema homogêneo com a formação de uma fase interna dispersa. Segundo Tenjarla (1999), existem três teorias para a formação de uma ME. A primeira e mais simples é a teoria da solubilização. Outras duas teorias mais complexas são a teoria da tensão interfacial e a teoria termodinâmica (Damasceno et al., 2011).

A teoria da solubilização refere-se à formação de uma ME em que ocorre simplesmente um intumescimento de micelas, no qual a água é solubilizada nas micelas reversas no caso da microemulsão inversa.

A teoria da tensão interfacial das microemulsões diz que uma tensão interfacial (Y_i) muito baixa é um pré-requisito para a formação de MEs (HO et al., 1996). A adsorção do tensoativo na área interfacial causa uma pressão bidimensional (π) que diminui a pressão interfacial de acordo com a Equação (1):

$$Y_i = Y_{o/a} - \pi \quad (1)$$

onde ($Y_{o/a}$) é a tensão interfacial O/A após o potencial químico do tensoativo em cada fase ter sido equalizado por partição. Consequentemente, com o aumento da área interfacial por um aumento de π , a Y_i se aproxima de zero, favorecendo a dispersão de uma fase na outra. Por isso que os tensoativos de caráter muito hidrofílicos ou lipofílicos são inapropriados para a formulação de ME's, pois mesmo com ajuda de cotensoativos a tensão interfacial não diminuirá suficientemente para a formação de um sistema microemulsionado.

Na teoria termodinâmica das microemulsões, a energia livre de Gibbs (G) deve se tornar negativa para a formação espontânea de uma ME termodinamicamente estável. Esse fenômeno, em condições de temperatura constante, pode ser expresso conforme a Equação (2):

$$\Delta G = Y_i \times \Delta S \quad (2)$$

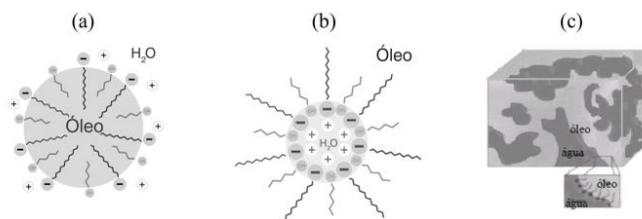
onde ΔS é a mudança da área interfacial. Como a área interfacial não pode ser 0 (zero), a tensão interfacial deve reduzir a um ponto que a energia livre do sistema também reduza. Como comentado anteriormente, para a formação da ME a Y_i tem uma tendência para se aproximar de zero; consequentemente, a variação de energia livre também tende a zero e, com isso, o sistema fica estável termodinamicamente ($\Delta G \rightarrow 0$) (DAMASCENO et al., 2011; SILVA et al., 2015).

O uso de cotensoativos não é obrigatório nos sistemas de ME (sistemas autoemulsificados livres de álcool). Porém, os cotensoativos atuam na modificação do valor do Equilíbrio Hidrófilo/Lipófilo (EHL) do sistema de tensoativo por sua incorporação no filme interfacial e para formação de uma fase menos hidrofílica e/ou hidrofóbica mais adequada para a formulação.

O Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico é numericamente representado em uma escala de valores, introduzida para caracterizar os tensoativos não iônicos em função do tamanho da cadeia polar do surfactante. Valores inferiores a dez indicam a predominância da parte apolar, tornando-os adequados para o preparo de microemulsões do tipo A/O. Por outro lado, valores superiores a dez apontam a prevalência da região polar, indicando a adequação dessas substâncias na obtenção de microemulsões O/A. Surfactantes iônicos, como o dodecil sulfato de sódio, que apresentam EHL maior do que 20, frequentemente requerem a presença de um cotensoativo para reduzir o EHL efetivo, o que possibilita o enquadramento dentro da faixa requerida para a formação de microemulsões (SILVA et al., 2015).

Do ponto de vista microestrutural, as MEs podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou estruturas bicontínuas. Os tipos de microemulsão A/O, O/A e bicontínuas estão representadas na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática das microestruturas de microemulsões: (a) ME óleo em água (O/A); (b) ME água em óleo (A/O) e (c) ME bicontínua.



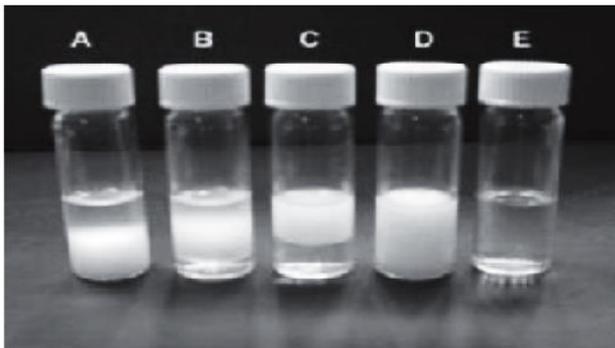
Fonte: Silva et al. (2015).

Na microemulsão inversa, moléculas hidrossolúveis estão localizadas no interior de reduzidas gotículas esféricas de água e envolvidas por moléculas de tensoativos em um meio contínuo de óleo. A fase aquosa é a interna ou dispersa e a fase orgânica compõe a fase externa ou contínua. Esse sistema também é conhecido como sendo do tipo A/O. Na ME direta, as moléculas lipossolúveis estão localizadas no interior de reduzidas gotículas esféricas de óleo e envolvidas por

moléculas de tensoativos em um meio contínuo de água. Esse sistema é conhecido como sendo do tipo O/A (óleo em água). Entretanto, entre esses dois tipos de microemulsões, há a formação de uma estrutura não esférica, que é conhecida como bicontínua. Essa formação pode ocorrer por três mecanismos: (1) quando se aumenta gradativamente, por titulação, o volume da fase interna do sistema; (2) durante a migração de O/A para A/O ou de A/O para O/A; e (3) quando o volume das duas fases está próximo (DAMASCENO et al., 2011; SILVA et al., 2015).

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre as fases aquosa e oleosa numa microemulsão foi proposto por Winsor (1948). Quatro tipos de sistemas foram estabelecidos: Winsor I, II, III e IV. Esses tipos são baseados na quantidade de fases formadas em virtude da quantidade de óleo e/ou água em excesso (Figura 10). Um sistema tipo Winsor I ocorre quando uma porção da fase oleosa não está em equilíbrio com o sistema microemulsionado, apresentando um excesso de óleo na porção superior do sistema. No tipo Winsor II, a porção da fase aquosa não está em equilíbrio, apresentando um excesso de água na porção inferior do sistema (os sistemas Winsor I e II são bifásicos). No tipo Winsor III, o sistema homogêneo está em equilíbrio, com excesso tanto de óleo quanto de água, formando um sistema trifásico. E, finalmente, o tipo Winsor IV ocorre quando não há excesso de fase aquosa ou oleosa, formando um sistema monofásico. O sistema tipo Winsor IV é o foco principal durante a preparação de um sistema microemulsionado (FORMARIZ et al., 2005).

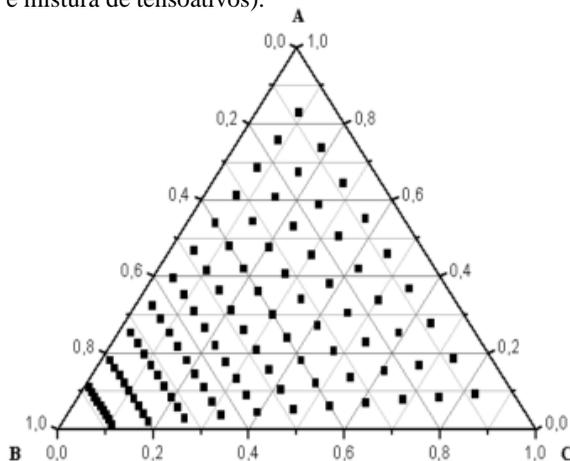
Figura 10 - Representação da classificação de Winsor: (A) Winsor I; (B) Winsor III; (C) Winsor II; (D) Emulsão homogênea e (E) Winsor IV.



Fonte: Formariz et al. (2005).

Formulações de microemulsões também são geralmente desenvolvidas utilizando diagramas de fase pseudoternários. Por meio deles, é possível identificar os componentes mais adequados e suas proporções relativas para a obtenção de sistemas fisicamente estáveis. Diagramas de fases pseudoternários apresentam a forma de um triângulo equilátero, sendo representados nos vértices cada um dos componentes puros. Esses diagramas são chamados de pseudoternários, pois o ponto “A” que representa normalmente apenas o tensoativo, passa a representar a mistura de tensoativo/cotensoativo e em cada um dos lados as variações nas concentrações dos componentes (de 0 a 100%). Sua análise possibilita encontrar as regiões de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O e, conseqüentemente, determinar as concentrações mínimas de cada componente para obter uma microemulsão. A Figura 11 apresenta um diagrama de fases pseudoternário.

Figura 11 - Representação esquemática de um diagrama de fase pseudoternário, em que cada vértice do triângulo representa um dos componentes da mistura (água, óleo e mistura de tensoativos).



Fonte: Damasceno et al. (2011).

A vantagem da utilização dos diagramas de fases pseudoternários é que este pode ser usado para estudar um amplo número de amostras com diferentes composições, onde os dados são obtidos por titulação ou pela preparação de um amplo número de amostras diferentes, apontando as proporções nas quais os componentes devem ser misturados (DAMASCENO et al., 2011; SILVA et al., 2015).

