



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LARISSA BENTO BORTOLATTO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ESTRUTURADOS  
HIERARQUICAMENTE A PARTIR DE ZEÓLITAS DO TIPO Y**

FLORIANÓPOLIS

2019

Larissa Bento Bortolatto

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ESTRUTURADOS HIERARQUICAMENTE  
A PARTIR DE ZEÓLITAS DO TIPO Y**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadoras:

Prof<sup>as</sup>. Dr<sup>as</sup>. Cíntia Soares

Prof<sup>as</sup>. Dr<sup>as</sup>. Maria Ana Pignatel Marcon Martins

Florianópolis

2019

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

Bortolato, Larissa Bento

Desenvolvimento de Materiais Estruturados Hierarquicamente a Partir de Zeólitas do Tipo Y / Larissa Bento Bortolato ; orientador, Humberto Ghacher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientadora, Maria Ana Pignatel Marcon Martins. 2019.

149 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. zeólita Y. 3. mesoporosidade. 4. hierarquia de poros. 5. adsorção. I. Hotza, Dachamir. II. Ribeiro, Manoel. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

**Larissa Bento Bortolatto**  
**Desenvolvimento de Materiais Estruturados Hierarquicamente a partir de Zeólitas do**  
**Tipo Y**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. José Ricardo da Silva Rodrigues, Dr.  
Instituto Federal Catarinense (IFC)

Prof<sup>a</sup>. Heloísa Regina Turatti Silva, Dr<sup>a</sup>.  
Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Engenharia Química.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

Florianópolis, 05 de Setembro de 2019.

“Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso.” *Charles Chaplin*

Dedico, de coração, a todas as pessoas que passaram, ajudaram e torceram por mim.

## AGRADECIMENTOS

Como já dito pela poetisa Clarice Lispector, “Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza, vai mais longe.”.

Ao longo desta caminhada, pude contar com a ajuda e generosidade de pessoas que se tornaram essenciais neste processo.

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

A Deus, por ter me dado saúde e força durante toda a minha vida e, em especial, neste momento de realização profissional.

À minha mãe, que muitas vezes se doou e renunciou aos seus sonhos, para que eu pudesse realizar os meus. Quero dizer que esta conquista não é só minha, mas nossa. Tudo o que consegui só foi possível graças ao seu amor, apoio e dedicação que você sempre teve por mim. Sempre me ensinou a agir com respeito, simplicidade, dignidade, honestidade e amor ao próximo. Defino você em uma expressão: amor incondicional.

Ao meu pai (in memoriam), onde quer que esteja nunca deixou de me amar e confiar em mim.

À minha querida família, que sempre foi o meu alicerce, a minha inspiração e o meu equilíbrio. Obrigada pela torcida e por acreditarem em mim.

Ao Luiz Fernando Ulysséa, por todo amor, compreensão, paciência e muito companheirismo.

Aos meus colegas de trabalho do Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC): Anderson, Jéssica, Ana Paula, Gabriela, Francielen, Janaína e Lusitâneo por todo o auxílio e agradável convívio durante esses anos.

Em especial, àquelas que diretamente me incentivaram:

À Dra. Rozineide Boca Santa, minha “mãezona” e amiga de todas as horas, incentivadora da realização deste trabalho. Pela forma amiga e generosa com que sempre me incentivou e ajudou, e pelo estímulo sentido após cada conversa, que me faziam “carregar baterias”. Obrigada pela dedicação em todos os momentos em que precisei, desde a etapa inicial até a escrita do documento e dos artigos. Obrigada por sempre me tranquilizar dizendo: “Calma, sua hora vai chegar!”. Aprecio sua amizade sincera e espero contar com ela sempre.

À Dra. Jarina Moreira, pela amizade, pelo companheirismo, pelas palavras de apoio e por sempre estar disposta a ensinar. Admiro muito sua bondade, simplicidade e generosidade.

Às minhas amigas especiais, pelo carinho, amizade, apoio e os momentos de descontração.

Em minha jornada acadêmica, vários professores foram importantes, alguns decisivos, outros inesquecíveis. Sendo assim, agradeço aos mestres que passaram por minha vida acadêmica. Grandes exemplos, grandes ensinamentos e uma admiração imensurável pela escolha de ser professor!

Agradeço, à professora, educadora e minha coorientadora, Dra. Cíntia Soares, por sua visão, empenho, incentivo, competência teórica e ricos ensinamentos transmitidos.

Ao professor, Dr. Humberto Gracher Riella, a oportunidade de tê-lo como orientador. Tenho muito orgulho de citá-lo como um dos responsáveis pela minha formação profissional. Agradeço pela confiança, apoio, paciência e por me receber de portas abertas em seu laboratório. Um exemplo de simplicidade, compreensão e competência.

Ao amigo e professor, Dr. Natan Padoin, pelo modo prestativo e eficiente com que sempre atendeu às minhas necessidades, pois, mesmo com sua agenda tão tumultuada, gentilmente se dispôs a colaborar. Obrigada por sua contribuição valiosa no desfecho deste trabalho e por sua amizade.

À professora, Dra. Maria Ana Pignatell Marcon Martins, que teve grande importância, não só na condução do trabalho mas também como conselheira. Sendo que, desde os primeiros momentos, seus ensinamentos sempre visaram ao meu crescimento e ao meu sucesso.

Ao Professor, Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen, pelo contato inicial, por fazer parte da história desta pesquisa e por me estimular na área de zeólitas.

À colaboradora deste trabalho, a professora Dra. Michèle Oberson de Souza, por sua acolhida, por todo conhecimento transmitido, atenção e, principalmente, pela amizade que se iniciou entre nós.

Aos colegas, Dra. Aline Aquino e Msc. James Henrique dos Santos de Melo, pelo auxílio, discussões e por todas as colaborações que foram realizadas.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo aprendizado e oportunidade.

Aos colaboradores dos serviços gerais, mecânica, limpeza, segurança, secretaria e todos os que contribuem diariamente, dando o seu melhor para que a universidade cresça e continue transformando a vida de muitas pessoas.

Ao secretário, Edevilson da Silva, da Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pelo seu profissionalismo incontestável, cuidados e respeito com os alunos.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica LCME/UFSC, pela realização das análises.

Ao Laboratório de Combustíveis Sólidos LCS da Faculdade SATC, pela cordialidade, atenção e apoio na realização de algumas análises.

À Central da Análise da Engenharia Química, pelas análises físico-químicas realizadas. Agradeço igualmente ao Leandro Guarezi, pela simplicidade e cordialidade em todos os momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de pesquisa oferecida.

Aos professores da Banca Examinadora, por gentilmente terem aceitado o convite e pela contribuição.

Enfim, a todos os que contribuíram para que chegasse até aqui e concluísse esta etapa que considero uma conquista significativa e um sonho realizado.

Meu sincero e carinhoso MUITO OBRIGADA!

“Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque nos vão ajudando na construção, outras porque nos apresentam projetos de sonho e outras ainda porque nos desafiam a construí-los”.

"No mesmo instante em que recebemos pedras em nosso caminho,  
flores estão sendo plantadas mais longe.

Quem desiste não as vê."

(William Shakespeare)

## RESUMO

Este trabalho buscou obter materiais hierarquicamente estruturados para aplicação em processos de adsorção de contaminantes. Os materiais selecionados para realização de modificações estruturais foram zeólitas, aluminossilicatos naturais e sintéticos, do tipo Y. Conhecidos como peneiras moleculares, tais materiais, com estruturas microporosas e mesoporosas, despertam grande interesse da comunidade científica em função do grande número de estruturas e composições químicas possíveis. Nesta direção, o objetivo principal deste estudo foi a avaliação de diferentes processos de obtenção e aumento da mesoporosidade em quatro tipos de zeólitas Y, comerciais (CBV, CBV100, CBV720) e sintetizada (ER-ZeoY), visando seu uso como adsorvente para a remoção de contaminantes em fase líquida. Para concretizar este objetivo e obter materiais mesoporosos otimizados, diferentes processos foram avaliados, a saber: utilização de líquido iônico (cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio) como agentes direcionadores de estrutura, tratamento químico com reagentes básicos ou ácidos (dessilicação e desaluminação) e síntese via moldagem supramolecular. Estudaram-se as composições químicas e mineralógicas das zeólitas comerciais e sintetizada através de um conjunto de técnicas de caracterização tais como a fluorescência de raios X (FRX) para avaliar a composição dos materiais qualitativa e quantitativamente, a difração de raios X (DRX), que possibilita a verificação da cristalinidade, e a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a fim de identificar os grupos funcionais. Avaliou-se também a área superficial específica através da técnica de BET. A morfologia dos materiais antes e após os processamentos, foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados preliminares indicaram que houve alteração microestrutural em todas as zeólitas Y processadas. Os processos de desaluminação e dessilicação provocaram a desintegração da cristalinidade em algumas zeólitas. No entanto, em algumas amostras houve um aumento do tamanho do poro. O tratamento com líquido iônico proporcionou direcionamento na estrutura porosa. As zeólitas tratadas via moldagem supramolecular foram as que apresentaram os melhores indicativos de aumento da mesoporosidade. Por fim, a capacidade de remoção de poluentes em fase líquida em todas as zeólitas estudadas foi avaliada através de ensaios de adsorção, utilizando o corante azul de metileno como poluente modelo. Através do estudo de adsorção, observou-se que as zeólitas tratadas por meio da técnica de moldagem supramolecular apresentaram os melhores resultados de adsorção do corante. Por outro lado, a aplicação da técnica de direcionamento de estrutura por meio de líquido iônico apresentou-se pouco eficiente para adsorção do reagente testado. Dentre as zeólitas processadas pelas técnicas de tratamentos químicos por desaluminação e dessilicação, a zeólita CBV720 apresentou os melhores resultados de adsorção. A proposta de tese apresenta caráter inédito, pois demonstra diferentes possibilidades para o melhoramento da estrutura porosa de diferentes zeólitas do tipo Y.

**Palavras-chave:** zeólita Y, mesoporosidade, hierarquia de poros, adsorção, líquido iônico, dessilicação, desaluminação, moldagem supramolecular.

## ABSTRACT

This work focused on the production of hierarchically structured materials, based on treatments performed in Y zeolites, natural or synthetic aluminosilicates, to be applied as adsorbent for contaminant removal. Broadly known as molecular sieves, these materials, typically characterized by microporous and mesoporous structures, has attracted significant interest in the scientific community due to the large range of structural configurations and chemical compositions achievable. In particular, different process applied to the production and enhancement of mesoporosity in four different types of Y zeolites, commercial (CBV, CBV100, CBV720) and synthetic (ER-ZeoY), aiming their application as adsorbents for the removal of contaminants in liquid phase. The following process were evaluated: ionic liquid (1-hexadecyl-3-methylimidazole chloride) as structural drivers, chemical treatment using basic or acid reagents (desilication and dealumination) and synthesis through supramolecular molding. The materials were characterized prior and after the treatments by X-ray fluorescence (XRF), aiming to determine their composition qualitatively and quantitatively, X-ray diffraction (XRD), allowing to determine the material's crystallinity, and the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), for the identification of the functional groups. Moreover, the specific surface area was determined through the BET technique, and the morphology of the unprocessed and processed samples was evaluated using scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy with field emission electron gun (SEM/FEG) and transmission electron microscopy (TEM). The preliminary results indicate that there was microstructural modification in all Y zeolite tested. The processes involving desilication and dealumination of the zeolites led to loss of crystallinity in some of the samples. However, an increase in pore diameter was verified in some of the materials evaluated. The treatment using ionic liquid resulted in a guided porous structure. The zeolites treated through supramolecular molding presented the best performance in terms of mesoporosity enhancement. Finally, the performance of all tested materials as adsorbents for the removal of pollutants in liquid phase was investigated, using methylene blue (MB) as model species. The zeolite treated through supramolecular molding presented the best performance in the adsorption essays. On the other hand, the zeolites treated with ionic liquid performed poorly as adsorbents for MB in aqueous phase. Furthermore, the zeolite CBV720 presented the best adsorption performance among the samples treated through the desilication and dealumination techniques. Thus, this thesis presents novel contributions, indicating different routes for the enhancement of the porous structure of Y zeolites.

**Keywords:** Y zeolites, mesoporosity, porous hierarchy, adsorption, ionic liquid, desilication, dealumination, supramolecular molding.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de zeólitas: (a) zeólita A (LTA) e (b) zeólita Y (FAU).....	31
Figura 2. Unidades Secundárias de Construção encontradas em algumas zeólitas.....	32
Figura 3. Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.....	34
Figura 4. Estrutura cristalina da zeólita clinoptilolita.....	38
Figura 5. Representação da zeólita Y.....	39
Figura 6. Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros da zeólitas X e Y.....	39
Figura 7. Formação da zeólita Y a partir de tetraedros do tipo $AlO_4^-$ e $SiO_4^-$ e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades ligadas por anéis de 6 e 12 oxigênios.....	40
Figura 8. Representação esquemática das estruturas típicas dos materiais mesoporosos da família M41S.....	43
Figura 9. Diversas estratégias de síntese para o preparo de materiais micromesoporosos.....	44
Figura 10. Influência da relação Si/Al no tratamento de dessilicação da zeólita ZSM-5 com NaOH.....	46
Figura 11. Procedimento de desaluminação empregando soluções ácidas.....	47
Figura 12. Representação do tratamento de desaluminação na rede cristalina da zeólita.....	47
Figura 13. Ilustração da possível organização de precursores zeolíticos com uma fase micelar do surfactante: (a) organização das nanopartículas do precursor zeolítico coloidal; (b) organização de agregados amorfos mediados pelo direcionador.....	50
Figura 14. Estruturas mais comuns de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos constituintes dos líquidos iônicos (LIs).....	53
Figura 15. Algumas das possíveis aplicações dos LIs.....	54
Figura 16. Fórmula estrutural do azul de metileno.....	58
Figura 17. Fluxograma generalizado das etapas experimentais.....	61
Figura 18. Rota de síntese da zeólita Y.....	63
Figura 19. (a) Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon; (b) Amostra de zeólita Y (ER-ZeoY) obtida.....	63
Figura 20. Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.....	65
Figura 21. Principais etapas empregadas na preparação do líquido iônico - cloreto de 1-hexadecil-3 metilimidazólio: (a) inserção dos reagentes; (b) aquecimento da mistura; (c) adição de acetato de etila; (d) produção do líquido iônico; (e) líquido iônico seco e (f) líquido iônico triturado.....	66
Figura 22. Esquema com as principais etapas empregadas para obtenção de zeólitas hierárquicas.....	67
Figura 23. Principais etapas empregadas no processo de dessilicação: (a) mistura inicial; (b) amostras no reator e estufa; (c) amostra final seca.....	68
Figura 24. Algumas etapas empregadas no processo de desaluminação: (a) etapa da filtração; (b) amostra seca na estufa; (c) amostra final para caracterização.....	69
Figura 25. Algumas etapas empregadas na síntese via moldagem supramolecular: (a) etapa da agitação da mistura; (b) amostra no reator autoclavado para condensação; (c) amostra de zeólita seca, calcinada e triturada.....	70
Figura 26. Representação esquemática dos testes de adsorção.....	76
Figura 27. Comparação dos difratogramas das zeólitas utilizadas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.....	81
Figura 28. Comparação dos espectros de FTIR: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.....	82

Figura 29. MEV das zeólitas utilizadas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.	84
Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da zeólita Y	85
Figura 31. Espectro de FTIR do líquido iônico obtido.	86
Figura 32. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ZeoY-CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.	88
Figura 33. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.	89
Figura 34. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ZeoY-CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.	90
Figura 35. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.	92
Figura 36. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.	94
Figura 37. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.	95
Figura 38. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.	97
Figura 39. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.	98
Figura 40. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.	99
Figura 41. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.	101
Figura 42. Detalhes na região entre 400 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de FTIR das zeólitas antes e após o tratamento de moldagem supramolecular (a) CBV; (b) CBV-MS; (c) CBV-100; (d) CBV-100-MS; (e) CBV-720; (f) CBV-720-MS; (g) ER-ZeoY e (h) ER-ZeoY-MS.	102
Figura 43. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.	104
Figura 44. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.	105
Figura 45. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.	106
Figura 46. Imagens de MEV da zeólita Y sintética (ER-Zeo Y) sem tratamento.	106
Figura 47. Imagens de MEV da: (a) zeólita Y com razão Si/Al igual a 4; (b) zeólita Y com razão Si/Al igual a 6.	107
Figura 48. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.	108
Figura 49. Imagens de MEV da: (a) zeólita de partida Y; (b) após o tratamento ácido-desaluminação e (c) após o tratamento alcalino-dessilicação.	109
Figura 50. Imagens de MEV da zeólita Y CBV-MS.	109
Figura 51. Imagens de MEV da: (a) zeólita de partida Y; (b) após a síntese via moldagem supramolecular.	110
Figura 52. Imagens de MEV da zeólita Y CBV-100-MS.	110
Figura 53. Imagens de MEV da: (a) zeólita tipo Y; (b) após a síntese via moldagem supramolecular (Y/MCM-41).	111
Figura 54. Comparação das imagens de MEV-FEG das zeólitas: (a) CBV-100-MS; (b) CBV-720-MS; (c) ER-ZeoY-MS.	112
Figura 55. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.	113

Figura 56. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.....	114
Figura 57. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.....	115
Figura 58. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) ZeoY desaluminada-DeAl; (b) ZeoY dessilicada-DeSi.....	116
Figura 59. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.....	117
Figura 60. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.....	119
Figura 61. Análise da imagem de MET da zeólita Y via moldagem supramolecular.....	119
Figura 62. Comparação da distribuição do tamanho de poros das zeólitas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720; (d) ER-ZeoY.....	125
Figura 63. Difratoograma de raios X da zeólita clinoptilolita.....	128
Figura 64. Espectro de FTIR da zeólita clinoptilolita.....	129
Figura 65. Imagem de MEV da zeólita clinoptilolita com ampliação de 1000x.....	130
Figura 66. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV-100 sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-100-DeAl), dessilicação (CBV-100-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-100-LI) e moldagem supramolecular (CBV-100-MS) para a criação de mesoporosidade.....	132
Figura 67. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV-720 sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-720-DeAl), dessilicação (CBV-720-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-720-LI) e moldagem supramolecular (CBV-720-MS) para a criação de mesoporosidade.....	133
Figura 68. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-DeAl), dessilicação (CBV-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-LI) e moldagem supramolecular (CBV-MS) para a criação de mesoporosida.....	134
Figura 69. Capacidade de adsorção da zeólita sintetizada ER-ZeoY sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (ER-ZeoY-DeAl), dessilicação (ER-ZeoY-DeSi), direcionamento por líquido iônico (ER-ZeoY-LI) e moldagem supramolecular (ER-ZeoY-MS) para a criação de mesoporosidade.....	136
Figura 70. Capacidade de adsorção da zeólita natural clinoptilolita comparada com os materiais tratados pela técnica de moldagem supramolecular (CBV-100-MS, CBV-720-MS, CBV-MS e ER-ZeoY-MS) para criação de mesoporosidade.....	137

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas. ....	30
Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	33
Tabela 3. Principais características de zeólitas naturais.....	36
Tabela 4. Resumo das principais aplicações de líquidos iônicos na síntese de materiais mesoporosos. ....	51
Tabela 5. Histórico dos LIs.....	51
Tabela 6. Resumo dos principais estudos na área de zeólitas mesoporosas.....	55
Tabela 7. Reagentes utilizados no procedimento experimental. ....	60
Tabela 8. Especificações das zeólitas utilizadas.....	64
Tabela 9. Processos utilizados para a síntese das zeólitas hierárquicas. ....	64
Tabela 10. Sintetização dos processos realizados experimentalmente nas Zeólitas Y para criação da mesoporosidade. ....	70
Tabela 11. Técnicas aplicadas para caracterização das zeólitas, indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados.....	74
Tabela 12. Composição química por FRX na forma de óxidos das zeólitas. ....	79
Tabela 13. Razão molar entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presente nas zeólitas.....	79
Tabela 14. Análise de área específica superficial para as zeólitas aplicadas neste estudo.....	85
Tabela 15. Principais picos de vibrações presentes nas zeólitas processadas (BROYER <i>et al.</i> (2002); SOUZA <i>et al.</i> 2005; HUO <i>et al.</i> 2013) e no líquido iônico (SACHSE <i>et al.</i> 2015)..	103
Tabela 16. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV.....	120
Tabela 17. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV-100. ....	121
Tabela 18. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV-720. ....	122
Tabela 19. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita sintetizada ER-ZeoY.....	123
Tabela 20. Áreas específicas e diâmetros dos poros para as zeólitas submetidas ao tratamento por moldagem supramolecular. ....	124
Tabela 21. Composição química por FRX na forma de óxidos da zeólita clinoptilolita.....	127
Tabela 22. Razão molar entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e relação de Si/Al presente na zeólita. ....	127
Tabela 23. Análise de área específica superficial para a zeólita aplicada neste estudo. ....	131

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEL – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo AEL

AET – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo AIPO-8

AFI – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo AFI

ANOVA – Análise de Variância

BEA – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo Beta

BET – Técnica de caracterização de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Diâmetro médio dos poros pelo método Barret-Joyner-Halenda

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás

CENTEC – Centro Tecnológico

CLO – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo cloverita

DeAl – Desaluminação

DeSi – Dessilicação

DRX – Difração de raios-X

EDXRF – Espectrômetro de Fluorescência de raios X por energia dispersiva

FAU – Faujasita (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo X e Y).