Nos últimos anos, o interesse na aplicação das microemulsões como sistemas carreador e de liberação de fármacos vem ganhando mais atenção por parte dos laboratórios, promovendo a sua principal utilização na tecnologia farmacêutica. Outras importantes aplicações das microemulsões concentram-se nas indústrias de alimentos, de combustíveis e de lubrificantes. E também nas áreas de produção de nanopartículas de materiais metálicos, magnéticos, poliméricos, entre outros, devido a sua capacidade de atuar como nanorreatores (SILVA et al., 2015).

A maioria das formulações descritas na literatura baseia-se na utilização de SDS (dodecil sulfato de sódio, um tensoativo aniônico) como modelo. Porém, a formulação de microemulsão também pode conter tensoativos catiônicos e não iônicos. Na síntese de zeólitas, os nanocristais formados em microemulsões catiônicas apresentam morfologia tipicamente cúbica, enquanto que em aniônicas são mais arredondados (MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016).

Na reação em microemulsão, a nucleação ocorre nas gotas estabilizadas pelo surfactante sem que ocorra nucleação secundária ou transporte de massa das gotas para a fase aquosa. Este é o princípio básico da técnica de microemulsão, onde as gotas funcionam como “nanorreatores”. Uma vez que cada uma das nanogotas pode ser considerada como um nanorreator individual, pode ser realizada um grande número de reações, possibilitando a obtenção de materiais com diferentes propriedades, como morfologias, distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, entre outras, resultando em nanopartículas ou nanocristais, orgânicos ou inorgânicos (GILBERT, 1995; LANDFESTER, 2006; OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

Devido à coexistência de água em óleo nas microemulsões, existem vantagens na utilização desta técnica como um meio para o controle do crescimento de cristais de zeólitas durante o processo de síntese, pois, além da atuação das nanogotas como microrreatores, a utilização do tensoativo coordenará às faces cristalográficas do cristal em crescimento pela resistência das interações orgânico-inorgânico (LEE e SHANTZ, 2005; SHAMS e AHI, 2013).

2.2.2 Síntese de zeólita via microemulsão inversa

É bastante conhecido o mecanismo de dispersão da água na fase orgânica através das micelas reversas formadas pela agregação de moléculas do surfactante. Os grupos polares das moléculas de surfactante apontam para o centro do agregado e formam um núcleo que

pode solubilizar a água. Estas gotas podem variar em tamanho e formam o meio que contém os reagentes dissolvidos de aluminato e silicato. Isso permite que esses reagentes estejam presentes apenas na fase aquosa (na micela inversa) devido ao seu carácter fortemente polar. Embora não seja completamente homogênea, estes sistemas oferecem as condições necessárias para a nucleação e o crescimento do cristal uniforme (MINTOVA; GRAND; VALTCHEV, 2016).

Os hidrogéis de aluminato e silicato são utilizados como precursores, mas esse processo de síntese visa favorecer a nucleação sobre o crescimento e limitar a agregação entre os cristais. O mecanismo específico de formação indica que as partículas amorfas são formadas primeiro e depois são convertidas em cristais sem que haja alteração no tamanho dos nanocristais. Por isso, é dada especial atenção para a preparação do sistema precursor inicial a fim de favorecer o processo de nucleação. A importância da nucleação é devido ao fato de que o número de núcleos no sistema determina o tamanho dos cristais finais, ou seja, uma abundante nucleação conduz a cristais pequenos, enquanto que se o sistema produz poucos núcleos viáveis os cristais formados são grandes.

Para o processo de síntese de zeólita via microemulsão inversa, os reagentes utilizados e a temperatura de síntese devem ser cuidadosamente selecionados, e o teor de metal alcalino deve ser tão baixo quanto possível a fim de evitar a agregação entre as partículas. A temperatura de cristalização é tipicamente menor do que as temperaturas utilizadas em sínteses convencionais para que ocorra o favorecimento da nucleação sobre o crescimento. A homogeneização dos reagentes deve ser suave e os reagentes devem estar bem diluídos para evitar a agregação das partículas e, assim, evitar a agregação entre os cristais em crescimento.

O sistema utilizado na preparação de zeólitas nanométricas formam suspensões aquosas claras, contendo apenas algumas partículas de gel. O aspecto final da suspensão depende do tamanho e da concentração de partículas e varia entre branca turva e leitosa. O rendimento é mais baixo do que nos processos convencionais. Isto ocorre devido a uma baixa conversão dos precursores de sílica/alumina, a utilização de condições mais brandas e o uso limitado de metais alcalinos.

Os nanocristais de zeólitas diferem dos microcristais (obtidos por síntese convencional) também em relação ao tratamento pós-síntese. Os reagentes não convertidos na síntese são removidos por centrifugação e pela dispersão dos nanocristais nos solventes orgânicos e na água

destilada. Esse processo apresenta vantagens, como produzir nanocristais de zeólitas com uma variedade morfológica sob baixas temperaturas (inferiores a 100 °C), bem como a possibilidade de produzir cristais grandes com morfologias incomuns. Porém, este último exigirá uma etapa de síntese convencional posterior, com temperaturas elevadas ou até mesmo sínteses mediadas por flúor, como mostrado recentemente por Lin, Dipre e Yates (2003).

Processos de síntese de zeólitas utilizando o sistema de microemulsão inversa com diferentes formulações e procedimentos são relatados na literatura. Atualmente, 20 tipos de nanoestruturas zeolíticas foram produzidas por essa técnica. Algumas destas sínteses relatadas se baseiam em altas taxas de nucleação envolvendo frequentemente fontes de sílica e alumina monoméricas, alta alcalinidade e baixas temperaturas. Outras baseiam-se em sínteses que empregam fontes de silício de baixa solubilidade ou a utilização de fluoreto em vez de hidróxido como agente mineralizante em temperaturas mais elevadas.

Cheng e colaboradores (2013) sintetizaram a zeólita FAU via microemulsão A/O usando microondas como método de aquecimento para reduzir o tempo de síntese em cerca de 60 min. Carr e Shantz (2005) produziram a zeólita A em microemulsão utilizando tensoativo não-iônico, no qual obtiveram um rápido crescimento dos cristais com morfologia cúbica. Zhang e colaboradores (2007) relataram a síntese de nanocristais de zeólita A com morfologia em forma de esfera realizadas a partir de microemulsão catiônica.

Dutta e Robins (1991) sintetizaram a zeólita A via microemulsão inversa usando o tensoativo aniônico AOT (bis (2 etil hexil) sulfosuccinato de sódio) sob agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C por 8 h.

Devido a importância das zeólitas para aplicação em diversos processos industriais, especialmente, aquelas com propriedades diferenciadas, está pesquisa buscou produzir zeólita 4A pela técnica de microemulsão inversa, com a utilização de surfactante aniônico. Para avaliar as melhores formulações e rotas de síntese foi realizado um estudo estatístico a partir de um planejamento fatorial, no qual variou-se a relação entre Si/Al, a temperatura e o tempo de reação. As zeólitas foram produzidas em microemulsão inversa com dois modos de dispersão, a agitação mecânica e ultrassônica. Na literatura não foram encontrados resultados semelhantes nesta área, sendo, portanto, uma novidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Como solvente (fase orgânica) foi utilizado heptano (marca Neon) de grau analítico, como tensoativo aniônico foi empregado o SDS dodecilsulfato de sódio (Synth) e como cotensoativo o butanol (marca Panreac). O aluminato de sódio (Sigma Aldrich) foi usado como fonte de alumina e o metassilicato de sódio (Alphatec) como a fonte de sílica. O hidróxido de sódio em perolas (Vetec) foi empregado como agente mineralizante e o etanol e a acetona (Synth) foram utilizados na lavagem do produto final após a síntese. No preparo das soluções de aluminato e silicato foi utilizada água destilada.

3.2 MÉTODOS

A fase orgânica foi preparada pela adição de 43 mL de heptano (solvente) e 4 mL de butanol (co-estabilizador) em 6,6 g de SDS (surfactante aniônico). Essa mistura foi então deixada *overnight* em temperatura ambiente para dissolução completa do surfactante. As proporções de SDS, butanol e heptano foram 2:1:30 (m/m).

A fase aquosa era composta por duas soluções: uma de aluminato de sódio e a outra de silicato de sódio, que foram preparadas e mantidas em buretas separadas. Foram testadas duas proporções molares de silicato em relação ao aluminato ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), de 1,9 e 2,4. As proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ foram 40 e 30 e de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ foram 1,6 e 1,3, ambas correspondentes às relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. A tabela 4 apresenta as formulações utilizadas para cada relação Si/Al.

Tabela 4. Formulações equivalentes as proporções molares usadas.

Proporção Definida	Proporção Correspondente	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
1,9	40	1,6
2,2	35	1,4
2,4	30	1,3

Fonte: elaborada pela autora (2018).

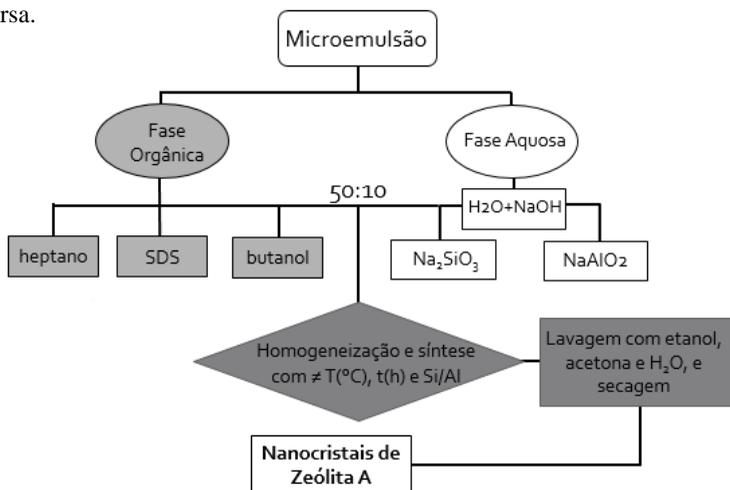
Para a preparação da fase aquosa com menor razão molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 1,9 de foram dissolvidos 0,09 g de NaOH em 10 ml de água e dividida em duas frações. Em uma fração foram adicionados 1,93

g de Na_2SiO_3 e na outra fração foram adicionados 1,03 g de NaAlO_2 . As duas frações foram mantidas em buretas separadas.

Para a fase aquosa com maior relação molar de 2,4 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foram dissolvidos 0,09 g de NaOH em 10 ml de água e dividida em duas frações. Numa fração foram adicionados 2,45 g de Na_2SiO_3 e na outra fração foram adicionados 1,03 g de NaAlO_2 . As duas frações foram armazenadas separadamente em buretas.

A reação de microemulsão foi realizada a partir da agitação da fase orgânica sob aquecimento e seguida do gotejamento das fases aquosas (as soluções de silício e alumínio) separadamente. As proporções de fase orgânica e fase aquosa presentes na reação foi de 50:10 (v/v) em todos os testes. A Figura 12 apresenta o fluxograma com a rota de síntese.

Figura 12 – Fluxograma com a rota de síntese utilizando a microemulsão inversa.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Para otimização do processo de síntese foram estudadas outras variáveis, além da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,9 e 2,4), como o tempo de reação (6 e 8 h), temperatura de síntese (60 e 75 °C) e dois tipos de agitação (agitação mecânica e ultrassônica). Além dessas condições, foram testadas condições intermediárias, como a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,2 por 7 h na temperatura de 70 °C para dois modos de agitação. As concentrações para as relações Si/Al de 1,9 e 2,4 foram escolhidas com base na implementação das razões molares mencionadas anteriormente

por Shams e Ahi (2013) e IZA (2016) e para a relação Si/Al de 2,2 foi escolhido um valor intermediário.

Nos estudos empregando o modo de agitação mecânica, as soluções de aluminato e silicato foram adicionadas ao meio orgânico gota a gota e a mistura foi agitada vigorosamente utilizando um agitador mecânico. Nos estudos empregando o modo de agitação ultrassônica, as soluções de aluminato e silicato foram adicionadas ao meio orgânico gota a gota e a mistura foi agitada por meio de um agitador ultrassônico com frequência fixa de 40 kHz por 18 min (tempo suficiente para esvaziar o conteúdo presente nas buretas).

Em todos os experimentos a mistura reacional foi aquecida nas temperaturas e tempos estabelecidos. Após esgotadas os conteúdos presentes nas buretas, manteve-se o aquecimento com leve agitação para não desestabilizar a microemulsão.

Após finalizado o tempo de reação, as amostras foram centrifugadas, lavadas três vezes com acetona (para remover o heptano), com etanol (para remover o butanol) e com água (para remover o NaOH) até que o pH da suspensão resultante fosse igual a 9. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 °C *overnight*, acondicionadas adequadamente e caracterizadas.

3.3 DEFINIÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foram selecionados artigos relacionados a síntese da zeólita A, por se tratar de uma estrutura já estudada no nosso grupo de pesquisa e com importante aplicação industrial. Nos processos de síntese o intervalo da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado na síntese da zeólita A varia de 1 a 2,5 (MELO; RIELLA, 2010; MAIA, 2007; SHAMS; AHI, 2013; IZA, 2016; BRECK, 1974; GARCIA et al., 2018). Em seguida, foi escolhido um planejamento experimental que oferecesse condições para análise simultânea de variáveis. A metodologia do planejamento experimental escolhida e apresentada abaixo tem como objetivo otimizar os parâmetros de reação de síntese da zeólita A, tendo como respostas a cristalinidade e o tamanho de cristalito.

Deste modo, para otimização do processo de síntese foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^3 , uma para cada modo de agitação, mecânica e ultrassônica, com ponto central em duplicata em ambos. As variáveis estudadas foram: a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a temperatura de síntese e o tempo de reação, conforme mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Planejamento fatorial fracionário 2^3 com ponto central em duplicata, totalizando 10 experimentos.

Exp.	Tempo	Temperatura	Relação Si/Al
1	6 h	60 °C	1,9
2	8 h	60 °C	1,9
3	6 h	75 °C	1,9
4	8 h	75 °C	1,9
5	6 h	60 °C	2,4
6	8 h	60 °C	2,4
7	6 h	75 °C	2,4
8	8 h	75 °C	2,4
9	7 h	70 °C	2,2
10	7 h	70 °C	2,2

Fonte: elaborada pela autora (2018).

As respostas do planejamento experimental foram obtidas pela análise da cristalinidade e do tamanho de cristalito, ambos obtidos pela análise dos difratogramas de raios X das amostras. A resposta para avaliar a porcentagem de cristalinidade das zeólitas sintetizadas foram obtidas pela integração da área dos picos cristalinos (software Origin) nos difratogramas de raios X (DRX). Este percentual é calculado pela área dos picos a partir de uma linha base dividido pela soma da área dos mesmos picos por uma linha base mais rente a esses, limitado a área cristalina (posição de 2θ de 5° a 45°). Estudo semelhante foi realizado por Bortolatto et al. (2017).

Para o cálculo do tamanho de cristalito aplicou-se a equação de Scherrer que relaciona a medida da largura de um pico de difração em meia altura com o tamanho de cristalito, conforme a Equação 3.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde k é um fator de forma adimensional, com um valor próximo à unidade. Normalmente adota-se o valor típico de 0,9 para formatos esféricos. D é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X ($\lambda = 0,15418\text{nm}$), β é a largura à meia altura para o pico, também conhecido como FWHM (*Full With at Half Maximum*) e θ representa o ângulo de difração (GUINNET e RIBEIRO, 2004).

Os tamanhos de cristais foram calculados a partir da média dos três picos de difração mais intensos. Os valores dos tamanhos de cristalito foram determinados computacionalmente pelo software X'Pert High Score Plus da Panalytical.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para identificar e caracterizar as zeólitas. Por meio do difratograma de raios x é possível analisar os vários padrões de difração, com variações na intensidade dos picos que dependem da quantidade da fase no material, sendo que cada pico corresponde a difração em um determinado plano cristalino.

Os picos dos difratogramas permitem obter informações da porcentagem de fases cristalinas, representada pela intensidade do pico e pela linha da base do difratograma. O tamanho do cristalito também é determinado pela análise do difratograma utilizando a equação de Sherrer, que aplica o valor da largura e meia altura do pico.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert, operado com 40 kV e 30 mA e com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), geometria $\theta - 2\theta$ e monocromador de feixe difratado. As análises foram realizadas através do método do pó em fita de carbono. A taxa de variação de ângulo incidente foi de $0,01^\circ/\text{s}$ no intervalo de 2θ de 5 a 50° . A identificação das zeólitas, bem como as intensidades dos picos e os valores de 2θ , foram determinadas utilizando os softwares Origin e X'Pert High Score.

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Por esta técnica são observados os grupos funcionais presentes que auxiliam na determinação da estrutura zeolítica. A determinação da estrutura da zeólita é realizada através da interpretação do espectro FTIR. Pode-se estimar a ordem e desordem de vibrações e observar os grupos funcionais presentes na estrutura das amostras com base em dados publicados na literatura.

Para a análise de FTIR as amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, no qual as amostras de zeólitas foram maceradas juntamente com o KBr, contendo 2% em peso de amostra de zeólita, e posteriormente prensadas no formato de pastilha circular. Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Modelo Agilent Technologies – Cary 600 Series FTIR Spectrometer

com transformada de Fourier na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa de uma amostra é determinada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da amostra, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que adquire composição química constante, a temperatura em que a amostra começa a se decompor e acompanhar os patamares de desidratação, perda de umidade, etc (CANAVALORO, 2004).

As análises térmicas TG/DTA das amostras de cristais de zeólitas foram realizadas em um sistema de análise térmica NETZSCH, modelo STA 449F3 utilizando uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar sintético, fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se 30 mg de material em cadinhos de platina.