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

H-FAU – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo faujasita protonada

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

IZA – International Zeolite Association (Associação Internacional de zeólitas).

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LabMAC – Laboratório de Materiais e Computação Científica

LC – Laboratório de Combustíveis Sólidos

LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LI – Líquido Iônico

LRC – Laboratório de Reatividade e Catálise

LTA – Linde Type A (representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar a zeólita do tipo A).

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV/FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo

MFI – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo ZSM-5

MS – Moldagem Supramolecular

MTW – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo MTW

SAR – Razão Sílica/Alumina

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNISUL – Universidade do Sul de Santa Catarina

USC – Unidades Secundárias de Construção

UV-VIS – Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

VFI – Representação de 3 letras três letras atribuído pela IUPAC para representar as zeólitas do tipo VPI-5

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>24</b>
1.1	OBJETIVOS.....	26
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>26</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>27</b>
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
2.1	ASPECTOS GERAIS QUE ENVOLVEM OS MATERIAIS ZEOLÍTICOS .....	29
<b>2.1.1</b>	<b>Breve histórico sobre as zeólitas, principais definições e características</b> .....	<b>29</b>
2.1.1.1	Tamanho de poros dos materiais zeolíticos.....	32
2.1.1.2	Algumas propriedades conferidas às zeólitas.....	33
2.1.1.3	Síntese de zeólitas .....	34
<b>2.1.2</b>	<b>Classificação das zeólitas</b> .....	<b>35</b>
2.1.2.1	Zeólitas naturais .....	35
2.1.2.1.1	<i>Clinoptilolita: propriedades e aplicações</i> .....	37
2.1.2.2	Zeólitas sintéticas .....	38
<b>2.1.3</b>	<b>Zeólita Y</b> .....	<b>39</b>
2.1.3.1	Aplicações .....	41
2.2	MATERIAIS ZEOLÍTICOS .....	42
<b>2.2.1</b>	<b>Principais características</b> .....	<b>42</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Família M41S</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Estratégia de síntese destrutiva</b> .....	<b>44</b>
2.2.3.1	Dessilicação.....	45
2.2.3.2	Desaluminação .....	46
<b>2.2.4</b>	<b>Zeólitas mesoporosas</b> .....	<b>48</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Métodos de preparo de zeólita mesoporosa</b> .....	<b>49</b>
2.2.5.1	Moldagem supramolecular .....	49
2.2.5.2	Direcionadores de estruturas e <i>templates</i> .....	50
2.2.5.3	Líquidos iônicos .....	51
<b>2.2.6</b>	<b>Aplicações de zeólitas mesoporosas</b> .....	<b>54</b>
2.3	TRABALHOS MOTIVADORES.....	55
2.4	PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	56
<b>2.4.1</b>	<b>Adsorventes</b> .....	<b>57</b>

2.5	CORANTES.....	57
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>60</b>
3.1	MATERIAL ZEOLÍTICO E REAGENTES.....	60
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	61
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese de zeólitas Y .....</b>	<b>62</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Procedimentos para obtenção e aumento da mesoporosidade de zeólitas Y .....</b>	<b>64</b>
3.2.2.1	Processo de obtenção e aplicação do líquido iônico .....	65
3.2.2.1.1	<i>Síntese do líquido iônico .....</i>	65
3.2.2.1.2	<i>Aplicação do líquido iônico (LI) para obtenção de zeólitas hierárquicas.....</i>	66
3.2.2.2	Processo de dessilicação (DeSi).....	67
3.2.2.3	Processo de desaluminação (DeAl).....	68
3.2.2.4	Síntese via Moldagem Supramolecular (MS) .....	69
<b>3.2.3</b>	<b>Nomenclatura para as zeólitas .....</b>	<b>70</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	70
<b>3.3.1</b>	<b>Difração de raios X (DRX) .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).....</b>	<b>71</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>72</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG).....</b>	<b>72</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</b>	<b>72</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>73</b>
<b>3.3.7</b>	<b>Área superficial, diâmetro médio de poro e volume dos poros - Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET).....</b>	<b>73</b>
<b>3.3.8</b>	<b>Espectrofotometria ultravioleta-visível .....</b>	<b>74</b>
<b>3.3.9</b>	<b>Resumo das técnicas de caracterização utilizadas.....</b>	<b>74</b>
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	75
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
4.1	CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS ZEÓLITAS COMERCIAIS E SINTETIZADA.....	78
4.1.1	Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	78
4.1.2	Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX) .....	79
4.1.3	Análise dos espectros de infravermelho (FTIR) .....	81
4.1.4	Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varedura (MEV) .....	83
4.1.5	Análise de área específica (BET).....	85
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO OBTIDO.....	86

4.2.1	<b>Análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .</b>	<b>86</b>
4.3	<b>CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS ZEÓLITAS PROCESSADAS PARA CRIAÇÃO DE MESOPOROSIDADE .....</b>	<b>87</b>
4.3.1	<b>Difratogramas (DRX) das zeólitas com e sem tratamento .....</b>	<b>87</b>
4.3.2	<b>Espectros de FTIR das zeólitas com e sem tratamento.....</b>	<b>94</b>
4.3.3	<b>Morfologia (MEV) das zeólitas com e sem tratamento.....</b>	<b>103</b>
4.3.4	<b>Morfologia (MET) das zeólitas com e sem tratamento .....</b>	<b>113</b>
4.3.5	<b>Área superficial BET das zeólitas com e sem tratamento .....</b>	<b>120</b>
4.3.6	<b>Distribuição do tamanho de poros (método BJH).....</b>	<b>125</b>
4.4	<b>CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NA ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA .....</b>	<b>126</b>
4.4.1	<b>Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX).....</b>	<b>126</b>
4.4.2	<b>Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>128</b>
4.4.3	<b>Análise dos espectros de infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>129</b>
4.4.4	<b>Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varedura (MEV) .....</b>	<b>130</b>
4.4.5	<b>Análise de área específica (BET).....</b>	<b>131</b>
4.4	<b>ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FASE LÍQUIDA .....</b>	<b>131</b>
5	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>138</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>140</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, observou-se a presença e a importância de pequenos cristais na natureza. Estes materiais, atualmente conhecidos como zeólitas ou peneiras moleculares, possuem microestrutura porosa e têm sido aplicados como adsorventes de diferentes substâncias, bem como no tratamento, limpeza e purificação de recursos naturais contaminados em diversos ambientes.

As zeólitas são aluminossilicatos que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos (BRECK, 1974). Devido a sua capacidade de adsorção, em 1932, as zeólitas foram definidas como peneiras moleculares. Conforme Flanigen (1991), elas são sólidos, capazes de adsorver moléculas de determinados tamanhos de acordo com o diâmetro de seus poros. As peneiras moleculares microporosas e mesoporosas despertam interesse da comunidade científica em função do grande número de estruturas e composições químicas apresentadas. Dentre as peneiras moleculares microporosas, as zeólitas representam o mais importante grupo de materiais aplicados em grande escala no setor industrial. São amplamente utilizadas nas indústrias química e petroquímica, principalmente como catalisadores, adsorventes, trocadores iônicos, bem como no controle ambiental (BRECK, 1974).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica os materiais porosos de acordo com o tamanho de seus poros em microporosos (menor que 2 nm), mesoporosos (de 2 a 50 nm) e macroporosos (maior que 50 nm). Além de influenciar fortemente a química de superfície dos materiais, a estrutura porosa também interfere em suas propriedades físicas, como, por exemplo, em sua densidade, estabilidade térmica e resistência mecânica (KRESG *et al.*, 1992). Sendo assim, a formação controlada desses poros é de extrema importância econômica e tecnológica.

Atualmente, são conhecidas mais de 80 espécies de zeólitas naturais, produzidas, aleatoriamente, conforme as condições ambientais, o meio e a disponibilidade de matéria-prima. Assim, a maioria das zeólitas naturais não possui uma homogeneidade de tamanhos e formas, e sua aplicação em nível industrial é limitada. Em vista disso, surgiu a necessidade de produzir materiais sintéticos com tamanhos de poros induzidos de acordo com as características e metodologias aplicadas. A possibilidade de obtenção de zeólitas sintéticas permite utilizar inúmeras metodologias e produzir zeólitas com características e propriedades diferenciadas. Mais de 150 tipos de zeólitas artificiais já foram sintetizados até hoje. Além disso, pode-se também obter zeólitas com controle hierárquico de poros, as quais podem apresentar estruturas micro e mesoporosas.

Além de seu particular sistema de microporos, as zeólitas apresentam propriedades específicas que as diferenciam de outros materiais, tais como sua acidez ou basicidade superficial e sua capacidade de troca iônica (CORMA, 2003). Adicionalmente, propriedades, como forma e estrutura dos poros, canais e cavidades, podem ser controladas durante a preparação do material (BRAGA, 2007) e tal possibilidade é notadamente reconhecida e explorada.

Em consequência da expansão das atividades industriais, da aplicação de agrotóxicos na agricultura e dos microrganismos patógenos que têm se desenvolvido quantitativa e qualitativamente, surgiu também a necessidade de se melhorar a tecnologia que envolve o universo dos cristais porosos. Desse modo, apesar de possuírem propriedades desejáveis, a presença exclusiva de microporos nas zeólitas impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos.

Nesta direção, buscando-se superar as limitações difusionais, no fim da década de 80, deu-se início à busca por materiais contendo mesoporos, que resultou na síntese de materiais mesoporosos ordenados (BECK, 1992; KRESGE, 1992; TANEV, 1994; ZHAO, 1998). Esforços, nesse sentido, envolvem a síntese de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, as quais devem combinar a facilidade de difusão da mesoporidade com propriedades intrínsecas das zeólitas. Um número significativo de procedimentos experimentais, pré ou pós-síntese, vem sendo sugerido para a obtenção de zeólitas hierarquicamente estruturadas (LIU, 2000; SCHMIDT, 2001; TAO, 2003; SAKTHIVEL, 2004; YANG, 2004; WANG, 2006; XIAO, 2006; BORGES, 2012; AHMED *et al.* 2016; KOWALSKA-KUS *et al.* 2017; HOFF *et al.* 2017; QI *et al.* 2017; SONG *et al.* 2017; TARACH *et al.* 2017).

A obtenção de mesoporos através de síntese direta ou tratamento pós-síntese da zeólita tem sido considerada. A geração de mesoporosidade por síntese direta pode ser obtida através da preparação de partículas muito pequenas em espaço confinado, conhecidas como nanocristais (SCHMIDT, 2001) ou usando *templates* (direcionadores) de mesoporos.

Um método alternativo simples para promover a mesoporosidade é retirando os átomos que constituem as zeólitas através de soluções ácidas para a remoção de átomos de alumínio (desaluminação) ou básicas, que extraem os átomos de silício da rede cristalina (dessilicação). Esses processos criam espaços vazios que se tornam os caminhos mesoporosos da zeólita (SONG *et al.* 2017).

Além disso, uma outra abordagem recente para a criação de mesoporosidade em zeólitas é a utilização de líquidos iônicos (LIs), sais constituídos de ânions inorgânicos e cátions orgânicos com ponto de fusão inferiores a 100 °C (SACHSE *et al.*, 2015).

Por fim, destaca-se a metodologia de moldagem supramolecular, desenvolvida por KLOETSTRA *et al.* (1996), também denominada *bottom-up approach*, para a obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros. Tal estratégia baseia-se na criação simultânea dos dois sistemas porosos (micro e meso), durante o processo de síntese, utilizando, ao mesmo tempo, agentes estruturantes micros e mesoporosos. Nesse caso, a ideia é sintetizar uma zeólita através de um método clássico, mas incorporando em simultâneo um *template* adicional que criará a mesoporosidade secundária desejada.

Este agente estruturante extra pode ser um composto sólido com tamanho de cristais da mesma ordem de grandeza do tamanho dos mesoporos pretendidos na zeólita final. O *template* sólido é diretamente incorporado no interior dos cristais da zeólita durante a etapa de cristalização, seguindo-se um tratamento térmico em presença de ar de forma a remover os dois *templates* responsáveis pela criação dos micros e dos mesoporos (SÁ COUTO, 2012).

É importante destacar, ainda, que as zeólitas do tipo Y pertencem à família das faujasitas. São materiais com elevada estabilidade térmica, cristalinidade, elevada acidez e porosidade, facilidade de troca iônica e excelente desempenho catalítico (BRECK, 1974; VISHWANATHAN *et al.*, 2004).

Neste contexto e visando contribuir com as questões ambientais para o tratamento de poluentes e com a ciência que envolve os materiais cristalinos micro e mesoporosos, a presente tese está pautada, principalmente, na obtenção e no melhoramento da mesoporosidade e na formação de estruturas hierárquicas de poros a partir de processos realizados em quatro tipos de zeólitas Y. Para concretizar estes objetivos e obter materiais mesoporosos otimizados, diferentes processos foram testados, a saber: utilização de líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura, ataque químico com reagentes básicos ou ácidos e síntese via moldagem supramolecular.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Esta tese tem como objetivo geral avaliar diferentes processos de obtenção e aumento da mesoporosidade de zeólitas Y, visando ao seu uso como adsorvente para a remoção de contaminantes em fase líquida.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral apresentado no item 1.1.1, este trabalho pautou-se nos seguintes objetivos específicos:

- avaliar se a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tem influência significativa no desempenho de métodos de tratamento para criação e intensificação de mesoporosidade em zeólitas do tipo Y;
- averiguar o efeito supracitado, comparando-se zeólitas do tipo Y com naturezas distintas, nomeadamente zeólitas obtidas comercialmente e uma zeólita sintetizada em laboratório;
- avaliar o desempenho de métodos de tratamento, através de direcionamento de estrutura com líquido iônico (sintetizado em laboratório), dessilicação, desaluminação e moldagem supramolecular para intensificação da mesoporosidade nas zeólitas do tipo Y avaliadas;
- conhecer as características químicas e texturais das diferentes zeólitas do tipo Y comerciais e sintetizada, antes e após os tratamentos supracitados;
- analisar as características químicas e texturais da zeólita natural clinoptilolita;
- investigar o desempenho da zeólita natural clinoptilolita e das diferentes zeólitas do tipo Y na adsorção de corante, antes e após os tratamentos para intensificação de mesoporosidade.

### 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para uma melhor compreensão e também para facilitar o acompanhamento dos trabalhos realizados, o documento da tese foi dividido em capítulos.

O primeiro capítulo foi dedicado à introdução e aos objetivos.

O segundo capítulo apresentará uma revisão bibliográfica, relacionada ao conceito de zeólitas em geral, bem como das zeólitas do tipo Y, dos processos de síntese e modificações estruturais de zeólitas Y e suas aplicações, enfatizando, especialmente, os trabalhos mais importantes publicados recentemente no âmbito dessa área.

O terceiro capítulo mostrará os materiais e reagentes utilizados na realização do trabalho, assim como a metodologia experimental adotada para a preparação dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas. Inclui-se também, neste capítulo, a descrição da metodologia para a realização do estudo de adsorção.

No capítulo quatro, serão relatados os processos para a criação de mesoporosidade em zeólitas Y, entre eles, tratamentos químicos, como dessilicação e desaluminação, síntese com líquido iônico e síntese via moldagem supramolecular. Após essa etapa, serão descritos alguns tópicos que contemplam as principais técnicas de caracterização realizadas.

No capítulo cinco, serão apresentados os resultados da parte experimental e caracterizações obtidas e a discussão dos mesmos baseados nas informações disponíveis na literatura.

O sexto capítulo apontará as conclusões desta pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

E, finalmente, no último capítulo, apresentar-se-ão as referências bibliográficas utilizadas para embasamento teórico e metodológico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ASPECTOS GERAIS QUE ENVOLVEM OS MATERIAIS ZEOLÍTICOS

Neste capítulo, serão apresentadas as principais informações encontradas na literatura sobre zeólitas e, especificamente no caso da zeólita do tipo Y, trata de sua estrutura, composição, características e aplicação.

#### 2.1.1 Breve histórico sobre as zeólitas, principais definições e características

A história das zeólitas começou com a descoberta pelo mineralogista sueco Axel Crönstedt, em 1756, de um mineral denominado de estilbita. A partir de então, as zeólitas foram reconhecidas como um novo grupo de minerais. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar-se que, sob aquecimento, o material parecia ebulir e ferver com elevada liberação de vapor de água. O termo zeólita é formado pela associação de palavras (*zein+lithos*), que significa “pedra que ferve” (GIANETTO, 2000).

Em 1925, Weigel e Steinhoff foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. A partir dessa observação, o termo peneira molecular foi introduzido por McBain, em 1932, para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em uma escala molecular (GUINNET *et al.*, 2004; LUZ, 1995).

Em 1862, foi registrada a primeira síntese hidrotérmica de uma zeólita, a livinita, por St. Clair Devile.