3.4.4 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Através de medidas de adsorção de nitrogênio podem ser obtidas informações sobre a área específica, tamanho, volume e formato de poro. A área específica BET das amostras sintetizadas foi determinada em um equipamento Quantachrome Autosorb-1 utilizando-se o método multiponto a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K na faixa de pressões de vapor entre 0,01 a 0,99. Antes da análise, as amostras foram mantidas por 2 h a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo afim de promover a volatilização dos vapores de água e a dessorção de possíveis moléculas adsorvidas. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)

As micrografias de MEV/FEG foram obtidas em um Microscópio de Varredura de Alta Resolução (JEOL modelo JSM-6701F) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com a finalidade de verificar a morfologia dos cristais de zeólitas obtidos nas sínteses. Essa técnica é extremamente importante na análise de materiais sólidos por ter um feixe muito mais estreito. O FEG resulta em imagens com uma maior resolução, permitindo maiores ampliações.

3.4.6 Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Na técnica de MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. Já na técnica de MEV ocorre a irradiação da superfície da amostra, onde os sinais elétricos produzidos são traduzidos na forma de imagem. Essa técnica possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com outros tipos de microscópios. Assim, é bastante útil para obter informação estrutural que outras técnicas não permitem ou não fazem da maneira correta.

As imagens de MET foram obtidas em microscópio eletrônico da marca JEM-1011 existente no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. A preparação das amostras foi realizada submetendo o pó disperso em metanol para desaglomeração em banho ultrassônico por tempo superior a 60 min. O sobrenadante foi gotejado em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo apropriadas para análise de MET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

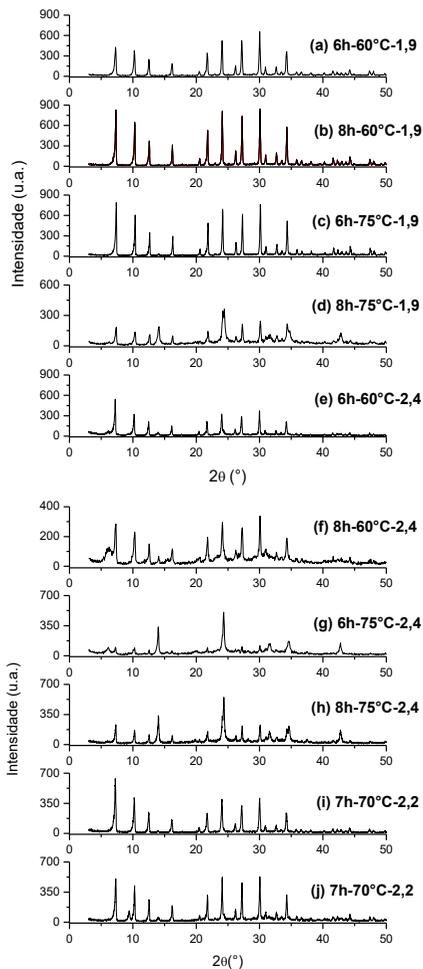
4.1.1 Difratograma das zeólitas sintetizadas com agitação mecânica

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as zeólitas sintetizadas com agitação mecânica sob diferentes condições experimentais, conforme o planejamento experimental apresentado na tabela 5. Para facilitar a identificação usou-se as letras de (a) a (j) que correspondem às distintas condições experimentais de acordo com o planejamento.

Todos os difratogramas apresentados na Figura 13 apresentaram padrões característicos da zeólita A, comprovadas a partir das informações obtidas na ficha PDF nº 01-073-2340 do banco de dados de ICSD e identificados no software X'Pert High Score. E as amostras com a presença da fase zeolítica Sodalita apresentaram picos identificados pela ficha PDF nº 01-081-0705.

O difratograma mostrado em (a) apresentou picos característicos da zeólita A, porém com baixa intensidade, que pode ser atribuído à condição mais branda utilizada, como menor relação Si/Al, temperatura e tempo. O difratograma (d) também apresentou baixa cristalinidade, indicando que na menor relação Si/Al a mudança do nível inferior para o superior não favorece o processo de cristalização, e ainda promove a formação de outra estrutura zeolítica, a sodalita. Com o passar do tempo a cristalinidade não muda significativamente, ficando em torno de 65%, o que ocorre é a formação de outra fase cristalina, em $2\theta = 14,16$ (NASCIMENTO et al., 2014). As zeólitas A e Sodalita apresentam relação de Si/Al equimolares e do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar-se em hidroxisodalita com o aumento do tempo (FREITAS et al., 2011). Os difratogramas (b) e (c) apresentaram picos mais intensos e representam amostras com maior cristalinidade. Os difratogramas (e), (f), (g) e (h), referentes às amostras sintetizadas com relação Si/Al igual a 2,4, apresentaram baixa cristalinidade e presença de outras fases zeolíticas, indicando que uma maior relação Si/Al influenciou negativamente na formação da zeólita. A duplicata mostrada nos difratogramas (i) e (j) apresentaram boa cristalinidade e intensidades semelhantes, indicando a reprodutibilidade do processo estudado.

Figura 13 - Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras de zeólita sintetizadas com agitação mecânica.



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A Tabela 6 apresenta as condições experimentais com as respostas em porcentagem de cristalinidade e tamanho de cristalito.

Tabela 6. Planejamento experimental com resultados de porcentagem de cristalinidade e tamanho de cristalito para os ensaios com agitação mecânica.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL				RESPOSTAS	
Exp.	Tempo	Temperatura	Relação Si/Al	Porcentagem de Cristalinidade	Tamanho
(a)	6 h	60 °C	1,9	62%	88,9 nm
(b)	8 h	60 °C	1,9	79%	146 nm
(c)	6 h	75 °C	1,9	76%	170 nm
(d)	8 h	75 °C	1,9	52%	104,1 nm
(e)	6 h	60 °C	2,4	64%	102,1 nm
(f)	8 h	60 °C	2,4	53%	90,4 nm
(g)	6 h	75 °C	2,4	68%	96,3 nm
(h)	8 h	75 °C	2,4	65%	102 nm
(i)	7 h	70 °C	2,2	56%	96,7 nm
(j)	7 h	70 °C	2,2	55%	92,7 nm

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Observa-se que os valores de porcentagem de cristalinidade são diretamente proporcionais aos valores dos tamanhos de cristalito. Isso se deve ao fato de que ambos dependem dos picos de difração da Figura 13. Observa-se que todas as condições experimentais apresentaram uma boa cristalinidade, superior a 50%, mas o difratograma (b) foi o que apresentou maior cristalinidade evidenciando que o aumento da temperatura requer menor tempo de síntese (POVINELLI, 2017).

4.1.2 Difratograma das zeólitas sintetizadas com agitação ultrassônica

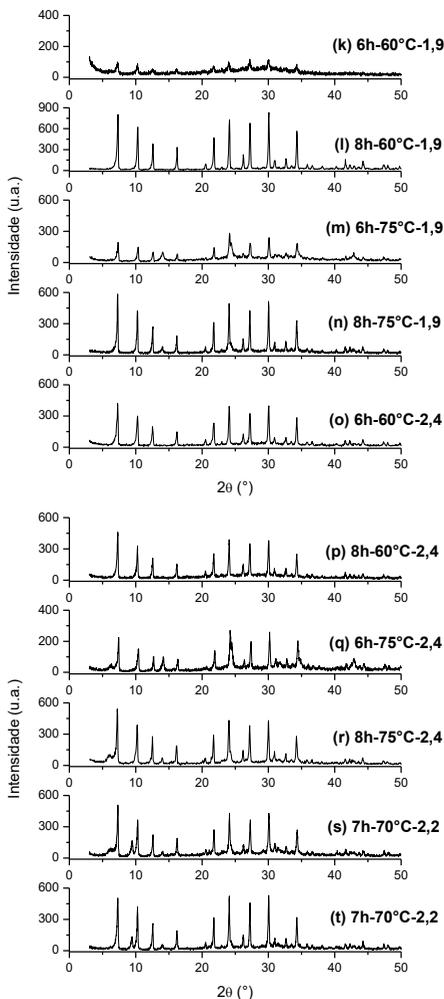
As zeólitas sintéticas são preparadas a partir de soluções aquosas saturadas de sais de aluminatos e silicatos, de composição definida, sob condições de temperatura pré-determinadas. Variando-se a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar materiais com características estruturais e composições químicas diferentes (GIANNETTO, 1990; LUZ, 1995).

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as zeólitas sintetizadas com agitação ultrassônica sob diferentes condições experimentais, de acordo com o planejamento experimental apresentado na tabela 5. Para facilitar a identificação usou-se as letras de (k) a (t) que que correspondem as distintas condições experimentais de acordo com o planejamento.

Os difratogramas apresentados na Figura 14 apresentam os resultados da zeólita A com picos bem definidos e agudos, apesar da

diferença nas intensidades desses picos para cada condição de síntese. É importante salientar que mesmo com magnitudes dos difratogramas relativamente diferentes, todos correspondem ao mesmo tipo de zeólita A, embora alguns difratogramas apresentem misturas de fases zeolíticas.

Figura 14 - Difratogramas de raios x obtidos para as amostras de zeólita sintetizadas com dispersão ultrassônica.



Fonte: elaborada pela autora (2018).

O difratograma mostrado em (k) apresentou picos característicos da zeólita A, porém com baixa intensidade, o que pode ser atribuído a condição mais branda. O mesmo ocorreu na síntese com agitação mecânica. Para os ensaios realizados com diferentes relações de Si/Al, observou-se que o aumento do tempo de reação de 6h para 7h promoveu uma maior cristalinidade, porém ao elevar o tempo para 8h a cristalinidade não muda significativamente (NASCIMENTO et al., 2014) indicando que o tempo de 7h é desejável para este tipo de síntese, como mostrado na matriz resposta para o planejamento experimental com agitação ultrassônica, onde a resposta é o percentual de cristalinidade, apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento experimental com resultados em porcentagem de cristalinidade e tamanho de cristalito para os ensaios com agitação ultrassônica.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL				RESPOSTAS	
Exp.	Tempo	Temperatura	Relação Si/Al	Porcentagem de Cristalinidade	Tamanho
(k)	6 h	60 °C	1,9	43%	42,3 nm
(l)	8 h	60 °C	1,9	79%	108 nm
(m)	6 h	75 °C	1,9	45%	70,7 nm
(n)	8 h	75 °C	1,9	70%	83,3 nm
(o)	6 h	60 °C	2,4	61%	86,5 nm
(p)	8 h	60 °C	2,4	59%	118,8 nm
(q)	6 h	75 °C	2,4	58%	58 nm
(r)	8 h	75 °C	2,4	65%	90,6 nm
(s)	7 h	70 °C	2,2	84%	144,8 nm
(t)	7 h	70 °C	2,2	80%	135,2 nm

Fonte: elaborada pela autora (2018).

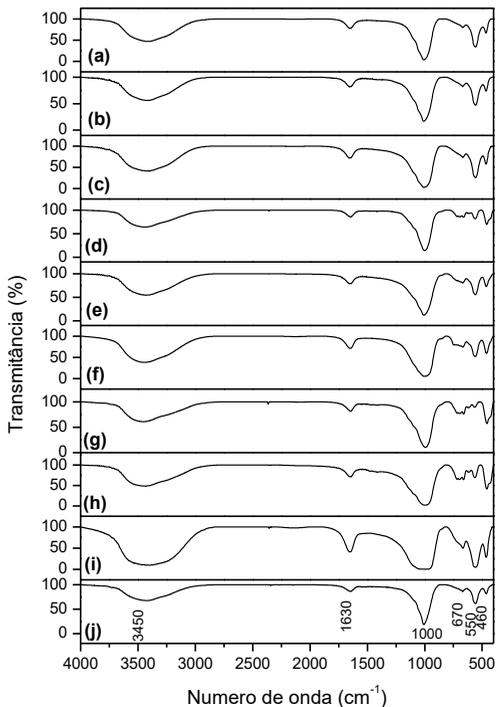
A amostra presente no experimento (k) apresentou menor porcentagem e tamanho de cristalito, conforme observado na Figura 14. As condições experimentais em (s) e (t) apresentaram respostas semelhantes, confirmando a reprodutibilidade do processo de síntese.

4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho permite uma análise complementar à análise estrutural obtida por difração de raios X. Inicialmente é necessário conhecer a estrutura básica da zeólita para fazer a atribuição das bandas de absorção encontradas. Nas Figuras

15 e 16 são apresentados os espectros de FTIR para as amostras sintetizadas com agitação mecânica e ultrassônica, respectivamente.

Figura 15 - FTIR das amostras sintetizadas com dispersão mecânica.

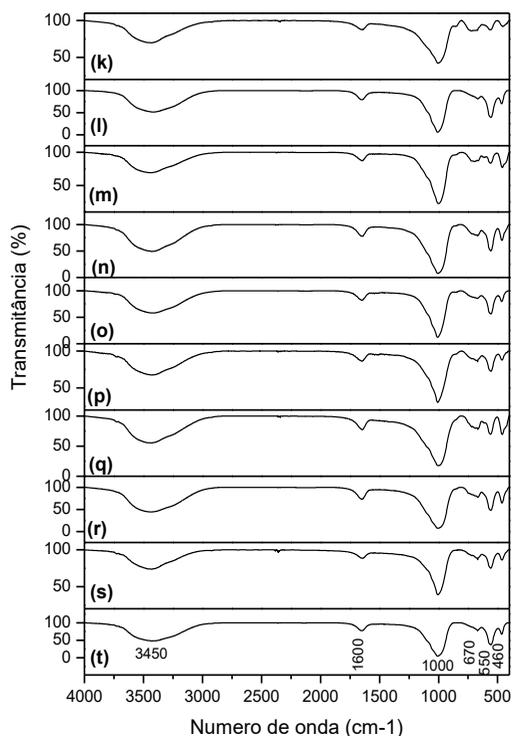


Fonte: elaborada pela autora (2018).

A banda em 3454 cm^{-1} é característica de vibrações de estiramento do grupo hidroxila presente nas moléculas de água, que podem estar adsorvidas na superfície das partículas ou nos poros das zeólitas. A banda estreita e de baixa intensidade em 1631 cm^{-1} também é atribuída à presença de moléculas de água (GOUGAZEH e BUHL, 2014). As bandas em 1000 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico das ligações internas do tipo T-O-T e representam as ligações Si-O-Al em tetraedros TO_4 das unidades primárias de construção de uma zeólita que sugere que as estruturas de SiO_2 e Al_2O_3 (matéria-prima) foram transformadas em estrutura de aluminossilicatos (KIM; CHOI; KIM, 2010) das zeólitas. As bandas em 670 cm^{-1} representam o estiramento simétrico das ligações internas TO_4

(LOIOLA et al., 2012), enquanto a banda a 557 cm^{-1} está intimamente relacionada com vibrações externas de DR4 (anéis duplos de quatro tetraedros), que são unidades secundárias de construção, dominantes na estrutura LTA e que não aparecem na zeólita sodalita (MARKOVIC; DONDUR; DIMITRIJEVIC, 2003). As bandas próximas a 460 cm^{-1} são atribuíveis aos modos de deformação dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 internos à estrutura dos aluminossilicatos (WANG et al., 2014).

Figura 16 - FTIR das amostras sintetizadas com dispersão ultrassônica.



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os espectros de FTIR de zeólitas sintetizadas empregando agitação mecânica em (d), (f), (g), (h) não apresentaram bandas definidas em 550 cm^{-1} que caracterizam a zeólita A, evidenciando a presença da formação de outras fases, como da zeólita sodalita. Para as amostras sintetizadas sob condições ultrassônicas, apenas as sínteses em (k) e (m) não apresentaram essa banda bem definida.

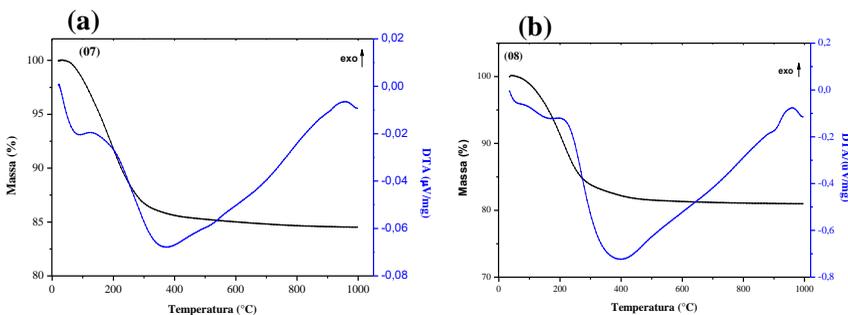
4.3 ANÁLISE TÉRMICA – TG/DTA

Para determinar a estabilidade e o padrão de degradação térmica das amostras sintetizadas, foram realizadas análises de TG/DTA, as quais são apresentadas nas Figuras 17a e 17b. As amostras analisadas foram sintetizadas na mesma temperatura e tempo de reação (75 °C por 8 h), porém com relação Si/Al e modos de agitação diferentes (agitação mecânica para a amostra (d) e agitação ultrassônica para a amostra (n)).

Entre os gráficos, observa-se um perfil diferente para as duas amostras de zeólitas e que resultam de diferentes razões Si/Al. Os termogramas de TGA obtidos entre 25 e 900 °C mostraram valores de perdas de massas de, aproximadamente, 15,5% para a amostra (d) (Figura 17a) e de 19% para a amostra (n) (Figura 17b).

A perda de massa nas amostras é devido principalmente, à perda de água da sua estrutura. A perda inicial da massa nas amostras em temperatura abaixo de 100 °C é causada pela dessorção de água fisicamente adsorvida nos poros da estrutura da zeólita. Esta desidratação pode ocorrer em uma única fase, como na amostra (n) (Figura 17b), ou em etapas, como na amostra (d) (Figura 17a), e é típica de zeólitas. O segundo evento, em torno de 400 °C, está relacionado com a presença de água quimisorvida e com a desidroxilação de grupos OH presentes na zeólita (PETKOWICZ et al., 2008). O terceiro evento sugerido pelo gráfico de DTA, em torno de 950 °C, é exotérmico e pode estar relacionado as transformações de fases ou à amorfização das amostras (FUNGARO e BORRELY, 2012).

Figura 17 - Curvas termogravimétricas para as amostras: (a) zeólita sintetizada com agitação mecânica; (b) zeólita sintetizada com dispersão ultrassônica.