Durante os anos de 1950 e 1960, várias zeólitas com maiores teores de silício foram sintetizadas e comercializadas. Em 1980, já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais e, em 1990, já se conheciam 10.000 patentes relacionadas.

Todavia duzentos anos de trabalhos científicos foram necessários, desde a descoberta das zeólitas, para que potenciais aplicações tecnológicas fossem identificadas para esses materiais.

No momento atual, são conhecidas cerca de 800 diferentes zeólitas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, geralmente referenciando ao nome do mineral de origem. Esses códigos estão listados no livro *Atlas of Zeolites Framework Types*, publicado pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2019).

A Tabela 1 apresenta a cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas.

Tabela 1. Cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas.

<b>Ano</b>	<b>Etapas</b>
1756	Descoberta da estilbita
1925	Descoberta que a zeólita chabazita adsorvia moléculas menos volumosas e rejeitava as mais volumosas
1932	McBain denominou o fenômeno de “peneiramento molecular”
1948	Milton e Breck descobriram algumas zeólitas que se tornaram comercialmente importantes, tais como as zeólitas A, X e Y
1962	Introdução da zeólita X no craqueamento catalítico
1974	Aplicação da zeólita A na fabricação de detergentes, em substituição aos poluentes polifosfatos
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41
1994 -atual	Síntese de zeólitas nanocristalinas e modificações de zeólitas

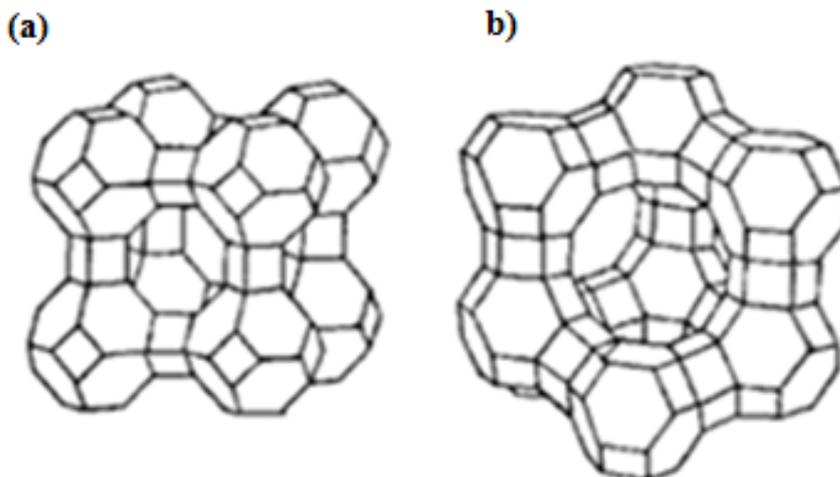
Fonte: adaptada de GUISET e RIBEIRO (2004).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  ( $TO_4$ ) ligados entre si por átomos de oxigênio (O). No entanto, pelo fato de o alumínio ser trivalente, durante a reação, uma carga negativa é formada, a qual é balanceada por cátions de compensação, os quais podem ser os íons Na, Ca e K. A fórmula estrutural, expressa pela célula unitária cristalográfica, é apresentada na Equação 1:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot wH_2O \quad (1)$$

onde  $M$  é o cátion trocável de valência,  $n$ ,  $x$  e  $y$  representam o número de tetraedros de Si e Al e  $w$  são as proporções de água na reação. Os átomos de Si e Al ocupam o centro da célula e os átomos de O ocupam os vértices (BOSCO *et al.*, 2004; COELHO, 2012; FALCÃO *et al.*, 2005), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Exemplos de zeólitas: (a) zeólita A (LTA) e (b) zeólita Y (FAU).



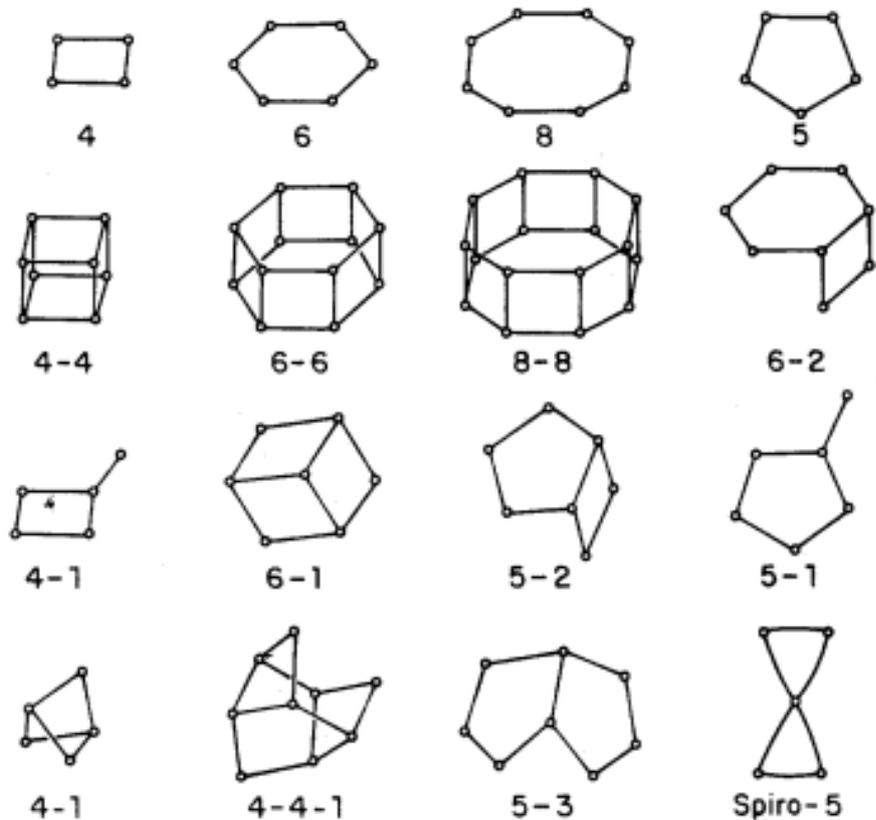
Fonte: BOSCO (2004).

Os tetraedros se ligam formando as Unidades Secundárias de Construção (USC), nas quais se encontram os cátions de compensação e moléculas de água. Os mesmos possuem grande liberdade de movimento (troca iônica e desidratação), contendo canais e cavidades regulares e uniformes com dimensão de alguns ângströms, que caracterizam as zeólitas, como mostra a Figura 2 (LUZ, 1995; BRAGA *et al.*, 2007). Diferentes formas de encadeamento dos átomos de tetraedros  $TO_4$  (de  $AlO_4$  ou  $SiO_4$ ) se agrupam formando unidades mais complexas (poliedros).

É habitual se referir às zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede atômica ou como razão molar dos óxidos,  $SiO_2/Al_2O_3$ , conhecida como SAR (do inglês, *Silica/Alumina Ratio*).

Quanto à proporção Si/Al na estrutura, é usual utilizar-se dos termos baixa, intermediária ou alta sílica. As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, existindo, contudo, em algumas ocorrências minerais, as de sílica intermediária. Por outro lado, as zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor razão Si/Al (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 2. Unidades Secundárias de Construção encontradas em algumas zeólitas.



Fonte: LUZ (1995).

### 2.1.1.1 Tamanho de poros dos materiais zeolíticos

O tamanho do poro é definido pela abertura bidimensional da zeólita e é determinado pelo número de átomos tetraédricos ligados em sequência (BRAGA, 2007). Os poros das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho em pequenos, médios, grandes ou supergrandes. Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado na sua estrutura, por exemplo, a zeólita A (LTA) (LUNA, 2001).

A Tabela 2 apresenta as características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do poro	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade
Pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3
Médio	5,3 × 5,63	ZSM-5	MFI	3
	9 × 6,3	AIPO-11	AEL	1
	5,5 × 6,2	ZSM-12	MTW	1
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1
	7,4	zeólita X,Y	FAU	3
	6 × 7	Zeólita β	BEA	3
Supergrande	7,9 × 8,7	AIPO-8	AET	1
	12,1	VPI-5	VFI	1
	13,2 × 4,0	cloverita	CLO	3
Mesoporo	15-100	MCM-41	-	1

Fonte: LUNA (2001).

### 2.1.1.2 Algumas propriedades conferidas às zeólitas

A estrutura das zeólitas confere propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como:

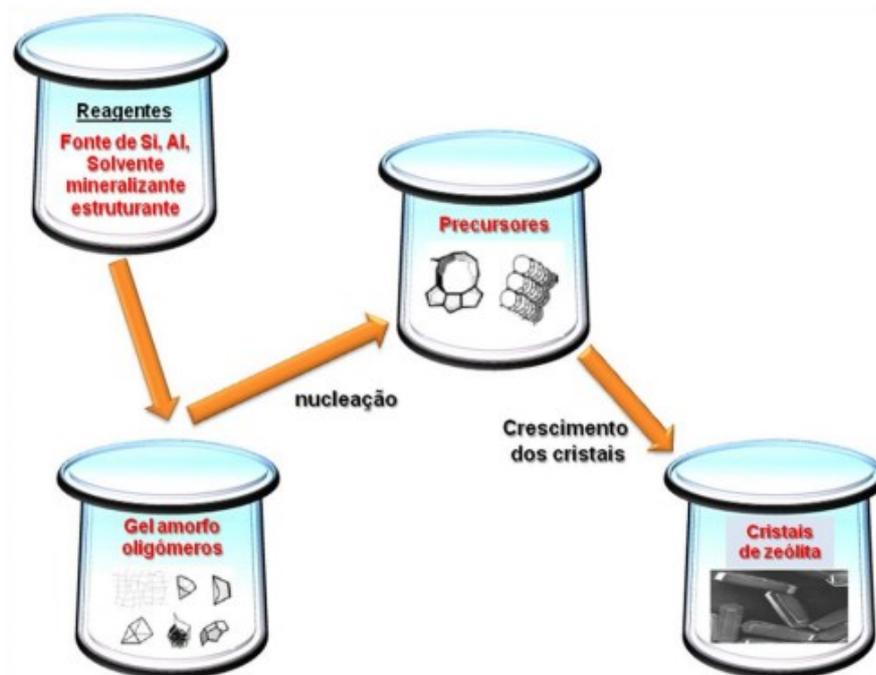
- ✓ alta área superficial;
- ✓ alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- ✓ potencial para o desenvolvimento de acidez, no qual os grupos hidroxila são responsáveis pela acidez de Brønsted das zeólitas e o orbital vazio do átomo de alumínio é o responsável pela acidez de Lewis;
- ✓ complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição;
- ✓ adsorção seletiva, na qual moléculas lineares podem ser adsorvidas, enquanto moléculas ramificadas não penetram nos poros;
- ✓ propriedades catalíticas, relacionadas, principalmente, com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica;
- ✓ troca iônica, característica que depende do número de átomos de alumínio presente na estrutura que a torna um importante adsorvente (BRECK, 1984; LUZ, 1995).

### 2.1.1.3 Síntese de zeólitas

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções saturadas de composição estabelecida, sob controle de temperatura compreendida entre 25 °C e 300 °C. Além disso, sua natureza é especialmente influenciada por fatores cinéticos. Determinadas sínteses exigem agitação lenta; outras, vigorosa, e a conclusão da síntese pode ocorrer em horas, dias, semanas ou mesmo meses, sob temperatura e pressão variadas (CAMBLOR, 1996; TUEL, 2000).

O mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: (I) o período de indução, (II) a nucleação e (III) o crescimento dos cristais (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). As etapas de cristalização das zeólitas são ilustradas na Figura 3.

Figura 3. Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: Adaptada de CUNDY e COX (2005).

Existe um número grande de variáveis que podem influenciar a síntese de uma zeólita, as quais podem incluir desde a natureza de um reagente ao tipo de reator utilizado. Os principais fatores são (GIANETTO, 1990):

- a) natureza dos reagentes:
  - pH;
  - natureza química dos cátions de compensação;

- fonte de Si e Al;
- aditivos (*templates* ou direcionadores);
- b) composição da mistura reacional;
- c) modo de preparação da mistura reacional;
- d) envelhecimento;
- e) tipo e natureza (tipo) do reator;
- f) nucleação (sementes);
- g) temperatura de cristalização;
- h) pressão;
- i) agitação;
- j) tempo de reação.

### 2.1.2 Classificação das zeólitas

As zeólitas podem ser classificadas como naturais ou sintéticas.

#### 2.1.2.1 Zeólitas naturais

Ocorrência em rochas ígneas e sedimentares, depósitos minerais e vulcânicos. São formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades, tal como nas ocorrências hidrotermais ou pela alteração de vidros vulcânicos (MELO, 2010).

Das 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, apenas algumas são amplamente utilizadas. Dentre essas, podem-se destacar mordenita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita. As zeólitas naturais apresentam, em sua grande maioria, impurezas indesejáveis, e a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro (LOIOLA, 2006). Sendo assim, de acordo com as necessidades, as indústrias têm investido na produção de zeólitas sintéticas.

A Tabela 3 apresenta essas características de algumas zeólitas naturais.

Tabela 3. Principais características de zeólitas naturais.

Zeólitas	Fórmula	Volume vazio (%)	Dimensão dos canais (Å)	Estabilidade Térmica	CTC* (meq·g <sup>-1</sup> )
Analcima	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )·122 H <sub>2</sub> O	18	2,6	Alta	4,54
Chabazita	(Na <sub>2</sub> ,Ca) <sub>6</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> )·40H <sub>2</sub> O	47	3,7 × 4,2	Alta	3,81
<b>Clinoptilolita</b>	<b>(Na<sub>4</sub>K<sub>4</sub>)(Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>)·24H<sub>2</sub>O</b>	<b>39</b>	<b>3,9 × 5,4</b>	<b>Alta</b>	<b>2,54</b>
Erionita	(Na,Ca <sub>5</sub> ,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> )·27H <sub>2</sub> O	35	3,6 × 5,2	Alta	3,12
Faujasita	Na <sub>58</sub> 9Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> )·27H <sub>2</sub> O	47	7,4	Baixa	3,39
Ferrierita	(Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> ) <sub>72</sub> )·18H <sub>2</sub> O	39	4,3 × 5,5 3,4 × 4,8	Baixa	2,33
Heulandita	Ca <sub>3</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> )·24H <sub>2</sub> O	28	4,0 × 5,5 4,4 × 7,2 4,1 × 4,7	Alta	2,91
Laumontita	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> )·16H <sub>2</sub> O	31	4,6 × 6,3	Baixa	4,25
Modernita	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> )·24H <sub>2</sub> O	47	2,9 × 5,7 6,7 × 7,0	Alta	2,29
Phillipsita	(Na,K) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> )·20H <sub>2</sub> O	50	4,2 × 4,4 2,8 × 4,8 3,3	Alta	3,87
Estibita	(CaO) <sub>0,82</sub> (N <sub>2</sub> O) <sub>0,19</sub> (K <sub>2</sub> O) <sub>0,15</sub> (MgO) <sub>0,56</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,30</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,11</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1,85</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4,7</sub>	-	-	-	2,5

CTC\* - capacidade de troca catiônica (meq·g<sup>-1</sup>).

Fonte: adaptada de BERNARDI (2008).

Dentre as zeólitas naturais citadas, a clinoptilolita é, provavelmente, a mais abundante e também uma das zeólitas naturais mais comuns, sendo encontrada, principalmente, em rochas sedimentares de origem vulcânica. Essas rochas contêm, em média, entre 60 e 90% de zeólita, e o percentual restante normalmente é composto por feldspatos, argila, vidro e quartzo (ARMBRUSTER, 2001; BRECK, 1984).

Neste estudo, a microestrutura da clinoptilolita será utilizada para efeito de comparação com as zeólitas Y tratadas para obtenção de uma zeólita com poros direcionados e

com propriedades adsorptivas especiais. Neste sentido, serão descritos, a seguir, detalhes sobre as propriedades da clinoptilolita.

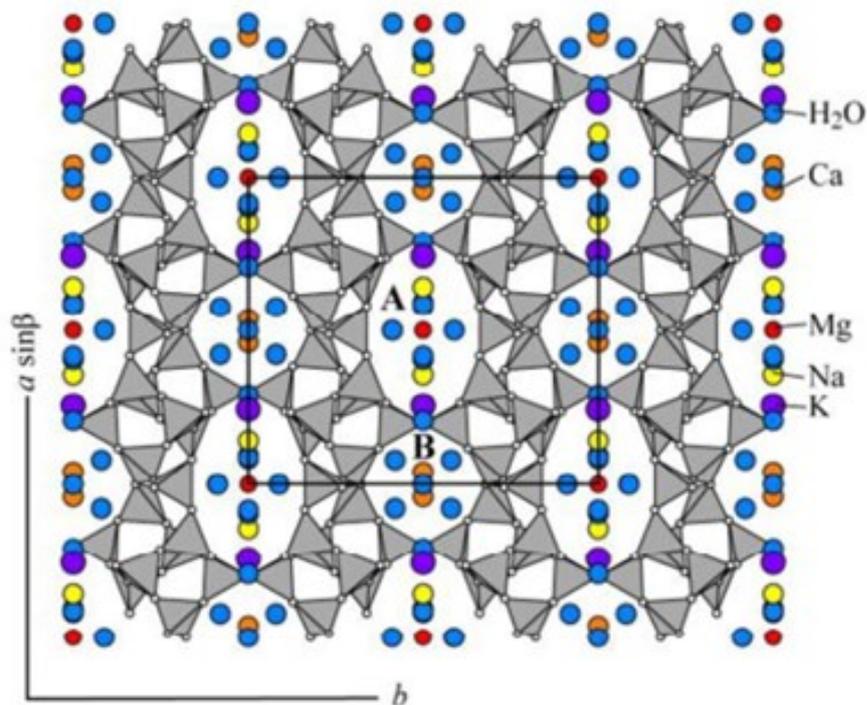
#### 2.1.2.1.1 *Clinoptilolita: propriedades e aplicações*

A zeólita clinoptilolita é utilizada em diversas aplicações, como peneira molecular, aditivo alimentar em rações animais, produtos de higiene animal, fertilizantes, absorvedor de gases e odores e materiais de construção. A diversidade de aplicações dessa zeólita se deve, principalmente, à alta porosidade, alta resistência em temperaturas extremas e estrutura quimicamente neutra.

Ainda, pode-se considerar que o alto nível de absorção, a capacidade de troca iônica, a capacidade catalítica e a atividade de desidratação tornam a clinoptilolita facilmente utilizável em diversos processos (ARMBRUSTER, 2001; POLAT *et al.*, 2004).

A fórmula simplificada que representa a célula unitária da zeólita clinoptilolita é dada por  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Esta zeólita possui um volume de vazios de aproximadamente 34%, determinado através do teor de água, e o tamanho dos seus poros é estimado na faixa de 3,9 a 5,4 Å. A estrutura tetraédrica da zeólita clinoptilolita, representada na Figura 4, é composta por séries de mesma topologia e estrutura da zeólita heulandita, diferindo desta outra apenas pela relação Si/Al que, na clinoptilolita, é maior ou igual a quatro (ARMBRUSTER, 2001; MUMPTON, 1999).

Figura 4. Estrutura cristalina da zeólita clinoptilolita.