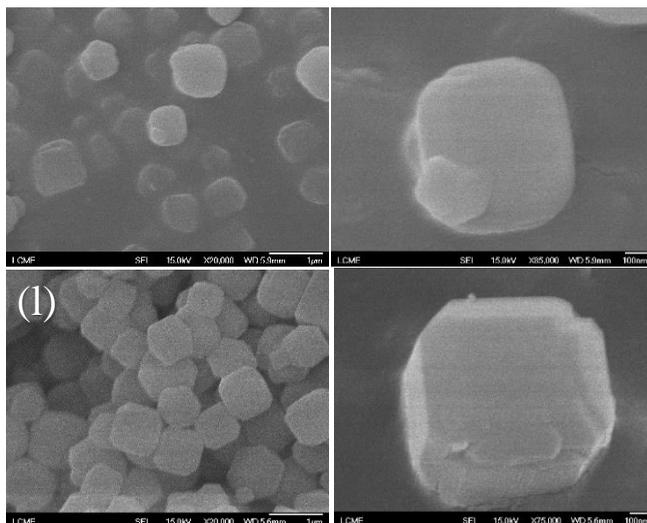
Fonte: elaborada pela autora (2018).

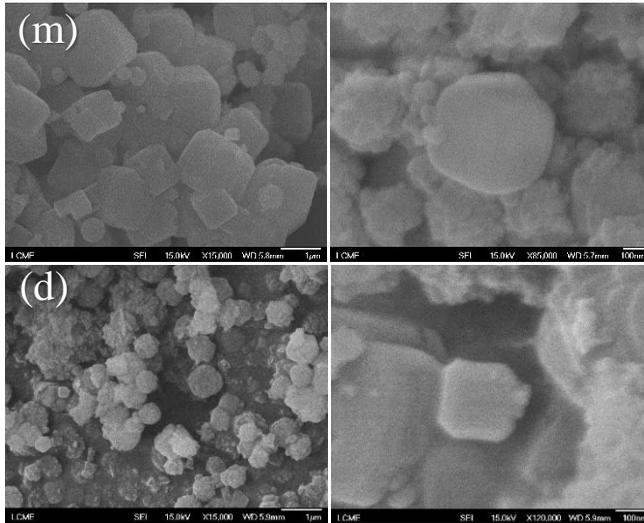
4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG)

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as amostras (a), (d), (l) e (m). A importância da utilização da técnica de MEV na caracterização de zeólitas está na diferença apresentada pela morfologia microscópica das amostras produzidas em diferentes condições de síntese. Por exemplo, as mudanças observadas na forma dos cristais de zeólita A, que em vez de exibir morfologia cúbica típica de uma zeólita obtida por síntese convencional (RIGO, et al., 2009), apresenta cristais sem arestas com forma mais arredondada. Essas diferenças decorrem, principalmente, dos mecanismos de crescimento e de nucleação transcorridos durante a síntese em microemulsão inversa. A partir das imagens de MEV, também pode ser observado que a maioria dos nanocristais está com dimensões da ordem de 100 nm e as amostras (m) e (d), diferentemente das amostras (a) e (l), apresentaram variação no tamanho dos cristais.

Figura 18 - Micrografias obtidas com microscopia eletrônica de varredura dos cristais de zeólita A.





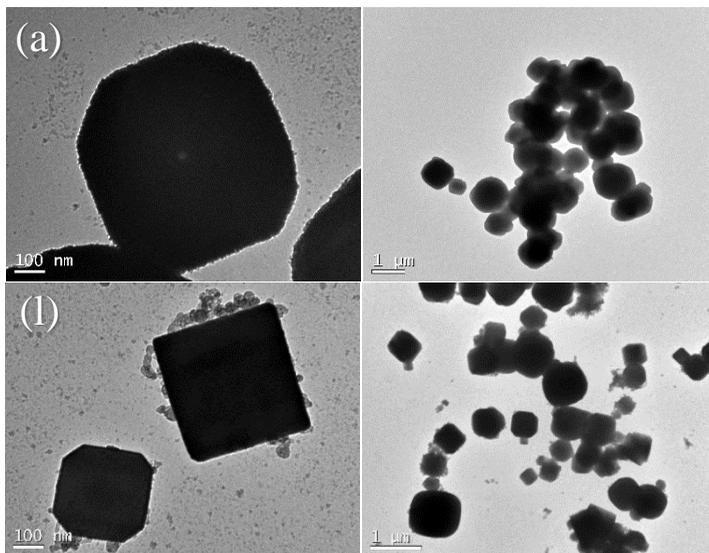
Fonte: elaborada pela autora (2018).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 19 apresenta as micrografias obtidas com MET para a amostra de cristais de zeólita A com diferentes magnitudes de ampliação. A partir das micrografias apresentadas na Figura 19, é possível visualizar a morfologia de nanocristais. Devido a grande heterogeneidade da amostra, a medição precisa das partículas é dificultada. Desta forma, apenas um tamanho aproximado pode ser estimado, na ordem de 100 nm. Estes resultados corroboram com as informações obtidas com DRX utilizando a equação de Scherrer para o tamanho de cristalitos.

Essa variação nas dimensões e nas formas dos nanocristais pode ser atribuída ao processo de síntese, pois mesmo que a microemulsão atue como espaço de confinamento, quando as partículas atingem um tamanho crítico, cerca de 100 nm, o efeito de adsorção do surfactante torna-se menos efetivo, gerando, assim, a formação de agregados (LEE e SHANTZ, 2005).

Figura 19 -Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de zeólita A.



Fonte: elaborada pela autora (2018).

4.5 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET)

Na Tabela 8 são apresentados os valores da área específica determinados pelo método de BET das zeólitas sintetizadas e de uma amostra comercial.

Tabela 8. Análise de área específica superficial BET para as amostras sintetizadas e comercial.

MÉTODO DE AGITAÇÃO	ZEÓLITA 4A	ÁREA BET
-	Amostra Comercial	28 m ² /g
Ultrassônica	(L) 8 h – 60 °C – 1,9	159 m ² /g
Ultrassônica	(O) 6 h – 60 °C – 2,4	101 m ² /g
Ultrassônica	(M) 6 h – 75 °C – 1,9	40 m ² /g
Mecânica	(A) 6 h – 60 °C – 1,9	28 m ² /g
Mecânica	(B) 8 h – 60 °C – 1,9	108 m ² /g
Mecânica	(G) 6 h – 75 °C – 2,4	28 m ² /g

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os valores de área superficial BET para a zeólita A são relativamente baixos, em torno de 40 m²/g (RIGO et al., 2009, GIANNETTO, 1990). Observa-se que as zeólitas apresentaram áreas superficiais distintas, sendo que as zeólitas sintetizadas com dispersão ultrassônica apresentaram área elevada superior a uma amostra comercial, enquanto apenas uma amostra sintetizada no maior tempo de reação e com dispersão mecânica apresentou área superficial alta, superior a 100 m²/g.

5 CONCLUSÕES

Nas condições testadas nesse trabalho, foi possível realizar a síntese da zeólita 4A utilizando microemulsão inversa. Embora algumas amostras tenham apresentado mistura de fases, a maioria, cerca de 70%, apresentou estruturas cristalinas puras em diferentes condições.

As zeólitas sintetizadas em menores tempos, temperaturas e relação Si/Al apresentaram menor porcentagem de cristalinidade devido as condições mais brandas. O aumento dessas condições propiciou a formação de estruturas com maior grau de cristalinidade nos experimentos dos dois planejamentos.

No planejamento experimental com agitação mecânica, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação de uma zeólita com mistura das fases zeolíticas A e Sodalita. As amostras (b) e (c) foram as que apresentaram maiores porcentagens de cristalinidade, sendo que ambas foram sintetizadas com relação Si/Al iguais, mas com tempo maior e temperatura menor em (b) e o inverso para (c), evidenciando que essas condições são inversamente proporcionais para obtenção de uma zeólita A sem mistura de fases e com elevada cristalinidade. As duplicatas realizadas em (i) e (j) e em (s) e (t) apresentaram elevado grau de cristalinidade e com resultados semelhantes, comprovando a reprodutibilidade do experimento. Para as amostras sintetizadas com dispersão ultrassônica, as zeólitas sintetizadas a 75 °C por 6 h apresentaram mistura de fases nas duas concentrações testadas, indicando que o aumento da temperatura produz uma mistura de fases zeolíticas.

As análises de área superficial BET mostraram que os experimentos apresentaram elevadas áreas superficiais, superior a 100 m²/g. E as análises por microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a presença de cristais com morfologia definida, com um tamanho de partícula médio de cerca de 100 nm e com formato mais arredondado, sendo que nos processos convencionais estas apresentam formato cúbico, concluindo que a utilização da síntese em microemulsão conduz a um menor tamanho de cristais de zeólita 4A com morfologia diferenciada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar as condições de síntese para outros tipos de estruturas zeolíticas, além da 4A, utilizando informações obtidas no planejamento experimental desenvolvido neste trabalho.
- Produzir compósitos de nanocristais de zeólita 4A com nanopartículas magnéticas.
- Realizar um estudo comparativo por meio de ensaios de adsorção para abrandamento da água entre uma zeólita 4A obtida por processos de síntese convencional com uma zeólita sintetizada via microemulsão inversa.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química nova*, 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 aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Taylor & Francis, 2003.

BESSA, R. A.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, C. P.; BOHN, F.; NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M.; LOIOLA, A. R. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 245, p. 64-72, 2017.

BORTOLATTO, L. B.; BOCA SANTA, R. A. A.; MOREIRA, J. C.; MACHADO, D. B.; MARTINS, M. A. P. M.; FIORI, M. A.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G. Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 248, p. 214-221, 2017.