Fonte: ARMBRUSTER (2001).

Conforme observado na Figura 4, o cristal de clinoptilolita contém três conjuntos de canais de interseção localizados no plano cristalográfico (0 1 0). Os canais A e B são paralelos ao eixo c, sendo que os canais A são formados por anéis de dez membros fortemente comprimidos (abertura de  $3,0 \times 7,6 \text{ \AA}$ ) e os canais B são formados por anéis de oito membros (abertura de  $3,3 \times 4,6 \text{ \AA}$ ) (HUNER, 2017).

#### 2.1.2.2 Zeólitas sintéticas

São sintetizadas a partir de composições e condições de temperatura e pressão pré-determinadas, possibilitando o controle dos parâmetros de síntese e permitindo a obtenção de um material uniforme (MELO, 2010). As zeólitas sintéticas apresentam capacidade de troca catiônica, bem como dimensões de canais e cavidades pré-estabelecidas. As inúmeras formas de combinação de espécies químicas na composição das zeólitas levaram à busca de novas estruturas em laboratório, surgindo, assim, as zeólitas A, X, Y, ZSM-5, mordenita e suas respectivas formas modificadas (LUZ, 1995).

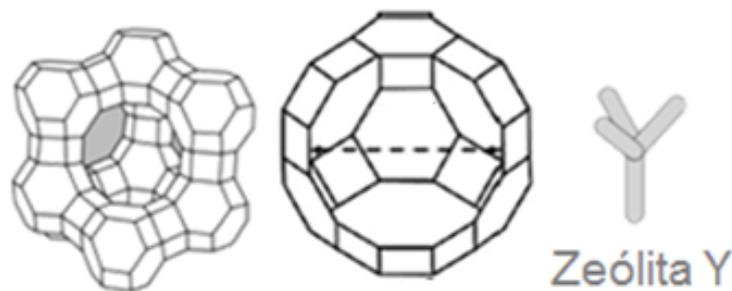
No decorrer desta pesquisa, serão abordados os experimentos realizados, utilizando diferentes zeólitas Y de diferentes composições. Desse modo, no tópico a seguir, serão apresentados mais detalhes sobre as características da zeólita Y.

### 2.1.3 Zeólita Y

Durante os anos de 1950 e 1960, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y. Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado de destilados do petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Os novos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas, também, ocasionaram um aumento significativo no rendimento da gasolina. Assim, dentre as milhares zeólitas conhecidas e catalogadas, aquelas com estrutura do tipo faujasita (FAU), como a zeólita Y (Figura 5), são de grande interesse devido à sua relevância para os processos industriais (BORGES, 2011).

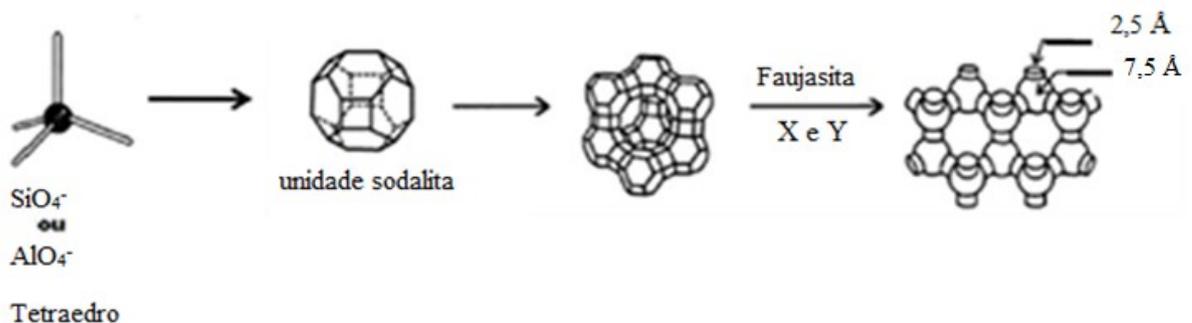
A zeólita sintética do tipo Y tem, em sua estrutura, a unidade fundamental sodalita (caixa sodalita ou caixa beta), que é um octaedro constituído de unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4^-$  ligadas entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando, assim, uma estrutura microporosa (Figura 6). São formados, então, 24 tetraedros para dar origem à caixa sodalita, que está interligada por meio de prismas hexagonais (C6-C6). Estes, por sua vez, estão conectados por íons oxigênio, dando origem a vários tipos de cavidades (BORGES, 2011).

Figura 5. Representação da zeólita Y.



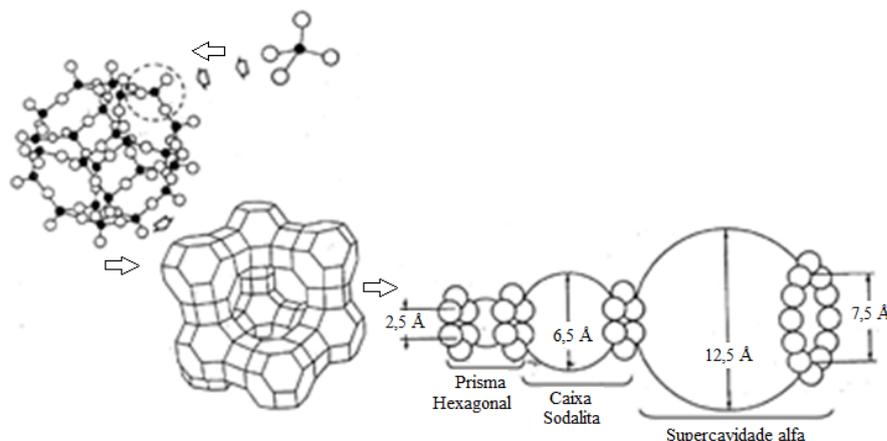
Fonte: adaptada de KIM e YOON (2014).

Figura 6. Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros da zeólitas X e Y.



Fonte: adaptada de BORGES (2011).

Figura 7. Formação da zeólita Y a partir de tetraedros do tipo  $AlO_4^-$  e  $SiO_4^-$  e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades ligadas por anéis de 6 e 12 oxigênios.



Fonte: adaptada de BORGES (2011).

A união das unidades C6-C6 com quatro das faces hexagonais das caixas sodalitas forma uma grande cavidade, a supercavidade alfa, com um diâmetro interno de 12,5 Å. A combinação das supercavidades alfa entre si e com as caixas sodalitas origina a estrutura final de zeólita, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união das supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por meio de poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio (poros largos) de abertura livre igual a 7,5 Å, e um sistema de canais formados pela conexão alternada de caixas sodalitas e supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por aberturas formadas por seis átomos de diâmetro igual a 2,5 Å (Figura 7).

A razão molar Si/Al, normalmente utilizada para a síntese da zeólita do tipo faujasita, está compreendida entre 2,5 e 3. Conforme Pires (2001), após a realização de tratamentos adicionais, as zeólitas com razões superiores a 3 podem ser comercializadas. Há uma maior eletronegatividade do átomo de silício em relação ao átomo de alumínio. Assim, o oxigênio ligado ao alumínio favorece o aumento das cargas negativas, bem como as interações com as hidroxilas. Este processo diminui a acidez, ou seja, quanto mais alumínio na rede maior será o potencial hidrogeniônico. Para aplicação em processos catalíticos é dada preferência para as zeólitas que possuem caráter ácido.

O número de sítios ácidos de Brønsted é inversamente proporcional à relação Si/Al da estrutura cristalina, enquanto que a estabilidade térmica é proporcional a essa razão (COELHO, 2012). Conforme destacado por Müller (2013), há relação entre a quantidade de sítios ácidos de zeólitas protônicas e a força ácida exercida por esses centros.

Em zeólitas com razões Si/Al crescentes, como a zeólita protonada faujasita (H-FAU), pode ocorrer um aumento da carga parcial de hidrogênio dos grupos hidroxila influenciado pela diminuição de sítios ácidos de Brønsted. O fato de haver menores proporções de alumínio na estrutura leva a uma maior transferência de densidade eletrônica negativa durante a transferência dos átomos de oxigênio para os átomos de silício, bem como dos átomos de hidrogênio para os átomos de oxigênio. Quando ocorre a transferência de densidade eletrônica, há uma ampliação do caráter iônico, conforme citado por Müller (2013). Este processo leva a uma intensificação da força deste sítio, possibilitando a realização de processos de desaluminação após a síntese. A desaluminação é realizada através da calcinação em vapor de água, na qual os átomos de alumínio deixam a rede e são substituídos por átomos de silício, provocando um aumento na razão entre Si/Al. A desaluminação nas zeólitas do tipo Y recebe as denominações de “ultraestabilizadas” ou ainda “ultraestáveis” (USY), conforme descrito por Coelho (2012). Metodologicamente, a desaluminação, realizada após a síntese, compreende a calcinação da zeólita Y em vapor de água a 790 °C por 5 h. Este processo quebra as ligações alumínio e oxigênio, e os átomos de alumínio deixam a estrutura zeolítica. Segundo Lovón (2009), a ausência do alumínio forma vazios no material, caracterizados como mesoporos, no entanto a estrutura cristalina microporosa pode ser preservada com a inserção de Si(OH)<sub>4</sub>.

#### 2.1.3.1 Aplicações

A zeólita Y, em sua forma ácida, é o principal componente de catalisadores utilizados em craqueamento de petróleo. Em vista disso, vários pesquisadores, em todo o mundo, têm conduzido seus estudos no sentido de melhorar as propriedades dessas zeólitas. Atualmente, sabe-se que a introdução de íons de terras-raras em zeólitas promove um aumento significativo na atividade catalítica, bem como o aumento da estabilidade térmica e hidrotérmica.

O sucesso da aplicação de zeólitas Y em catálise está intimamente relacionado com o controle dos inúmeros fatores que podem afetar a sua estabilidade. Uma vez que as reações de craqueamento, bem como a possível regeneração do catalisador após a desativação ocasionada pela deposição de coque, são realizadas a altas temperaturas, a estabilidade térmica é uma propriedade muito importante para esses catalisadores. Tal estabilidade depende de vários fatores, como o grau de troca catiônica, do tipo e valência dos cátions utilizados e, também, da sua distribuição pelos sítios zeolíticos. Sabe-se, entretanto, que a inserção de cátions multivalentes e/ou hidrogênio aumenta a estabilidade térmica de zeólitas (MONTEIRO, 1999).

Oviedo (2010), Müller (2013) e Santos (1997) descreveram os diversos processos industriais em que as zeólitas Y vêm sendo aplicadas, principalmente, na área de adsorção, catálise e troca iônica.

As aplicações da zeólita Y estão relacionadas com o tamanho dos poros. O pequeno diâmetro de poros dessa zeólita limita certas aplicações e, portanto, é de suma importância desenvolver materiais com diâmetros na região de mesoporos.

## 2.2 MATERIAIS ZEOLÍTICOS

Nos tópicos a seguir, serão discutidas as principais características dos materiais mesoporosos e as formas de obtenção da mesoporosidade.

### 2.2.1 Principais características

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os sólidos porosos podem ser agrupados em função do diâmetro de seus poros, ou seja, os materiais microporosos possuem diâmetro abaixo de 2 nm, nos mesoporosos, o diâmetro está compreendido entre 2 e 50 nm e os macroporosos possuem diâmetro acima de 50 nm. Os materiais mesoporosos, em particular, surgiram da necessidade de superação dos problemas difusionais comumente apresentados pelos materiais zeolíticos (XU *et al.*, 2007). O crescente interesse da comunidade científica no seu desenvolvimento deve-se ao fato destes materiais possuírem propriedades exclusivas. Baseado em Campos (2015), algumas propriedades incluem:

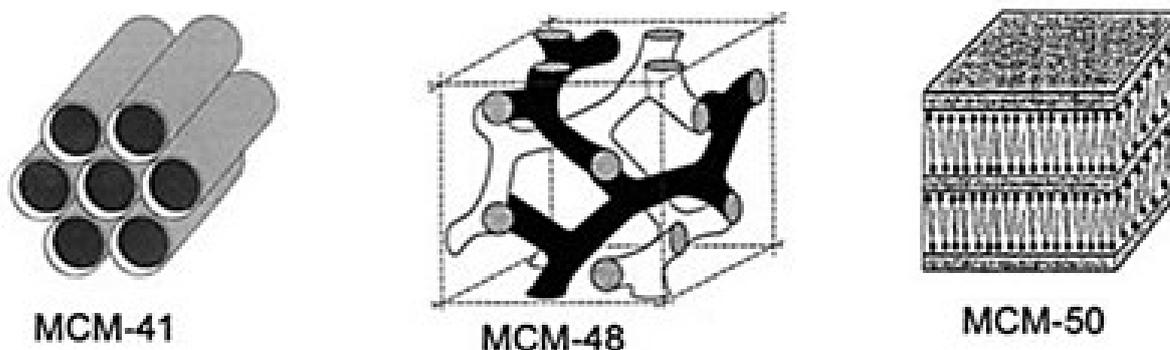
- tamanho de poros e morfologia bem definida e estreita distribuição de diâmetro de poros;
  - poros (ou canais) altamente ordenados em nível nanométrico;
  - diâmetro de poros ajustável numa faixa entre 1,3 e 30 nm;
  - diferentes estruturas, composições da parede e formato dos poros;
  - alta área superficial e alta porosidade;
- possibilidade de introdução de microporosidade na parede amorfa.

### 2.2.2 Família M41S

No ano de 1992, um grupo de pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* demonstrou a síntese de uma nova classe de materiais mesoporosos ordenados, denominados materiais da família M41S. A obtenção destes materiais à base de sílica ocorre através da associação das moléculas de surfactante em micelas, que atuam como “moldes de mesoporos”. O desenvolvimento dos materiais da família M41S foi de grande importância para a comunidade científica, uma vez que rompeu o princípio tradicional da síntese das zeólitas, baseado no emprego de uma única molécula orgânica como agente direcionador de estrutura (XU, *et al.*, 2007).

Dentre os materiais da família M41S, destacam-se as estruturas, MCM-41, a qual consiste em uma estrutura alumino/metal-silicato, formada por um arranjo mesoporoso hexagonal, com um sistema de poros unidimensionais; MCM-48, que possui um arranjo mesoporoso cúbico de canais interconectados e a MCM-50, que apresenta um arranjo lamelar constituído por uma dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica (GRECCO *et al.*, 2013). A representação esquemática dessas estruturas pode ser observada na Figura 8.

Figura 8. Representação esquemática das estruturas típicas dos materiais mesoporosos da família M41S.



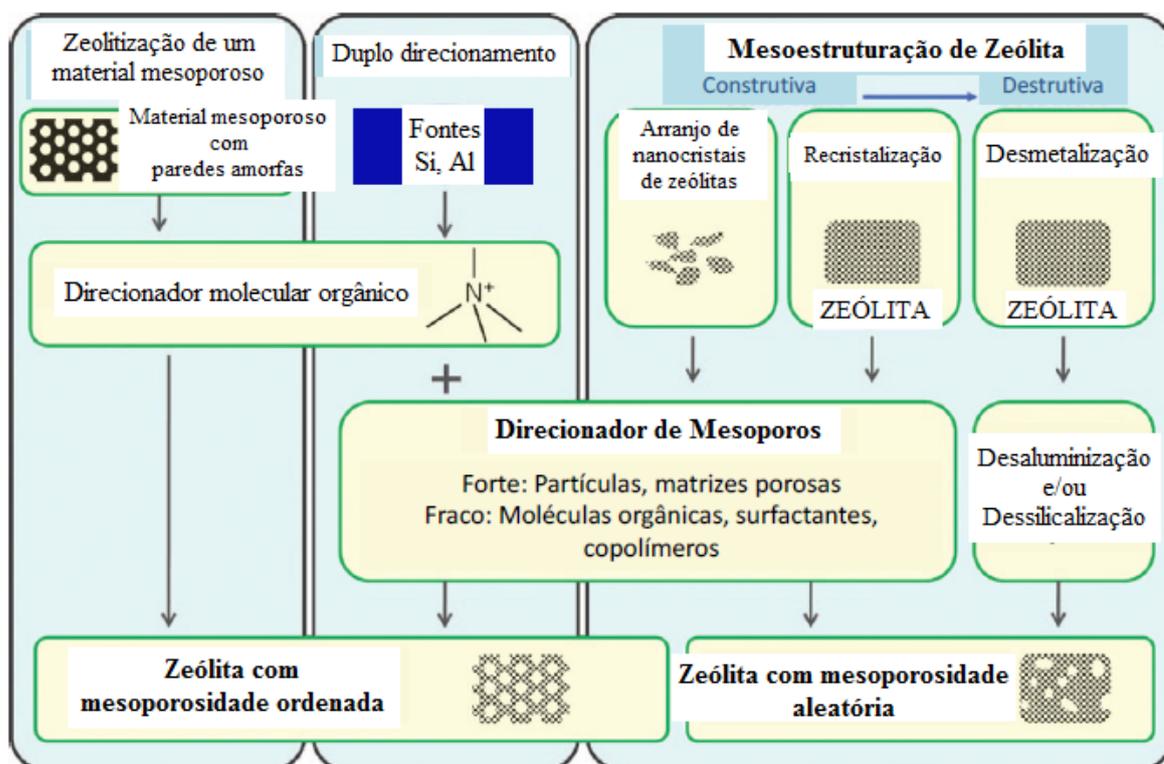
Fonte: XU *et al.* (2007).

De acordo com Cortez (2016), diferentes estratégias podem ser aplicadas para preparar materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros e que sejam classificadas como micro e mesoporosas. Dentre as preparações, destacam-se a quebra parcial da estrutura, denominada modificação “destrutiva”, e a construção estrutural do material através da síntese “construtiva”. A primeira estratégia refere-se à modificação da estrutura microporosa através da formação de mesoporos, empregando-se a técnica de pós-tratamentos destrutivos e, opcionalmente, recristalização construtiva. A segunda estratégia envolve as rotas de síntese direta ou em duas

etapas que fazem o uso de vários direcionadores ou de pequenas unidades de construção zeolítica, tais nanocristais ou sementes, formando mesoporosidade associada à microporosidade.

As várias rotas de síntese estão ilustradas na Figura 9.

Figura 9. Diversas estratégias de síntese para o preparo de materiais micromesoporosos.



Fonte: adaptada de CORTEZ (2016).

Neste trabalho, a metodologia destrutiva foi escolhida para a criação de mesoporos na estrutura da zeólita do tipo Y. Os procedimentos utilizados foram tratamentos químicos, aplicação de um modelador de estrutura (líquido iônico), bem como a técnica de síntese via moldagem supramolecular. Neste contexto, os tópicos, a seguir, enfatizam as metodologias aplicadas na síntese proposta na literatura para a zeólita Y.

### 2.2.3 Estratégia de síntese destrutiva

Os mesoporos podem ser introduzidos nos cristais das zeólitas por modificações químicas pós-síntese, promovendo a remoção seletiva de átomos estruturais da rede zeolítica. Os métodos de desmetalização mais estudados são a desaluminação e a dessilicação.

### 2.2.3.1 Dessilicação

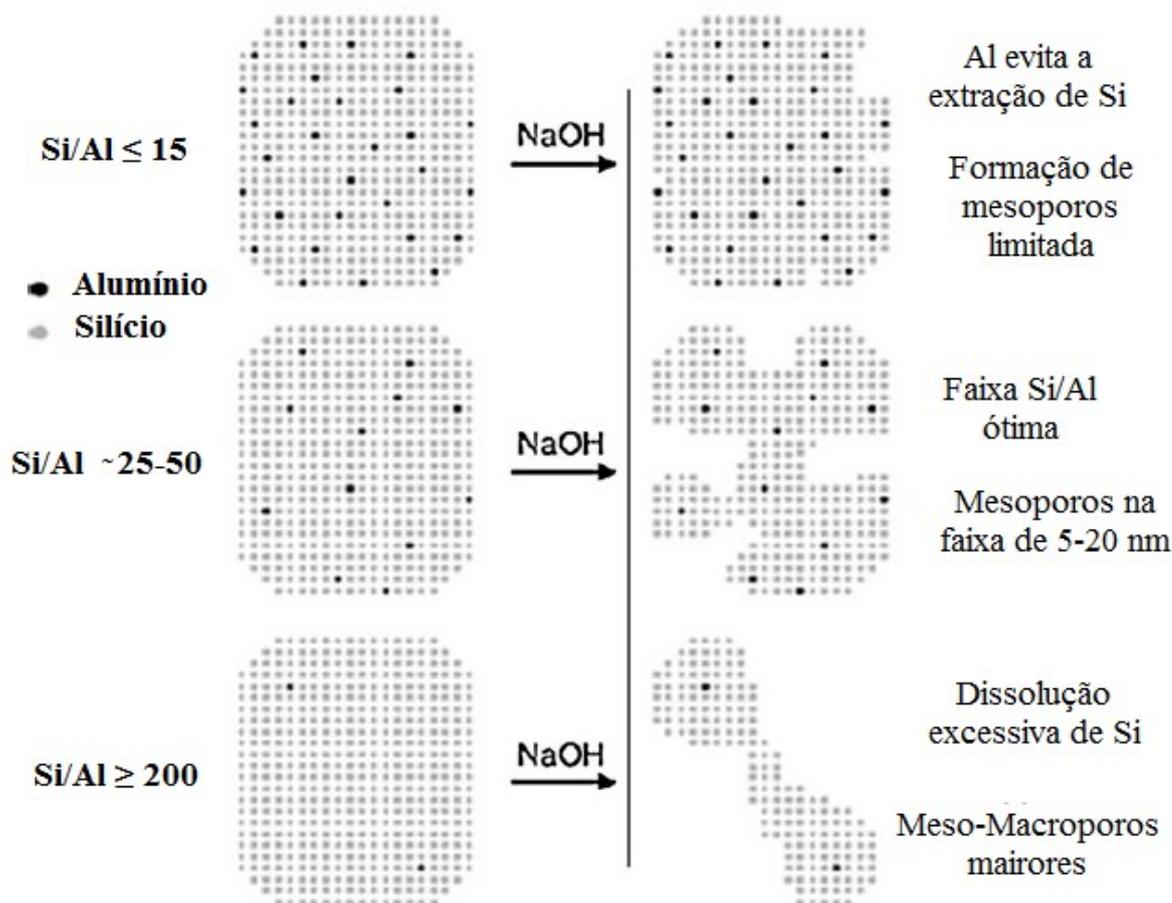
De acordo com Cortez (2016), a remoção seletiva de átomos de silício da rede estrutural zeolítica é um método bem fundamentado. Durante muito tempo, a dessilicação ficou conhecida por diminuir a razão Si/Al através da variação do pH da rede, porém somente, nos últimos anos, a técnica está sendo utilizada para gerar, dependendo do agente mineralizado, um controle de mesoporos nas zeólitas dessilicadas.

Conforme descrito por Chal *et al.*, (2011), através da extração dos átomos de silício, os quais se iniciam normalmente pelo contorno dos grãos ou em cristais defeituosos, pode haver um aumento significativo da porosidade sem destruir a integridade estrutural da zeólita.

Após o processo de dessilicação e formação dos mesoporos, ocorre um aumento da área específica do material devido à migração interna dos átomos T da rede (T: Si, Al) para as vacâncias e das espécies presentes fora da rede para a superfície externa do cristal. Pode ocorrer, ainda, a recristalização, na qual ocorre um preenchimento parcial das vacâncias geradas a partir da remoção do silício. Assim, como no processo de desaluminação, pode ocorrer a migração de espécies promovidas pela ação da água, levando à formação ordenada da estrutura cristalina (SILAGHI, 2014). Para a dessilicação, as razões de Si/Al da zeólita de partida devem estar em uma faixa ótima. A faixa de 25-50 para as razões Si/Al é comprovadamente favorável para a ZSM-5 (Figura 10). Para prevenir a remoção do silício que está ao lado do alumínio, os átomos dos dois metais devem estar próximos, assim os átomos vizinhos ao alumínio são preservados na rede zeolítica. Na presença de  $\text{OH}^-$  (resultado da carga negativa de  $\text{AlO}_4^-$ ), a hidrólise da ligação de Si-O-Al é dificultada, em comparação à quebra de Si-O-Al sem a presença de tetraedros de Al vizinhos (GROEN, 2004).

De acordo com Zhang (2015), para baixas razões Si/Al (alto teor de Al), a formação de mesoporos e a extração de Si são muito limitadas, pois a carga negativa da rede (existente tanto pelo alumínio original na posição tetraédrica da rede quanto pela realuminização na superfície externa) evita a hidrólise das ligações Si – O – Al na presença dos íons hidróxido. Conforme Pérez-Ramírez *et al.*, (2008), o processo de dessilicação utiliza normalmente bases fortes, entre elas NaOH,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , LiOH e KOH.

Figura 10. Influência da relação Si/Al no tratamento de dessilicificação da zeólita ZSM-5 com NaOH.



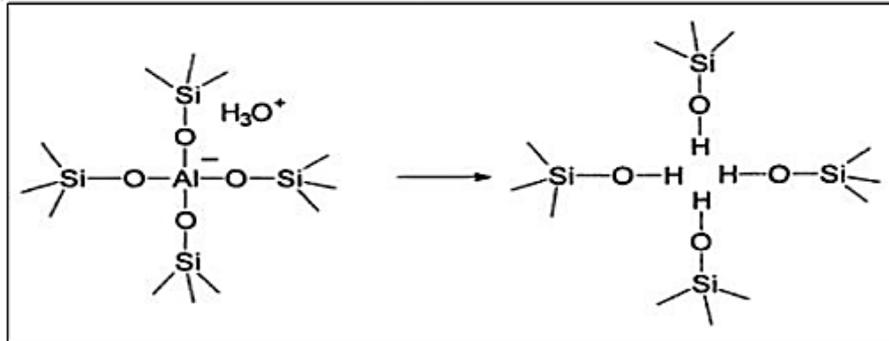
Fonte: adaptada de GROEN (2004).

### 2.2.3.2 Desaluminação

Baseado em Borges (2011), a desaluminação significa a retirada total ou parcial dos átomos de alumínio da estrutura cristalina sem alterar, demasiadamente, a cristalinidade do sólido. A técnica foi, originalmente, desenvolvida para formar compostos com altas razões Si/Al, para aumentar a disponibilidade e a força dos sítios ácidos, bem como conferir maior estabilidade às zeólitas. Não obstante, a desaluminação, atualmente, pode ser utilizada para induzir a mesoporosidade nos materiais cristalinos (WEI *et al.*, 2015; GIUDICI, 1999).

A extração dos átomos de alumínio empregando soluções ácidas está entre as técnicas de destaque. Barrer e Makki (1964) foram os primeiros a realizar este processo, no qual os pesquisadores extraíram o alumínio de uma clinoptilolita utilizando refluxo de ácido clorídrico (HCl), e os resultados indicaram que houve um aumento na razão de Si/Al. A Figura 11 mostra o processo de retirada do alumínio empregando soluções ácidas.

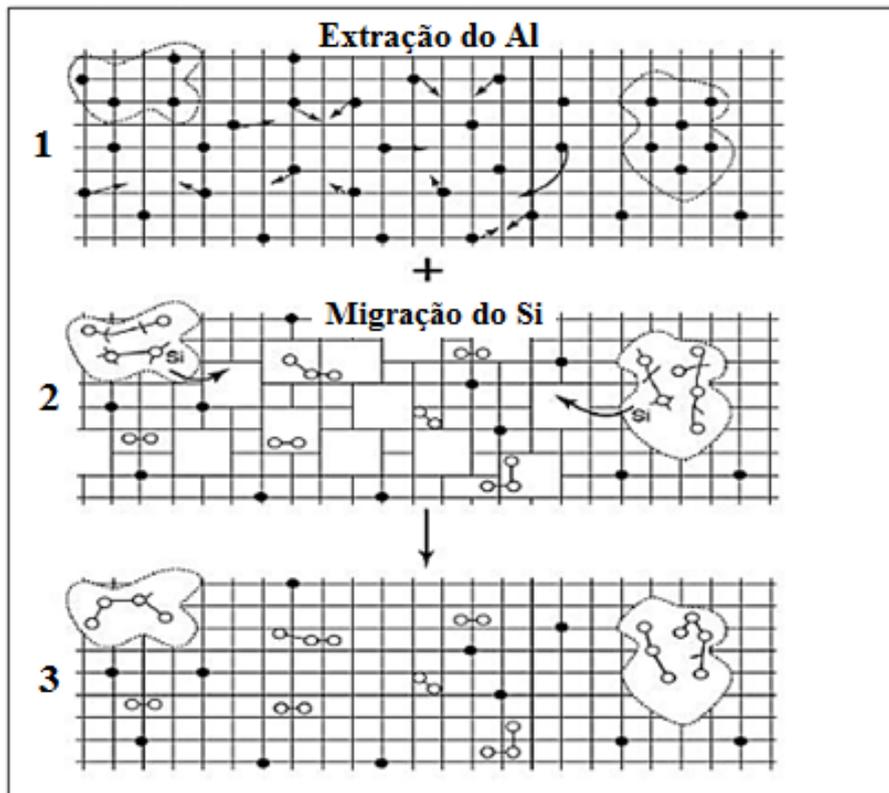
Figura 11. Procedimento de desaluminação empregando soluções ácidas.



Fonte: AUGUSTINE (1996).

A Figura 12 expõe como ocorre a retirada do alumínio e a reorganização da rede cristalina da zeólita.

Figura 12. Representação do tratamento de desaluminação na rede cristalina da zeólita.



Fonte: MARCILLY (1986).

Observa-se, na Figura 12, que as linhas representam a estrutura cristalina da zeólita, os pontos pretos são os átomos de alumínio, os círculos abertos são os átomos de alumínio extraídos da estrutura e as áreas demarcadas por linhas pontilhadas indicam os caminhos

mesoporosos (MELO, 2017). A lixiviação ácida promove a geração de quatro grupos SiOH para cada átomo de alumínio extraído (GIUDICI, 1999). O processo proporciona uma desorganização da estrutura, que se reorganiza através da migração de espécies de silício menos estáveis. A formação dos mesoporos ocorre devido aos vazios que são deixados pelos átomos de alumínio removidos e das espécies de silício móveis, formando uma espécie de cicatrização. Os átomos de silício são, posteriormente, rearranjados na estrutura cristalina da zeólita (WEI *et al.*, 2015).

#### 2.2.4 Zeólitas mesoporosas

Uma demanda por tecnologias eficientes e que minimize o impacto sobre o meio ambiente tem levado ao emprego cada vez maior de sólidos porosos (ZHANG, 2005). As zeólitas destacam-se dentre esses materiais porosos, sendo amplamente utilizadas em catálise, bem como em processos de separação, purificação e adsorção devido às suas características uniformes de tamanho dos poros, alta área superficial, estruturas flexíveis e composição química controlada (PIRES, 2001). A estrutura da zeólita vai definir qual será sua aplicação industrial na química ou petroquímica, se será utilizada em processos físicos, de purificação e separação, ou químicos, de craqueamento de petróleo (KIM, 2003).

Zeólitas microporosas, com diâmetro de poros na faixa de 3 - 15Å, impõem limitação sobre a velocidade das reações, bem como aumentam a contrapressão na difusão dos produtos de síntese (SMITH, 1988; VAN DONK, 2001).

Algumas soluções têm sido encontradas para vencer essa limitação, como a produção de zeólitas com tamanho de partículas nanométrico ou apresentando mesoporos. Zeólitas mesoporosas, segundo a IUPAC, possuem poros maiores que 20 Å (ou 2 nm) e menores que 500 Å (ou 50 nm), os quais permitam um acesso rápido das moléculas aos sítios ativos, aumentando, dessa forma, a transferência de massa de reagentes e produtos (TAO, 2006).

Muitos métodos são utilizados para gerar mesoporosidade em zeólitas com estrutura regular, podendo ser preparados com ou sem direcionadores. Com o uso de direcionadores, geralmente, é possível obter zeólitas com tamanho dos poros com diâmetro específico. Destacam-se, dentre essas metodologias, a síntese direta e o tratamento pós-síntese (EGEBLAD, 2007).

## 2.2.5 Métodos de preparo de zeólita mesoporosa

A seguir apresenta-se uma abordagem sobre a criação dos mesoporos na zeólita Y.

### 2.2.5.1 Moldagem supramolecular

A primeira metodologia relacionada à obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros por moldagem supramolecular foi desenvolvida por Kloetstra *et al.* (1996). Os pesquisadores prepararam peneiras moleculares com distribuição de poros bimodal, combinando microporos e mesoporos através da cristalização simultânea da zeólita FAU e da MCM-41 ou através da deposição de MCM-41 sobre cristais da zeólita FAU.

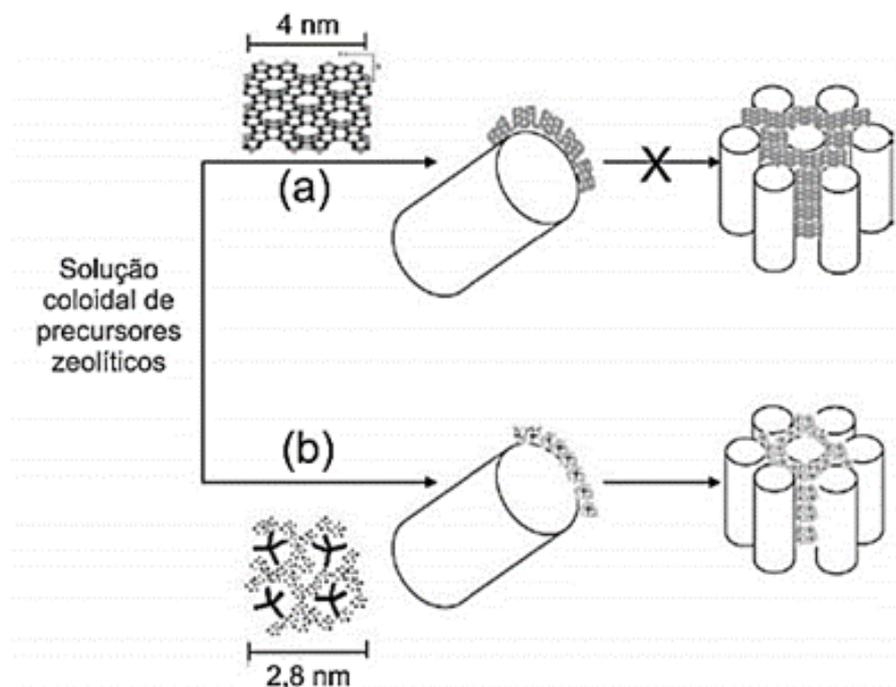
Posteriormente, Karlsson *et al.* (1999) desenvolveram uma nova metodologia de preparação de aluminossilicatos mesoporosos, que consistiu na adição simultânea dos agentes direcionadores das estruturas microporosa (molde molecular) e mesoporosa (molde supramolecular). Esse método é baseado na ideia de que um molde molecular direciona a cristalização da estrutura da zeólita, enquanto que, simultaneamente, um agregado supramolecular de surfactantes (*template*) conduz à formação da estrutura mesoporosa. Apesar disso, observou-se que os moldes atuam de modo competitivo, resultando na formação de uma fase zeolítica pura, uma fase mesoporosa pura ou uma mistura física do material mesoporoso com a zeólita.

Uma nova metodologia de preparação de zeólitas com estrutura hierárquica de poros foi desenvolvida por Wang e Pinnavaia (2006), a qual consistiu na organização dos precursores zeolíticos que, normalmente, nucleiam a cristalização de zeólitas microporosas. Estes precursores, também conhecidos como sementes de zeólitas, assemelham-se às unidades secundárias de construção da estrutura zeolítica. O acoplamento destes precursores em uma estrutura mesoporosa hexagonal do tipo MCM-41, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), confere estabilidade hidrotérmica e acidez à estrutura mesoporosa.

Conforme dados da literatura, estratégias de síntese empregadas na obtenção de zeólitas mesoporosas hierárquicas através da moldagem supramolecular mostraram que o emprego de precursores zeolíticos, como blocos de construção da rede mesoporosa, produz os materiais mais estáveis, contudo foi observado que a curvatura da micela do surfactante não favorece o empacotamento dessas nanopartículas de construção. Por exemplo, em estruturas do tipo MCM-41 que possuem espessura da parede mesoporosa na ordem de 1 nm, seria muito difícil acomodar essas nanopartículas para formar paredes cristalinas altamente condensadas

(Figura 13a). Por outro lado, pode-se propor um agrupamento de agregados de sílica/direcionador, que conduz as unidades primárias amorfas na ordem de 1 a 3 nm que melhor se ajustam à parede mesoporosa, como mostrado na Figura 13b.

Figura 13. Ilustração da possível organização de precursores zeolíticos com uma fase micelar do surfactante: (a) organização das nanopartículas do precursor zeolítico coloidal; (b) organização de agregados amorfos mediados pelo direcionador.



Fonte: adaptada de PÉREZ-PARIENTE *et al.* (2005).

#### 2.2.5.2 Direcionadores de estruturas e *templates*

As zeólitas são exemplos de estruturas cristalinas que necessitam do auxílio de agentes direcionadores e/ou moldes na formação de redes cristalinas ou de ligações covalentes para que haja um alto grau de organização estrutural. Os agentes direcionadores de estrutura são substâncias que, quando utilizadas, induzem a formação de estruturas zeolíticas específicas. Já os moldes (*template*) participam da reação de síntese, pois permitem a formação de novos materiais em seus contornos. Os sais de quaternário de amônio são exemplos de *templates* utilizados (Liu, *et al.*, 2008). Dentre alguns direcionadores de estrutura comumente empregados na síntese de zeólitas, utiliza-se um sal de imidazólio substituído com grupamentos alquila lineares contendo de 1 a 10 átomos de carbono. Existem poucos trabalhos referentes à síntese de zeólitas aplicando sais de imidazólio.

A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos relacionados à aplicação de líquidos iônicos (sais de imidazólio) como direcionadores de estrutura.

Tabela 4. Resumo das principais aplicações de líquidos iônicos na síntese de materiais mesoporosos.