BRECK, D. W. *Zeolite molecular sieves* New York: Wiley, 1974.

CANEVALORO, S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, 2004.

CAPEK, I. On inverse miniemulsion polymerization of conventional water-soluble monomers. *Advances in Colloid and Interface Science* v. 156, p. 35–61, 2010.

CARDOSO, D.; GONZALEZ, E. A. U.; JOHN, S. L. 2º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares. São Carlos: CYTED. Rede Temática V. A: Peneiras Moleculares, 1995.

CARR, C. S.; SHANTZ, D. F. Non-ionic-microemulsion mediated growth of zeolite A. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85, p. 284–292, 2005.

CHENG, Z.; HAN, S.; SUN, W.; QIN, Q. Microwave-assisted synthesis of nanosized FAU-type zeolite in water-in-oil microemulsion. *Materials Letters*, v. 95, p. 193–196, 2013.

COLMÁN M., Incorporação de poliestireno em reações de polimerização em miniemulsão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro Tecnológico – Eng. Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews*, v.103, n. 663-701, 2003.

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.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v.32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DUTTA, P. K.; AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A. *Handbook of zeolites science and technology*, 2005.

DUTTA, P. K.; ROBINS, D. Synthesis of Zeolite A from Reactants Enclosed in Reverse. *Langmuir*, v.7, p.1048–1050, 1991.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA Jr, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, P. D. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 41, n. 03, p. 301 – 313, 2005.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v. 57, p. 281-287, 2011.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

GARCIA, G.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON; J. Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, v. 489, p. 36–41, 2018.

GIANETTO, G. P. *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. 2nd ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GILBERT, R. G. *Emulsion polymerization: A mechanistic approach*. 1st ed. London: Academic Press, 1995.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 15, p. 35-42, 2014.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HANAOKA, T.; MIYAZAWA, T.; SHIMURA, K.; HIRATA, S. Effect of Pt particle density on the hydrocracking of Fischer–Tropsch products over Pt-loaded zeolite catalysts prepared using water-in-oil microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, v. 274, p. 256–264, 2015.

HARBEN, P.W.; KUZVART, M. 1996. *Industrial Minerals: a Global Geology*. London, Industrial Minerals Information Limited, 462p.

HO, H; HSIAO, C.C.; SHEU M. T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 85, n. 2, p. 138-143, 1996.

IZA. IZA Syntesis Commission - LTA - Linde Type A. R. W. Thompson and K. C. Franklin. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>. Acesso em maio de 2016.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

KIM, W.; CHOI, D.; KIM, S. Sonochemical Synthesis of Zeolite A from Metakaolinite in NaOH Solution. *Materials Transactions*, v. 51, n. 9, p. 1694-1698, 2010.

LANDFESTER, K. SYNTHESIS OF COLLOIDAL PARTICLES IN MINIEMULSIONS. *Annual Review of Materials Research*, v. 36, p. 231–279, 2006.

LEE, S.; CARR, C. S.; SHANTZ, D. F. Anionic Microemulsion-Mediated Low Temperature Synthesis of Anisotropic Silicalite-1 Nanocrystals. *Langmuir*, v.21, p. 12031-12036, 2005.

LEE, S.; SHANTZ, D. F. Zeolite Growth in Nonionic Microemulsions: Synthesis of Hierarchically Structured Zeolite Particles. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 409-417, 2005.

LIN, J. C.; DIPRE, J. T.; YATES M. Z. Microemulsion-Directed Synthesis of Molecular Sieve Fibers. *Chemistry of Materials*, v. 15, n.14, p. 2764–2773, 2003.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; NASSAR, E. J. Caracterização termogravimétrica e espectroscópica das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22. *Cerâmica*, v. 56, p. 250-254, 2010.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 367, p. 34–39, 2012.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPq, (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995. Disponível em: <www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em outubro de 2016.

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.

MARKOVIC, S.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and

pure sodium nepheline. *Journal of Molecular Structure*, v. 654, p. 223–234, 2003.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, v. 56, p. 340-346, 2010.

MINTOVA, S.; GRAND, J.; VALTCHEV, V. Nanosized zeolites: Quo Vadis? *Comptes Rendus Chimie*, v. 19, p. 183-191, 2016.

MOREIRA, J. C. Síntese e caracterização da zeólita 5a por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro Tecnológico – Eng. Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

MOREIRA, J. C.; KOSLOWSKI, L. A.; BOCA SANTA, R. A. A.; MACUVELE, D. L. P.; RIELLA, H. G. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolite A Using Amorphous Gel from Industrial Reagents. *Materials Science Forum*, v. 899, p. 60-64, 2017.

NASCIMENTO, C. R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. *Cerâmica*, v. 60, p. 63-68, 2014.

OLIVEIRA, M. A. M.; NELE, M.; PINTO, J. C. Polimerização RAFT em Miniemulsão. *Polímeros*, v. 23, n. 6, p. 784-797, 2013.

PETKOWICZ, D. I.; RIGO, T. R.; RADTKE, C. PERGHER, S. B.; DOS SANTOS, J. H. Z. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p.548–554, 2008.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. Comunicado técnico 107. ISSN 1517-4786, São Carlos – SP, Julho, 2009.

POVINELLI, A. P. R. Otimização da síntese das zeólitas NaA e NaX utilizando radiação de micro-ondas para aplicação como agentes hemostáticos coagulantes. Dissertação (mestrado em biofísica molecular) Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, 2017.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Química. Nova*, v. 32, n.1, p. 21-25, 2009.

ROMIO, A. P.; SAYER, C.; ROCHA, S. R. P.; ARAÚJO, P. H. H. Nanocápsulas biocompatíveis via polimerização em miniemulsão usando surfactante e hidrófobo biodegradáveis. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2007.

SHAMS, K.; AHI, H. Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsionultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.180, p. 61–70, 2013.

SHAMS, K.; MIRMHAMMADI, S. J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.106, n.1–3, p. 268–277, 2007.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, 27-28, p. 65-78, 2007.

SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKI, C. M. S.; BÖCKEL W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. *Quim. Nova*, v. 38, n. 9, p.1196-1206, 2015.

TENJARLA, S. Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, v.16, n. 5, p. 461-521, 1999.

WANG, J. Q.; HUANG, Y. X.; PAN, Y.; MI, J. X. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.199, p. 50–56, 2014.

WÜNSCH, K. G. Zeolithe, eine ganz besondere Mineralgruppe. Pub. acesso em: 1999, Disponível em:< <http://www.mineralien-verkauf.de/zeogallery/zeolithed.html>>, acesso em maio de 2017.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. John Wiley & Sons (Asia), 696 p., 2007.

ZHANG, J.; YAN, W.; DING, H.; LIU, Y.; TANG, K.; YU, J.; XU, R. Microemulsion-directed synthesis of zeolite A nano-crystals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 170, p. 475 – 479, 2007.

ANEXO – Ficheiros utilizados na identificação das Estruturas Cristalinas.

Date: 04/05/2018 Time: 08:41:23

File: j-9u

User: a

Name and formula

Reference code: 01-073-2340

Zeolite name: Zeolite LTA, syn
ICSD name: Sodium Aluminum Silicate Hydrate

Empirical formula: $\text{Al}_{12}\text{H}_{54}\text{Na}_{12}\text{O}_{75}\text{Si}_{12}$
Chemical formula: $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{27}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3c
Space group number: 226

a (Å): 24,6100
b (Å): 24,6100
c (Å): 24,6100
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 1,51
Volume of cell (10⁶ pm³): 14905,10
Z: 8,00

RIR: 1,48

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Zeolite
ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Sample from Mobil Res. & Dev. Corp.
Additional pattern: See PDF 00-039-0222.
ICSD collection code: 024901
Test from ICSD: Calcul. formula slightly deviates from input.
Charge sum slightly deviates from zero.
Calc. density unusual but tolerable.
At least one TF implausible.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Gramlich, V., Meier, W.M., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **133**, 134, (1971)