<b>Agentes direcionadores de estrutura</b>	<b>Síntese de materiais mesoporosos como</b>	<b>Referências</b>
Líquido iônico (sais de imidazólio)	zeólita ZSM-22	Zones, 1998
	MCM-41	Adams, 2001
	alumina Mesoporosa	Zilkova, 2006
	sílica mesoporosa (Ru-SiO <sub>2</sub> )	Zhu, 2006
	micro-esferas de SnO <sub>2</sub>	Dong, 2008
	magdatitas	Sun, 2009
	zeólita ZSM-22	Scherer, 2009
	zeólita ZSM-5	Mignoni, 2010
	zeólita Beta	Comin, 2010
	zeólita ZSM-5 e zeólita Beta	Mignoni, 2012
zeólita Y	Melo, 2017	

Fonte: adaptada de MIGNONI (2012).

### 2.2.5.3 Líquidos iônicos

Dentre as abordagens para sintetizar zeólitas hierárquicas, surgiu, recentemente, a utilização de líquidos iônicos (LIs). Geralmente, os LIs possuem em sua composição uma combinação de cátions orgânicos de baixa simetria e uma variedade de ânions orgânicos e inorgânicos. O número de possíveis combinações de cátions-ânions é muito elevado, estima-se que seja superior a  $10^{12}$ . Essa característica tem sido, largamente, explorada no desenvolvimento de novos LIs que possam incorporar, na sua estrutura, diferentes propriedades de acordo com a aplicação desejada (KOKORIN, 2011).

Apesar do enorme crescimento da área dos LIs nas últimas três décadas, foram exploradas referências a sais orgânicos de baixo ponto de fusão enquadrados na definição de líquido iônico desde o início do século XX.

A Tabela 5 apresenta um histórico sobre o desenvolvimento dos líquidos iônicos (LIs).

Tabela 5. Histórico dos LIs.

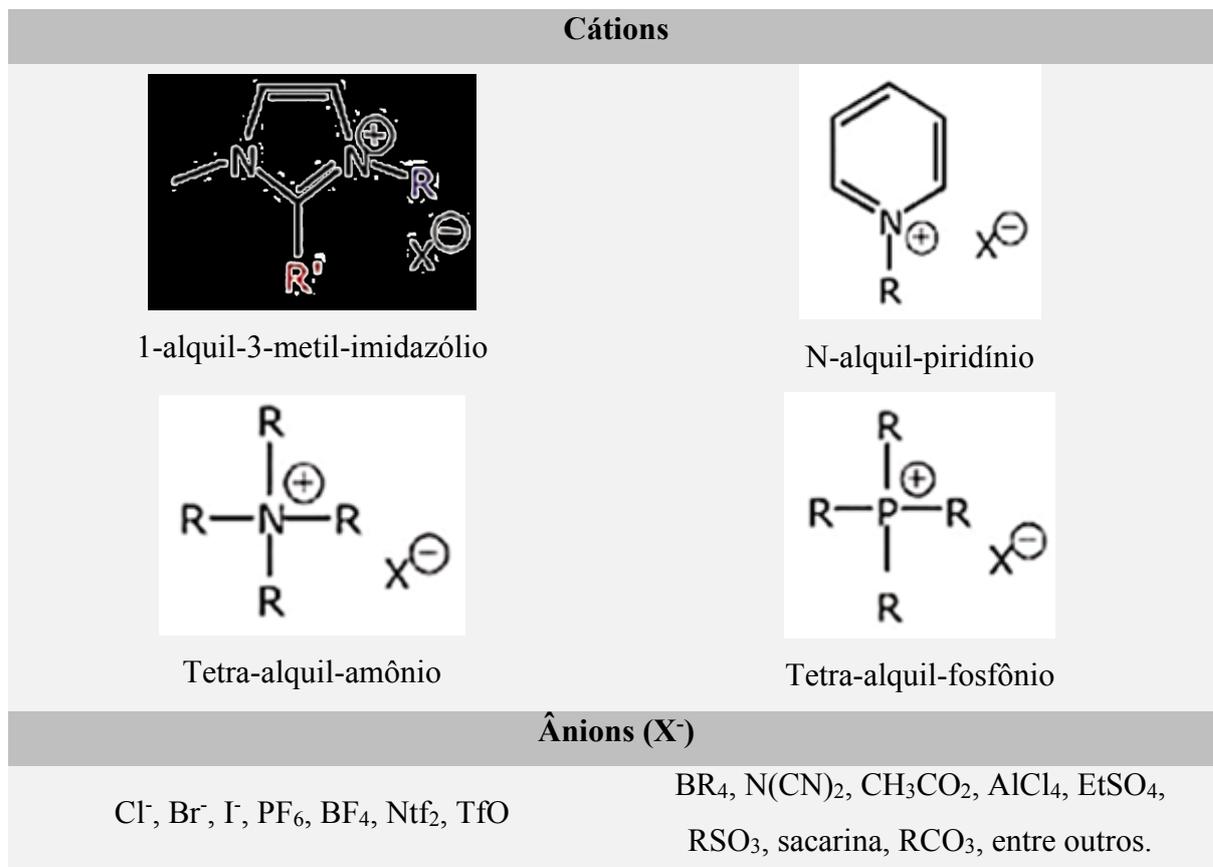
<b>Data</b>	<b>Desenvolvimento</b>	<b>Autor</b>
1914	Primeiro líquido iônico (sal de nitrato de etilamônio)	Walden (1914)

<b>Data</b>	<b>Desenvolvimento</b>	<b>Autor</b>
1948	Foi patentado o líquido iônico baseado no ânion cloroaluminato	Wilkes (1982)
1951	Apresentou-se sais de cloroaluminatos de n-alquilpiridínio de baixo ponto de fusão	Hurley <i>et al.</i> (1951)
1980	Diferentes LIs têm sido desenvolvidos baseados, preferencialmente, em cátions orgânicos do tipo imidazólio, piridínio, pirrolidínio, amônio, fosfônio, sulfônio, guanidínio, tiazólio, entre outros	Freemantle (2009)
1993	Os LIs se tornaram um dos produtos químicos mais promissores como solventes	Goledzinowski, Birss, Galuska (1993)
1994	Avaliação do potencial dos Lis como solventes para síntese e utilização na catálise	Carlin e Wilkes (1994)
2004	Os LIs foram empregados como agentes direcionadores de estrutura em sínteses de zeólitas	Cooper <i>et al.</i> (2004)

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Os ânions podem ser escolhidos de acordo com as propriedades finais, modulando, muitas vezes, a viscosidade, a solubilidade, a polaridade, a densidade, o ponto de fusão e a estabilidade (química e térmica) do líquido iônico final. A Figura 14 apresenta as estruturas mais comuns de cátions e ânions.

Figura 14. Estruturas mais comuns de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos constituintes dos líquidos iônicos (LIs).



Fonte: adaptada de BRANCO (2015).

A evolução dos líquidos iônicos nas três últimas décadas pode ser dividida em três gerações, de acordo com o potencial e interesse das suas aplicações finais. Na primeira fase, os LIs foram preparados de acordo com o seu uso como solventes alternativos aos solventes orgânicos convencionais (voláteis e tóxicos) para inúmeros processos químicos. Em uma segunda fase, os LIs foram utilizados como materiais avançados para aplicações específicas nas áreas de engenharia química e da ciência dos materiais. Já, em fase mais recente, os LIs têm sido associados a componentes biológicos com potenciais aplicações nas áreas de bioquímica e da farmacêutica. A Figura 15 apresenta as possíveis aplicações dos líquidos iônicos (LIs).

Figura 15. Algumas das possíveis aplicações dos LIs.



Fonte: adaptada de BRANCO (2015).

Nesse contexto, foi possível verificar que os líquidos iônicos aparecem como uma nova classe de molécula interessante para a concepção de zeólitas mesoporosas. Em particular, o surfactante cloreto de 1-hexadecil-3-metil imidazólio ( $[C_{16}Mim]Cl$ ) tem sido descrito como mais eficaz na síntese hidrotérmica da zeólita Y mesoporosa (SACHSE *et al.*, 2015).

## 2.2.6 Aplicações de zeólitas mesoporosas

Após a obtenção de materiais zeolíticos com mesoporosidade, é possível utilizá-los em uma ampla variedade de aplicações, conforme citado acima. As estruturas zeolíticas se formam a partir de aluminossilicatos arranjados, tridimensionalmente, na forma de tetraedros  $TO_4$ . O  $T$  representa átomos de silício ou de alumínio, os quais apresentam sítios ácidos ou básicos. Os arranjos moleculares que ocorrem entre os tetraedros resultam em estruturas cristalinas com cavidades e/ou poros formados por ligações orgânicas simples, com área específica e capacidade de adsorção elevada. Os diâmetros de poros estão na faixa de 0,4 a 0,8 nm ou, dependendo da aplicação, opta-se por materiais formados por moléculas mais complexas (FILHO, 2011).

Embora as dimensões moleculares dos poros das zeólitas promovam a seletividade de tamanho e de forma para as moléculas, sabe-se que os microporos restringem as taxas de difusão de reagentes e produtos, limitando assim a atividade de catalisadores

zeolíticos em certas reações de interesse industrial. Por outro lado, as diferentes taxas de difusão dos reagentes, produtos ou intermediários, diminuídas ou aumentadas pelos poros, são a base para a seletividade de forma. Como a difusividade é proporcional ao diâmetro de poro, a adição de mesoporos às zeólitas pode aumentar os coeficientes de difusão em mais de duas ordens de magnitude. Além disso, do ponto de vista das grandes moléculas de reagentes, a presença de mesoporos nas zeólitas aumenta a área externa e a acessibilidade da abertura dos poros para os reagentes (CORTEZ *et al.*, 2016).

## 2.3 TRABALHOS MOTIVADORES

Alguns estudos envolvendo zeólitas mesoporosas foram realizados nos últimos anos. Na Tabela 6, encontra-se uma revisão destes trabalhos publicados sobre mesoporosidade.

Tabela 6. Resumo dos principais estudos na área de zeólitas mesoporosas.

<b>Desenvolvimento do Estudo</b>	<b>Referências</b>
Foram bem-sucedidos na síntese de Y e ZSM-5 com mesoporos uniformes via rota com direcionador usando aerogéis de carbono com diferentes mesoporosidades.	Tao <i>et al.</i> 2004
Sintetizaram uma zeólita Y com estrutura macro-meso-microporosa com estabilidade hidrotérmica. Para isso, foi feita a <i>síntese in situ</i> de nanoclusters pré-formados da zeólita Y em caulim utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador sob condições básicas.	Tan <i>et al.</i> 2007
Adicionaram mesoporosidade em faujasita (FAU) por deposição na sua superfície de MCM-41, o que resultou em materiais compósitos MCM-41-FAU. O uso de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como direcionador levou à formação tanto da fase MCM-41 isolada quanto da fase MCM-41 depositada sobre a zeólita FAU.	Kloestra <i>et al.</i> 1996
Propuseram a síntese da zeólita Y mesoporosa utilizando como direcionador o surfactante brometo de N, N – dimetil – N – octadecil – (3 – trietoxi – sililpropil) amônio (TPOAB).	Xiao <i>et al.</i> 2006
Obtiveram uma zeólita Y com mesoporos promovendo uma transformação pseudomórfica de cristais de zeólita Y recristalizados na presença de surfactantes em meio básico (TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio e CTAB – brometo de hexadeciltrimetilamônio).	Chal <i>et al.</i> 2011

Continua.

Continuação Tabela 6. Resumo dos principais estudos na área de zeólitas mesoporosas.

<b>Desenvolvimento do Estudo</b>	<b>Referências</b>
Preparam zeólitas Y mesoporosas adicionando o direcionador TPOAC (cloreto de dimetil-octadecil-(3-trimetoxisililpropil)-amônio) ao gel de síntese da NaY antes do tratamento hidrotérmico.	Tempelman <i>et al.</i> , 2015
Promoveram um tratamento duplo de dessilicalização e desaluminização em zeólitas do tipo Y.	Qin <i>et al.</i> 2015
Utilizaram uma zeólita Y com a relação Si/Al de 3,05 que foi tratada com ácido cítrico a 80 °C por 4 h, seca a 120 °C por uma noite e calcinada a 550 °C por 3 h em presença de ar. Em seguida, foi realizado um tratamento alcalino com uma solução de NaOH a 0,1 mol/L.	Xing <i>et al.</i> 2015
Estudaram a performance da zeólita mesoporosa EU-1, obtida com três diferentes concentrações de NaOH (0,1, 0,25 e 0,5 M), seguido por uma lavagem com HNO <sub>3</sub> , com concentração de 4 M, na conversão do metanol em hidrocarbonetos.	Ahmed <i>et al.</i> 2016
Estudaram a utilização de líquidos iônicos, variando as concentrações de 0,05 até 0,25 M, na síntese da zeólitas do tipo Y para aplicação como catalisador na reação de alquilação.	Fu <i>et al.</i> 2016
A atividade antibacteriana da zeólita NaY regenerada (tratamento térmico da zeólita NaY modificada com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e pré-tratamento com íons Na carregados com íons de prata foram examinados.	Salim <i>et al.</i> 2016
Pesquisaram a influência do tratamento básico com NaOH (0,2 M) para as zeólitas ZSM-5, mordenita e beta na reação de acetilação de glicerol com acetona.	Kowalska-Kus <i>et al.</i> 2017
Estudaram a influência dos mesoporos na zeólita beta para reações em cascata para a valorização da biomassa. Fez-se um primeiro tratamento de desaluminação utilizando ácido oxálico (0,03 M) a uma temperatura de 60 °C por 5 h.	Song <i>et al.</i> 2017
Examinaram a influência da dessilicação na zeólita do tipo nano-ZSM-5 para reação de conversão de metanol em hidrocarbonetos.	Qi <i>et al.</i> 2017
Aplicaram o líquido iônico à base de íons (3-aminopropil) trimetoxisilano e acetato para modificar zeólitas 4A como carga em uma membrana de polissulfona (PSf) para separação de CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> .	Ilyas <i>et al.</i> 2018

Fonte: elaborada pela autora (2019).

## 2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície. Baseia-se nas forças de atração intermoleculares entre um soluto adsorvível com um sólido com uma estrutura superficial altamente porosa, cuja finalidade é fornecer sítios de deposição para a fixação do soluto. O material retido na superfície sólida denomina-se adsorvato, enquanto que a superfície sólida

sobre o qual o material é retido nomeia-se por adsorvente. Enquanto livre no meio, o soluto é comumente chamado de adsorvivo (RASHED, 2013).

O fenômeno de adsorção também pode ser definido como um processo de transferência de massa através do qual uma substância é transferida a partir da fase líquida para a superfície de um sólido. Neste processo, podem ocorrer tanto interações físicas quanto químicas (RASHED, 2013; KURNIAWAN, 2009). Há basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física, também denominada de fisiossorção, e a adsorção química ou quimiossorção.

O processo de fisiossorção fundamenta-se na interação por forças de van der Waals entre o adsorvente e o substrato. As interações existentes são fracas, e a energia liberada, quando uma partícula é adsorvida fisicamente, é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS, 2008). Esse tipo de adsorção é rápida e altamente reversível (RASHED, 2013). Na quimiossorção, as moléculas (ou átomos) efetivamente formam uma ligação química com a superfície do material adsorvente e, em geral, as ligações formadas são covalentes. O processo de quimiossorção é um fenômeno reversível e exotérmico para a maioria dos casos (ATKINS, 2008).

#### **2.4.1 Adsorventes**

As zeólitas compõe uma classe importante de compostos adsorventes. Tais materiais proporcionam elevada capacidade para aplicação industrial, visto que apresentam propriedades físico-químicas que favorecem seu uso como adsorvedores, trocadores iônicos, catalisadores e peneiras moleculares (CARVALHO, 2010). Estudos revelam que o emprego de zeólitas sintéticas para a adsorção de compostos orgânicos é muito atraente, pois oferecem várias possibilidades em termos de tamanho dos poros, razão Si/Al e por serem facilmente adaptadas (CHAOUATI *et al.*, 2013; GUIUNET *et al.*, 2004).

#### **2.5 CORANTES**

Existe uma ampla variedade de tintas comercialmente disponível e seus componentes apresentam elevada estabilidade à luz, temperatura, detergentes e ataques microbianos. Os corantes do tipo “azo” são produzidos a partir de aminas aromáticas e aparecem como os corantes mais importantes e mais amplamente utilizados nas indústrias têxteis, de couro, de produção de papel, farmacêutica e de alimentos. Esses corantes são notáveis por apresentarem resistência à degradação microbiana aeróbica e por gerarem aminas aromáticas carcinogênicas,

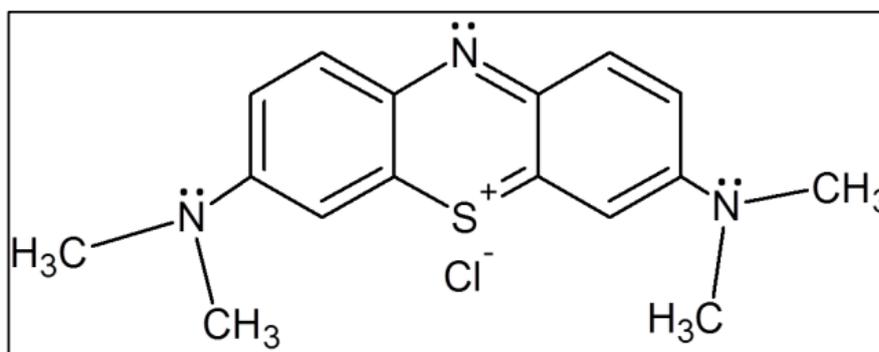
quando decompostos por biodegradação anaeróbica (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003).

Corantes do tipo azo são usados para os mais diversos processos de tingimento e são componentes potencialmente problemáticos como efluentes industriais, especialmente da indústria têxtil. Esses compostos não apenas formam produtos tóxicos, mas as cores fortes por eles produzidos causam turbidez e, conseqüentemente, perturbam os ambientes aquáticos (JAMAL *et al.*, 2011). Os compostos do tipo azo, solúveis em meio aquoso, constituem o maior grupo de corantes sintéticos e são os mais lançados no meio ambiente. Corantes desse tipo causam grandes problemas ambientais devido à sua resistência à degradação microbiana e tendem a sofrer pouca alteração, quando submetidos a sistemas convencionais de tratamento (ERTUGRUL; BAKIR; DONMEZ, 2008). Eles são praticamente inalterados, quando submetidos à degradação microbiana aeróbica e geram aminas aromáticas carcinogênicas, quando decompostos por biodegradação anaeróbica (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003).

Um importante corante dessa classe é o azul de metileno (Figura 16). Um corante básico que pertence à classe das fenotiazinas, orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool e comumente utilizado para o tingimento de algodão, madeira e seda (OLIVEIRA, 2014).

O azul de metileno se apresenta como um composto que pode ser utilizado como modelo para se avaliar a eficiência de métodos e/ou materiais na sua remoção (VADIVELAN *et al.*, 2005). Dentre as técnicas de remoção de corantes, pode-se citar a ozonólise, a fotocatalise heterogênea, a coagulação/floculação, os processos oxidativos avançados, a troca iônica e a ultracentrifugação (MA *et al.*, 2015).

Figura 16. Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: SANTOS (2015).

Sendo assim, esta pesquisa buscou sintetizar novos materiais a partir de diferentes processos com o objetivo de produzir zeólitas com estruturas hierárquicas de poros, bem como obter e aumentar a mesoporosidade a partir de tratamentos realizados em quatro tipos de zeólitas Y. Dessa forma, diferentes métodos foram testados, a saber: utilização de líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura, ataque químico com reagentes básicos ou ácidos e síntese via moldagem supramolecular.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, serão detalhados os materiais e métodos, empregados na síntese de zeólitas Y e do líquido iônico, além dos procedimentos experimentais, aplicados para obtenção e aumento da mesoporosidade nas zeólitas Y.

#### 3.1 MATERIAL ZEOLÍTICO E REAGENTES

A pesquisa foi realizada envolvendo quatro tipos de zeólitas Y (três zeólitas sintéticas comerciais – CBV, CBV-100, CBV-720 – e uma zeólita sintetizada experimentalmente – ER-ZeoY). A Tabela 7 apresenta a descrição dos materiais e dos reagentes utilizados na preparação das zeólitas mesoporosas.

Tabela 7. Reagentes utilizados no procedimento experimental.

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Fabricante</b>
zeólita Y CBV-100	-	Zeolyst
zeólita Y CBV-720	-	Zeolyst
zeólita Y CBV	-	CENPES
zeólita clinoptilolita Zeocel 0325	-	Celta Brasil Manchester Química
silicato de sódio	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Sigma-Aldrich
aluminato de sódio	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	-
água destilada	$\text{H}_2\text{O}$	Anidrol
ácido oxálico P.A.	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Vetec
hidróxido de sódio P.A.	$\text{NaOH}$	Sigma-Aldrich
1-clorohexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$	Sigma-Aldrich
1-metilimidazólio	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	Sigma-Aldrich
acetato de etila	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
azul de metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$	Dinâmica
ácido clorídrico	$\text{HCl}$	Vetec
brometo de cetrimônio	CTAB	Sigma-Aldrich

Fonte: elaborada pela autora (2019).

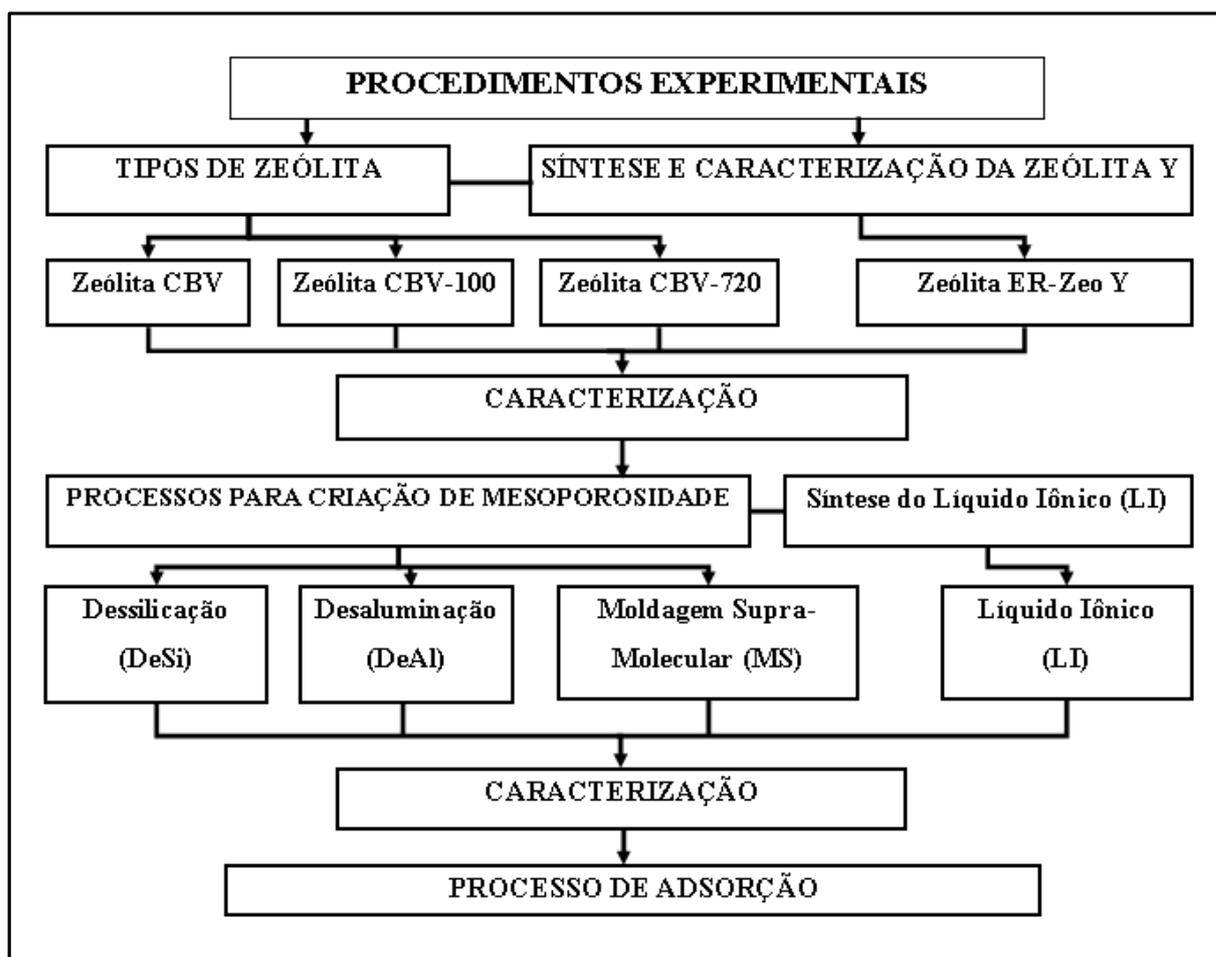
Os mesoporos foram obtidos e aumentados nas zeólitas Y aplicando quatro diferentes metodologias e, posteriormente, foram realizadas as técnicas de caracterização. No próximo tópico, serão detalhados os procedimentos experimentais executados.

### 3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC, Florianópolis/SC), e no Laboratório de Gaseificação, do Centro Tecnológico (CENTEC) da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL, Tubarão/SC). A síntese do líquido iônico foi executada no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Porto Alegre/RS).

A Figura 17 mostra o fluxograma geral usado nos procedimentos experimentais realizados no estudo.

Figura 17. Fluxograma generalizado das etapas experimentais.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

No processo de síntese da zeólita Y, foram empregados produtos comerciais de grau analítico.

Para obtenção e aumento da mesoporosidade da zeólita Y foram utilizadas três zeólitas comerciais do tipo Y, ou seja, a zeólita CBV-100, a zeólita CBV-720 e a zeólita CBV. Além dessas, foi usada uma zeólita sintética nomeada ER-ZeoY. Posteriormente, essas zeólitas foram caracterizadas por diferentes técnicas.

O líquido iônico (direcionador de estrutura) também foi sintetizado para posterior aplicação nas zeólitas estudadas e caracterizado por diferentes técnicas.

Foram adotadas diferentes metodologias para obtenção e aumento de mesoporos nas zeólitas. Analisando o fluxograma apresentado, foram aplicados os seguintes tratamentos: a) ataque químico com hidróxido de sódio, conhecido como dessilicação, b) ataque químico com ácido oxálico (desaluminação), c) síntese via moldagem supramolecular e d) uso do líquido iônico. Todas as amostras de zeólitas mesoporosas obtidas foram caracterizadas.

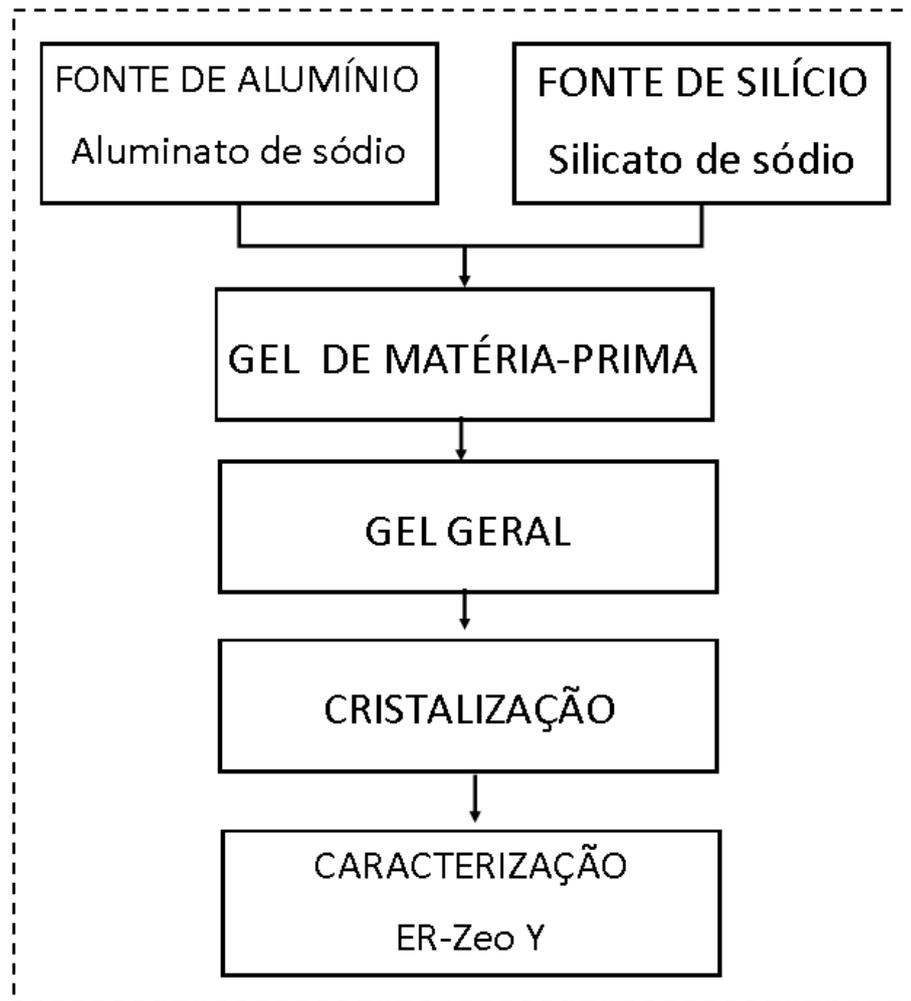
### 3.2.1 Síntese de zeólitas Y

A síntese da zeólita Y, a partir de reagentes analíticos, foi realizada seguindo o procedimento da *International Zeolite Association* (IZA) (2019), sendo que as etapas metodológicas estão descritas nos estudos de Bortolatto *et al.* (2017), conforme demonstrado na Figura 18.

Na primeira parte do processo, dissolveram-se, sob agitação constante, 2,09 g de aluminato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) em 24 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 5,1 mol/L. Em seguida, 22,72 g de uma solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) contendo 28,7% de  $\text{SiO}_2$  e 8,09% de  $\text{Na}_2\text{O}$  foram adicionados ao meio reacional. As misturas foram mantidas em agitação moderada até a completa homogeneização e, após, manteve-se em repouso a 25 °C por 24 h.

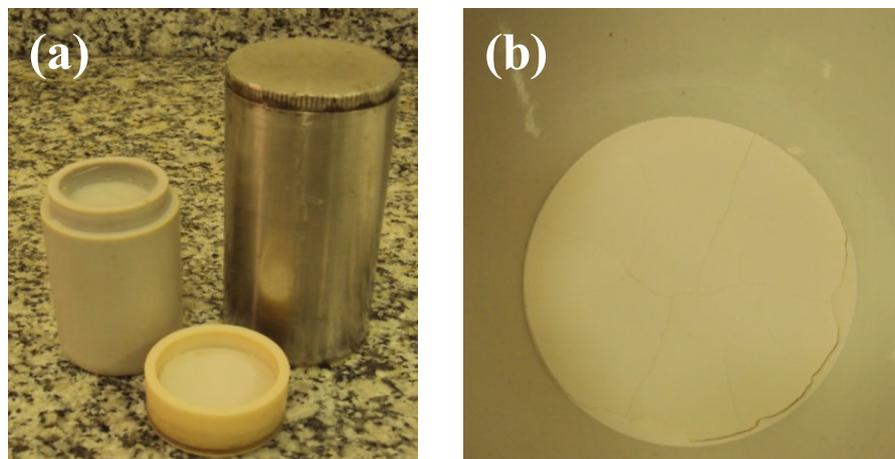
Na segunda parte, o preparo do gel de matéria-prima consistiu numa solução contendo 0,14 g de NaOH e 13,09 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  em 130,97 g de água deionizada, a qual permaneceu sob agitação constante até a completa dissolução. Adicionaram-se, então, 142,43 g de solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  na concentração supracitada. Ao gel obtido na segunda parte foram adicionados 16,50 g da mistura obtida na primeira parte. Este gel foi designado de gel geral.

Figura 18. Rota de síntese da zeólita Y.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Figura 19. (a) Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon; (b) Amostra de zeólita Y (ER-ZeoY) obtida.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

O gel geral permaneceu em repouso por 24 horas (etapa de envelhecimento necessária para a formação da zeólita Y). Após esse período, o gel foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável e teflon (Figura 19a) e levado à estufa, onde permaneceu por 6 horas a uma temperatura de 100 °C (tratamento hidrotérmico). As zeólitas Y, obtidas experimentalmente a partir de reagentes analíticos (ER-ZeoY), foram lavadas até atingir pH próximo a 9,0. O material foi, então, centrifugado e seco em estufa por 24 h (Figura 19b).

### 3.2.2 Procedimentos para obtenção e aumento da mesoporosidade de zeólitas Y

Três zeólitas comerciais do tipo Y foram utilizadas (a zeólita CBV-100, a zeólita CBV-720, a zeólita CBV) e uma zeólita Y foi sintetizada experimentalmente a partir de reagentes comerciais (ER-ZeoY).

A forma catiônica e as áreas específicas para cada zeólita foram fornecidas pelo fabricante (Tabela 8) e, posteriormente, reavaliadas pela técnica de BET.

Tabela 8. Especificações das zeólitas utilizadas.

<b>Zeólitas</b>	<b>CBV-100 NaY</b>	<b>CBV-720 HY</b>	<b>CBV NaY</b>	<b>ER ZY</b>
Forma catiônica	sódica	hidrogenada	sódica	sódica
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	900,0	780,0	690,8	709,4

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Como descrito nos tópicos a seguir, foram adotadas quatro diferentes metodologias para obtenção e aumento de mesoporosidade. As zeólitas CBV-100-NaY, CBV-720-HY, CBV-NaY e ER-ZeoY selecionadas foram testadas utilizando os diferentes processos selecionados para o estudo e obtenção de materiais mesoporosos. A fim de facilitar a compreensão, utilizaram-se algumas siglas para as denominações dos procedimentos realizados, conforme apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Processos utilizados para a síntese das zeólitas hierárquicas.

<b>Processamento</b>	<b>Síntese</b>	<b>Sigla</b>
(1)	líquido iônico	LI
(2)	dessilicação	DeSi
(3)	desaluminação	DeAl
(4)	moldagem supramolecular	MS

Fonte: elaborada pela autora (2019).

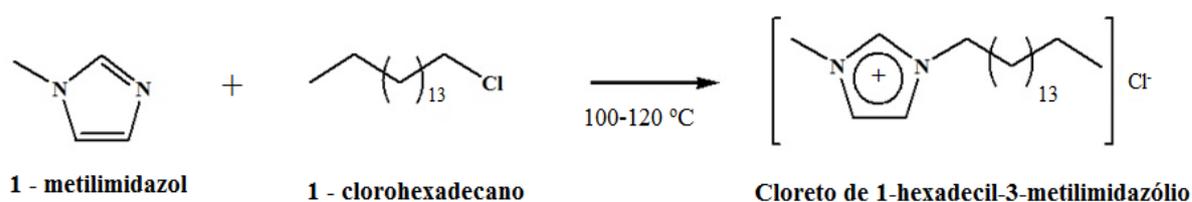
### 3.2.2.1 Processo de obtenção e aplicação do líquido iônico

Nos tópicos a seguir, a síntese e a preparação do líquido iônico serão descritas e, posteriormente, a sua aplicação no processo de obtenção e aumento da mesoporosidade de zeólitas Y.

#### 3.2.2.1.1 Síntese do líquido iônico

O procedimento para obtenção do líquido iônico iniciou-se com a inserção de 1-clorohexadecano e 1-metilimidazólio em razão molar 1:1 em um balão Schlenk de 250 mL. A mistura foi aquecida a 110 °C em refluxo com condensador de bolas, sob agitação magnética constante, durante 48 h. A Figura 20 representa o processo de síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazóico. O produto da reação foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, foi realizada a adição de 30 mL de acetato de etila. Após 5 min de agitação, o acetato de etila foi extraído sob pressão reduzida. Ao final do processo, obteve-se o líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C<sub>16</sub>MI-Cl) seco. O processo para obtenção do líquido iônico foi desenvolvido de acordo com estudos de Melo *et al.* (2014).

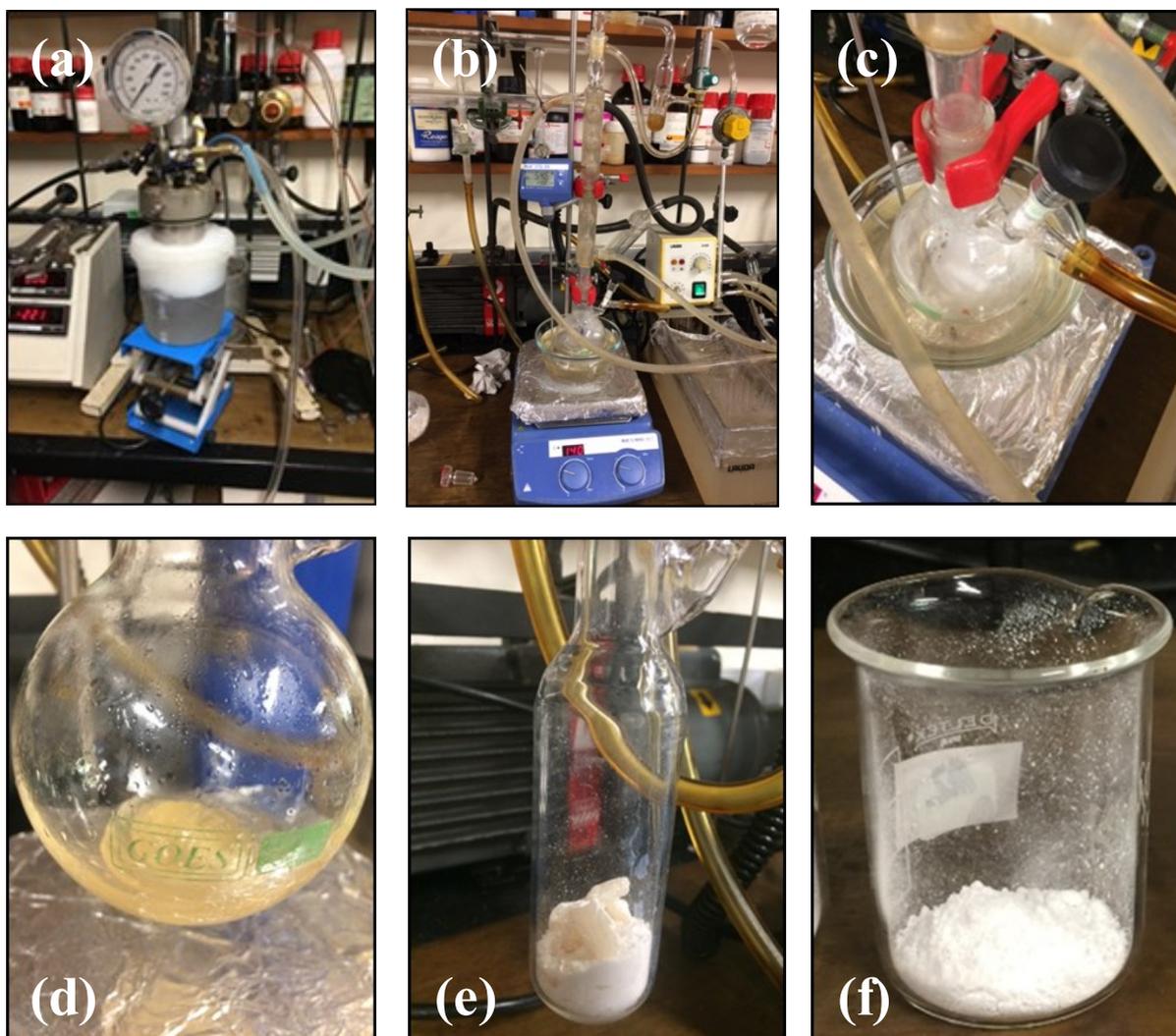
Figura 20. Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.