Peak list

Date: 04/05/2018 Time: 08:41:23

File: j-9u

User: a

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	12,30500	7,178	100,0
2	2	2	0	8,70095	10,158	46,8
3	2	2	2	7,10430	12,449	42,7
4	4	0	0	6,15250	14,385	0,3
5	4	2	0	5,50296	16,093	18,5
6	4	2	2	5,02350	17,641	2,0
7	4	4	0	4,35047	20,397	8,2
8	5	3	1	4,15985	21,343	1,9
9	6	0	0	4,10167	21,649	18,9
10	6	2	0	3,89118	22,835	2,4
11	6	2	2	3,71010	23,966	23,7
12	4	4	4	3,55215	25,049	0,1
13	6	4	0	3,41279	26,089	3,0
14	6	4	2	3,28865	27,092	26,0
15	7	3	1	3,20395	27,823	0,1
16	8	0	0	3,07625	29,003	0,7
17	6	4	4	2,98440	29,916	35,2
18	6	6	0	2,90032	30,804	6,4
19	6	6	2	2,82296	31,670	0,1
20	8	4	0	2,75148	32,515	7,1
21	8	4	2	2,68517	33,342	1,8
22	6	6	4	2,62343	34,150	15,5
23	9	3	1	2,57983	34,745	0,2
24	8	4	4	2,51175	35,718	4,5
25	10	0	0	2,46100	36,481	2,9
26	10	2	0	2,41321	37,229	0,2
27	10	2	2	2,36810	37,965	1,8
28	9	5	3	2,29489	39,225	0,1
29	10	4	0	2,28498	39,402	0,5
30	10	4	2	2,24658	40,104	1,3
31	8	8	0	2,17524	41,479	3,7
32	10	4	4	2,14203	42,153	2,6
33	10	6	0	2,11029	42,818	1,6
34	10	6	2	2,07992	43,475	1,4
35	12	0	0	2,05083	44,123	5,0
36	11	5	1	2,02980	44,605	0,1
37	12	2	0	2,02293	44,765	0,5
38	10	6	4	1,99613	45,399	0,3
39	9	7	5	1,97672	45,870	0,1
40	12	4	0	1,94559	46,647	0,1
41	8	8	6	1,92172	47,261	3,1
42	10	8	2	1,89870	47,870	2,6
43	10	6	6	1,87650	48,472	0,1
44	12	4	4	1,85505	49,069	0,8
45	10	8	4	1,83432	49,661	1,2
46	12	6	2	1,81427	50,248	0,1
47	8	8	8	1,77607	51,407	0,2
48	14	0	0	1,75786	51,979	0,7
49	10	10	0	1,74019	52,547	7,5
50	10	10	2	1,72304	53,110	1,0
51	12	8	0	1,70640	53,669	0,2
52	12	8	2	1,69022	54,225	4,1
53	14	4	2	1,67450	54,777	0,8
54	13	7	1	1,66299	55,188	0,1
55	12	8	4	1,64432	55,869	0,2
56	10	8	8	1,62984	56,409	1,9
57	14	6	0	1,61573	56,947	0,4
58	10	10	6	1,60197	57,481	3,7
59	12	10	0	1,57549	58,540	2,4

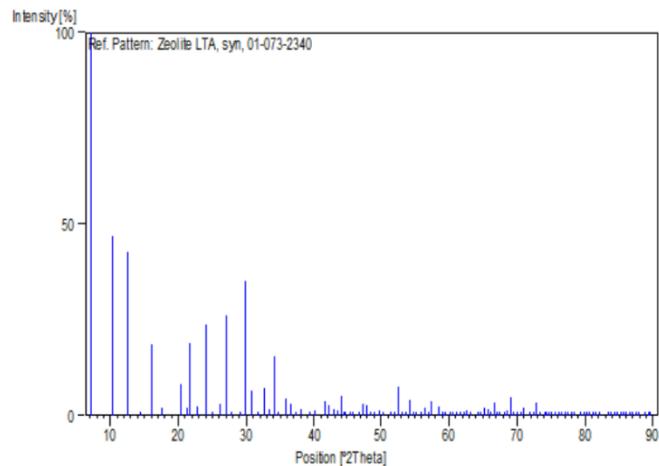
Date: 04/05/2018 Time: 08:41:23

File: j-9u

User: a

60	12	10	2	1,56274	59,065	0,2
61	15	5	1	1,55337	59,457	0,1
62	16	0	0	1,53813	60,106	0,8
63	14	8	0	1,52625	60,623	0,9
64	10	10	8	1,51464	61,137	1,0
65	14	6	6	1,50330	61,648	0,1
66	16	4	0	1,49220	62,158	0,6
67	14	8	4	1,48135	62,664	1,4
68	12	10	6	1,47073	63,169	1,1
69	12	12	0	1,45016	64,171	0,8
70	16	6	0	1,44019	64,669	0,6
71	14	8	6	1,43043	65,164	2,0
72	10	10	10	1,42086	65,658	1,8
73	12	12	4	1,41148	66,150	0,3
74	16	6	4	1,40228	66,641	3,3
75	14	10	4	1,39327	67,129	0,1
76	17	5	1	1,38662	67,494	0,1
77	16	8	0	1,37574	68,100	0,1
78	16	8	2	1,36722	68,583	1,2
79	16	6	6	1,35886	69,065	4,9
80	18	2	2	1,35065	69,545	0,2
81	16	8	4	1,34259	70,023	0,2
82	18	4	0	1,33466	70,501	0,5
83	12	10	10	1,32688	70,976	1,9
84	12	12	8	1,31172	71,923	0,1
85	18	4	4	1,30433	72,395	1,0
86	16	10	2	1,29706	72,866	3,3
87	18	6	2	1,28991	73,335	0,4
88	19	3	1	1,27769	74,154	0,1
89	16	10	4	1,27597	74,270	0,1
90	14	12	6	1,26916	74,737	0,3
91	17	9	3	1,26413	75,085	0,1
92	16	8	8	1,25587	75,666	0,9
93	18	8	0	1,24938	76,129	0,9
94	16	10	6	1,24299	76,591	0,4
95	18	6	6	1,23670	77,052	0,6
96	20	0	0	1,23050	77,512	0,7
97	16	12	2	1,22439	77,972	1,1
98	20	2	2	1,21838	78,430	0,5
99	20	4	0	1,20660	79,346	0,1
100	20	4	2	1,20085	79,802	0,2
101	18	10	0	1,19517	80,258	0,4
102	18	10	2	1,18957	80,714	1,0
103	20	4	4	1,18405	81,168	0,2
104	20	6	0	1,17861	81,622	0,6
105	20	6	2	1,17324	82,076	0,7
106	18	8	8	1,15756	83,434	0,7
107	16	10	10	1,15247	83,886	0,6
108	18	10	6	1,14745	84,337	0,4
109	20	8	0	1,14249	84,789	0,1
110	20	8	2	1,13760	85,239	0,1
111	18	12	2	1,13277	85,690	0,1
112	21	5	3	1,12918	86,028	0,1
113	20	8	4	1,12329	86,590	0,1
114	22	0	0	1,11864	87,039	0,5
115	22	2	0	1,11404	87,490	0,1
116	19	11	3	1,11063	87,827	0,1
117	22	2	2	1,10950	87,939	0,1
118	20	10	0	1,10059	88,838	0,3
119	20	10	2	1,09622	89,286	0,1

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-081-0705
 Mineral name: Sodalite, syn
 ICSD name: Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
 Empirical formula: $\text{Al}_6\text{H}_6\text{Na}_8\text{O}_{28}\text{Si}_6$
 Chemical formula: $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: P-43n
 Space group number: 218
 a (Å): 8,8700
 b (Å): 8,8700
 c (Å): 8,8700
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density (g/cm³): 2,30
 Volume of cell (10⁶ pm³): 697,86
 Z: 1,00
 RIR: 2,17

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-076-1639.
 Temperature: REM TEM -100 C.
 ICSD collection code: 072060

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Wiebcke, M., Engelhardt, G., Felsche, J., Kempa, P.B., Sieger, P., Schefer, J., Fischer, P., *J. Phys. Chem.* **96**, 392, (1992)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	6,27204	14,109	67,8
2	2	0	0	4,43500	20,004	4,4

3	2	1	0	3,96678	22,395	1,8
4	2	1	1	3,62116	24,564	100,0
5	2	2	0	3,13602	28,438	3,0
6	3	1	0	2,80494	31,879	31,0
7	2	2	2	2,56055	35,015	35,0
8	3	2	0	2,46010	36,494	0,1
9	3	2	1	2,37061	37,924	9,5
10	4	0	0	2,21750	40,653	0,2
11	4	1	0	2,15129	41,963	0,1
12	4	1	1	2,09068	43,239	32,4
13	4	2	0	1,98339	45,707	1,9
14	4	2	1	1,93559	46,902	0,1
15	3	3	2	1,89109	48,075	1,0
16	4	2	2	1,81058	50,358	7,5
17	4	3	0	1,77400	51,471	0,1
18	4	3	1	1,73955	52,567	10,3
19	4	3	2	1,64712	55,766	0,3
20	5	2	1	1,61943	56,805	0,7
21	4	4	0	1,56801	58,847	10,5
22	4	3	3	1,52119	60,846	11,8
23	5	3	1	1,49930	61,831	0,1
24	6	0	0	1,47833	62,807	7,3
25	6	1	0	1,45822	63,774	0,1
26	6	1	1	1,43890	64,734	6,4
27	6	2	0	1,40247	66,631	1,9
28	6	2	1	1,38526	67,569	0,1
29	5	4	1	1,36867	68,501	5,8
30	6	2	2	1,33720	70,347	6,1
31	6	3	0	1,32226	71,262	0,1
32	6	3	1	1,30781	72,172	2,6
33	4	4	4	1,28027	73,979	2,5
34	6	3	2	1,26714	74,876	0,1
35	7	1	0	1,25441	75,769	0,9
36	6	4	0	1,23005	77,546	0,3
37	7	2	0	1,21839	78,429	0,1
38	7	2	1	1,20705	79,311	6,8
39	6	4	2	1,18530	81,065	1,4
40	7	3	0	1,16469	82,810	3,4
41	7	3	1	1,15478	83,680	0,1
42	6	5	0	1,13569	85,417	0,1
43	7	3	2	1,12649	86,283	2,8
44	8	0	0	1,10875	88,014	0,4
45	8	1	0	1,10019	88,878	0,1
46	8	1	1	1,09182	89,743	3,2

Stick Pattern

Date: 04/05/2018 Time: 08:43:47

File: j-4

User: a