Fonte: MELO *et al.* (2014).

Na Figura 21, apresenta-se um esquema com as principais etapas empregadas para a obtenção do líquido iônico (cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio).

Figura 21. Principais etapas empregadas na preparação do líquido iônico - cloreto de 1-hexadecil-3 metilimidazólio: (a) inserção dos reagentes; (b) aquecimento da mistura; (c) adição de acetato de etila; (d) produção do líquido iônico; (e) líquido iônico seco e (f) líquido iônico triturado.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

### 3.2.2.1.2 Aplicação do líquido iônico (LI) para obtenção de zeólitas hierárquicas

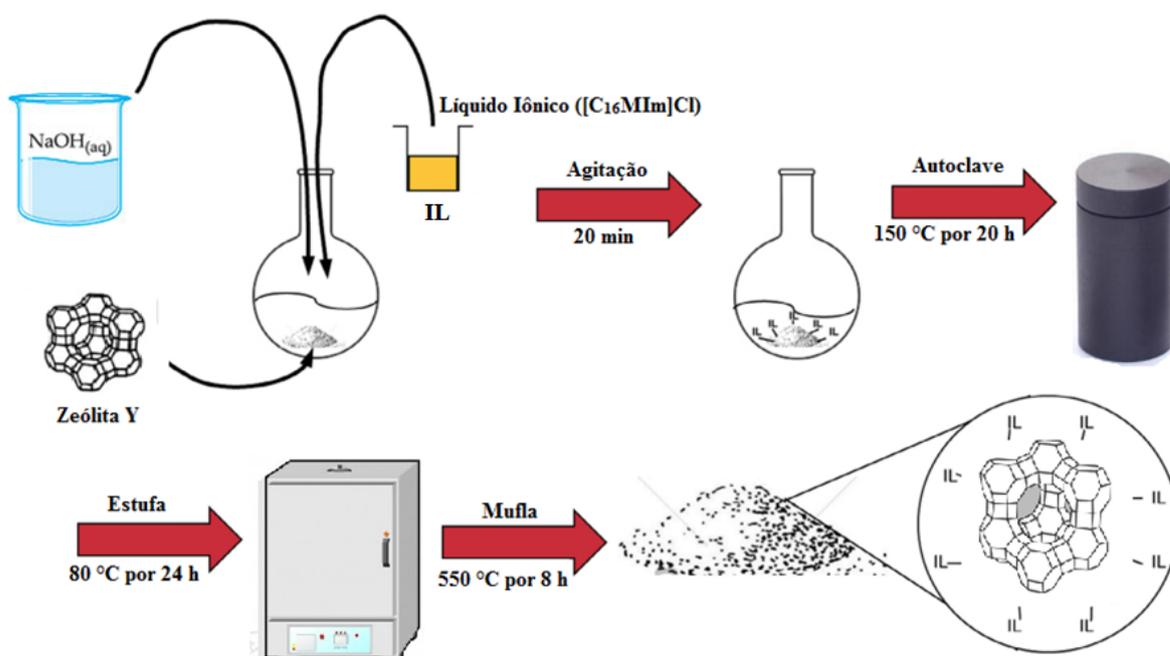
As proporções de líquido iônico para síntese de zeólita hierárquica foram utilizadas de acordo com os estudos de Sachse *et al.* (2015). Em suma, solubilizou-se em temperatura ambiente 0,911 mmol do líquido iônico ( $[\text{C}_{16}\text{MIm}]\text{Cl}$ ) utilizando 20 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,09 M. Após a solubilização, 0,67 g de cada zeólita Y selecionada foram adicionados na solução (separadamente), a qual foi mantida sob agitação magnética, por 20 min. O tratamento hidrotérmico foi realizado com a transferência da suspensão obtida para autoclave de teflon revestida de aço inoxidável. O material foi mantido

em reator de teflon sob pressão autógena na temperatura de 150 °C, por um período de 20 h. O resfriamento do reator autoclavado foi realizado em temperatura ambiente e, ao final do processo, a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada.

O material obtido do processo foi primeiramente seco em estufa a 80 °C, por 24 h, e, em seguida, calcinado em mufla ao ar a 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, por um período de 8 h.

As etapas estão ilustradas na Figura 22, com todos os processos experimentais apresentados.

Figura 22. Esquema com as principais etapas empregadas para obtenção de zeólitas hierárquicas.



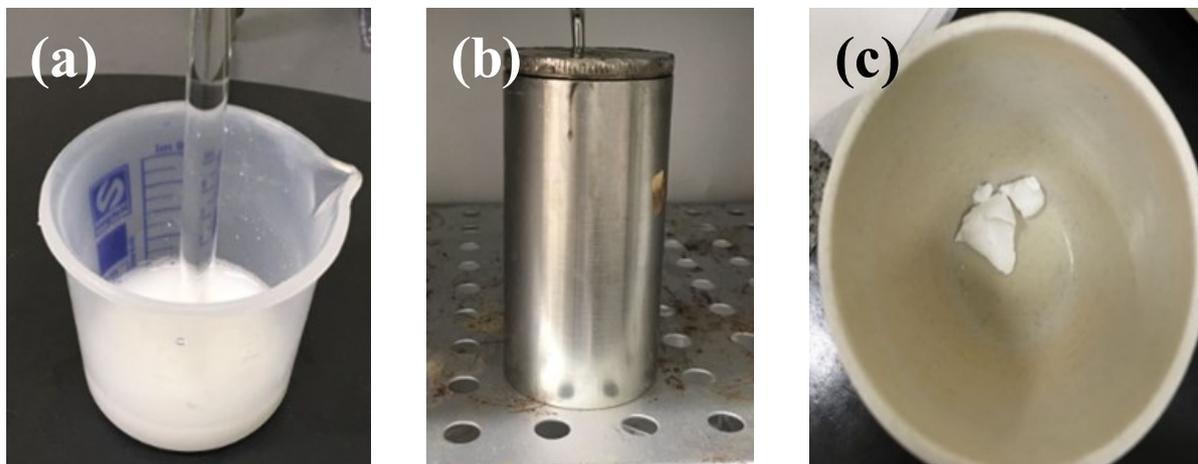
Fonte: adaptada de ILYAS *et al.* (2018).

### 3.2.2.2 Processo de dessilicação (DeSi)

A partir de um tratamento padrão citado por Ahmadpour e Taghizadeh (2015), o processo de dessilicação (DeSi) das zeólitas Y foi executado. Esse tratamento foi realizado selecionando 1 g de cada amostra de zeólita Y, que foram dispersas separadamente em 30 mL de uma solução de NaOH a 0,2 M. Os materiais foram mantidos a 65 °C, sob agitação magnética, durante 120 min. Após esse intervalo de tempo, as zeólitas Y DeSi foram filtradas e lavadas até atingir pH neutro. Para finalizar, as amostras foram secas em estufa na temperatura de 120 °C, por 12 h, e, subsequentemente, calcinadas em forno mufla a 550 °C, com taxa

constante de aquecimento de 2 °C/min, por 8 h. Na Figura 23, apresentam-se algumas etapas do processo de dessilicação.

Figura 23. Principais etapas empregadas no processo de dessilicação: (a) mistura inicial; (b) amostras no reator e estufa; (c) amostra final seca.

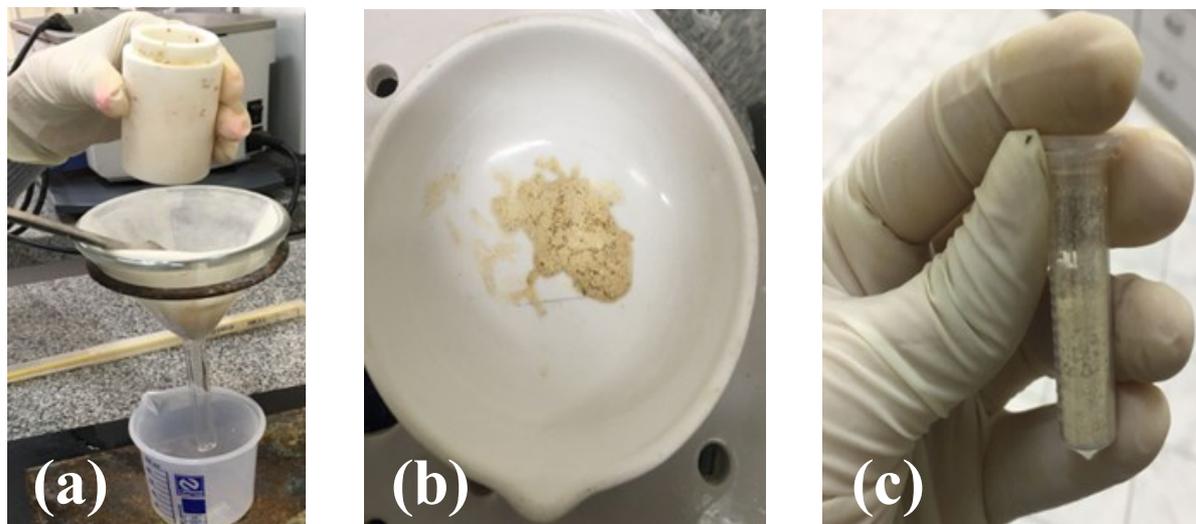


Fonte: elaborada pela autora (2019).

### 3.2.2.3 Processo de desaluminação (DeAl)

A metodologia de desaluminação foi baseada no procedimento reportado por Bonilla *et al.* (2009). Para esse processo utilizaram-se 0,33 g de cada zeólita Y, as quais foram misturadas separadamente com 30 mL de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH = 4) durante 3 h, sob agitação magnética a 80 °C. A solução foi filtrada e seca durante 24 h a 100 °C. Na sequência, foi realizada a calcinação, sob fluxo de ar a 550 °C, e mantida durante 8 h, com taxa constante de aquecimento de 2 °C/min (Figura 24).

Figura 24. Algumas etapas empregadas no processo de desaluminação: (a) etapa da filtração; (b) amostra seca na estufa; (c) amostra final para caracterização.

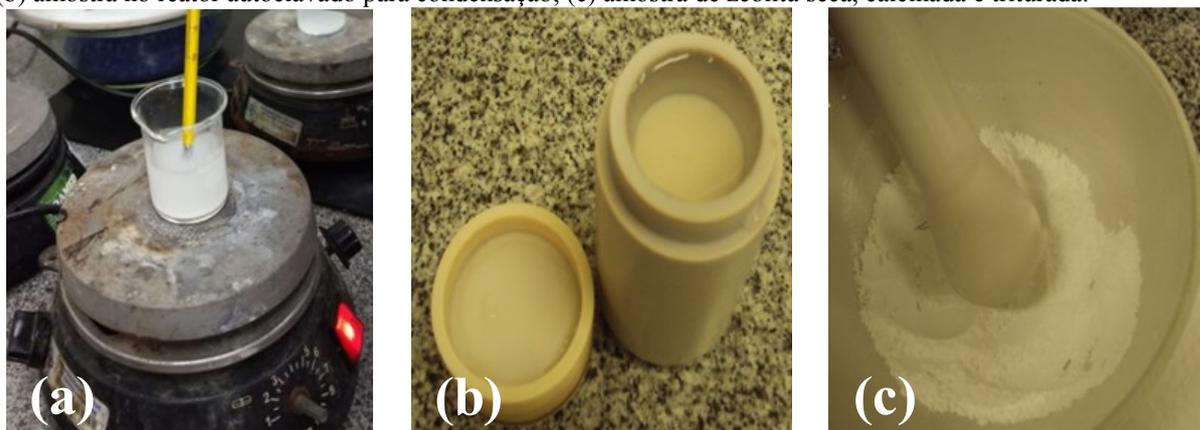


Fonte: elaborada pela autora (2019).

#### 3.2.2.4 Síntese via moldagem supramolecular (MS)

Para obter e aumentar a mesoporosidade, algumas técnicas de caracterização foram testadas nesta pesquisa, incluindo a síntese via moldagem supramolecular (MS). Essa técnica foi realizada utilizando uma metodologia proposta por Wang (2011). A referida técnica foi adaptada e reproduzida preparando-se uma primeira solução a partir de 2,18 g de tensoativo catiônico CTAB, o qual foi dissolvido em 20 mL de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 0,0025 M. Na sequência, uma segunda solução com 4,291 g de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 0,6 g de zeólita Y e 15 mL de água foi preparada, a qual foi agitada por 10 min. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação a 30 °C, durante 2 h, com ajuste de pH aferido a 10. As amostras dos materiais misturados e agitados foram transferidas para um reator autoclavado para condensação à temperatura de cristalização hidrotérmica de 100 °C, por um período de 2 dias. O resultado final foi obtido após a filtração, secagem em ar e calcinação por 3 h, a 550 °C, com taxa constante de aquecimento de 2 °C/min (Figura 25).

Figura 25. Algumas etapas empregadas na síntese via moldagem supramolecular: (a) etapa da agitação da mistura; (b) amostra no reator autoclavado para condensação; (c) amostra de zeólita seca, calcinada e triturada.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

### 3.2.3 Nomenclatura para as zeólitas

Para facilitar a compreensão de todos os processos realizados (separadamente) para obtenção de materiais mesoporosos, a partir de diferentes zeólitas Y comerciais e da zeólita Y sintetizada, foi elaborada a Tabela 10, que apresenta uma síntese de todos os processos realizados e as nomenclaturas das zeólitas Y obtidas.

Tabela 10. Sintetização dos processos realizados experimentalmente nas zeólitas Y para criação da mesoporosidade.

Amostras	Processo 1 Líquido Iônico	Processo 2 Dessilicação	Processo 3 Desaluminação	Processo 4 Moldagem supramolecular
Siglas	LI	DeSi	DeAl	MS
(1) ZeoY	CBV	CBV	CBV	CBV
(2) ZeoY	CBV-100	CBV-100	CBV-100	CBV-100
(3) ZeoY	CBV-720	CBV-720	CBV-720	CBV-720
(4) ZeoY	ER-ZeoY	ER-ZeoY	ER-ZeoY	ER-ZeoY

Fonte: elaborada pela autora (2019).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

Existem diversas técnicas para analisar materiais como as zeólitas. Nestes próximos tópicos, as técnicas e os métodos de caracterização aplicados nas amostras de zeólitas comerciais (CBV, CBV-100, CBV-720) e sintetizada (ER-ZeoY), bem como nas amostras de zeólitas Y mesoporosas desenvolvidas na pesquisa, serão abordadas sucintamente.

Com o intuito de determinar a composição e as características morfológicas e estruturais das zeólitas, foram utilizadas diferentes técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura convencional (MEV), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e determinação de área superficial específica (BET).

No decorrer do texto, será efetuada uma abordagem mais específica a respeito de cada técnica aplicada, mencionando os principais parâmetros operacionais e os equipamentos utilizados nas análises.

### **3.3.1 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 à difração em um determinado plano cristalino (SANTOS, 1990).

A determinação dos compostos cristalinos das amostras de zeólitas na fração densimétrica inferior a  $1,50 \text{ g/cm}^3$  foi realizada por difratometria de raios X (DRX). Uma amostra do pó seca foi compactada em um porta-amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram as seguintes: passo de  $0,02^\circ$ , tempo de passo de 0,6 segundo e intervalo de medida, em  $2\theta$  de 4 a  $70^\circ$ . O equipamento utilizado foi o difratômetro, da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potência de 40 kV e 30 mA.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Combustíveis Sólidos (LCS), no Centro Tecnológico da Faculdade SATC, em Criciúma – SC.

### **3.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**

A composição química das amostras de zeólitas foi realizada no Laboratório de Combustíveis Sólidos (LCS), no Centro Tecnológico da Faculdade SATC, em Criciúma – SC.

O equipamento usado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), da marca Shimadzu, modelo EDX-7000. A fluorescência de raios X é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Essa metodologia está baseada na

produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra, quando irradiada com elétrons, prótons, raio X ou gama com energias apropriadas (SANTOS, 2013).

As análises químicas semi-quantitativas das zeólitas Y estudadas foram obtidas por meio dessa técnica.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia das partículas das zeólitas Y foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram metalizadas com ouro e as avaliações das superfícies das amostras das zeólitas foram realizadas utilizando-se ampliações de 5000 a 20000 vezes, com energia de 8, 10 e 15 kV. Os ensaios de MEV foram realizados em microscópio eletrônico de varredura, da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

### **3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (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 das principais zeólitas Y estudadas. 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.

### **3.3.5 Microscopia eletrônica 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 (SILVEIRA, 2016).

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.

### **3.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Por essa técnica, são observados os grupos funcionais presentes que auxiliam na determinação da estrutura zeolítica, que é realizada através da interpretação do espectro FTIR. Pode-se estimar a ordem e a 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, conteúdo 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 por Transformada de Fourier na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

### **3.3.7 Área superficial, diâmetro médio de poro e volume dos poros - Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)**

A área superficial, o diâmetro médio e o volume dos poros das amostras de zeólitas, antes e após a aplicação das metodologias para criação de mesoporos, foram determinados através das análises de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> utilizando instrumento Quantachrome (Autosorb-1).

Para a realização dessas avaliações, as amostras foram, inicialmente, mantidas a 250 °C, durante 12 h, sob atmosfera de nitrogênio. A partir dos dados obtidos (isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> em diferentes pressões parciais de N<sub>2</sub>), foi possível determinar a área superficial pelo método de Brunauer-EmmettTeller (BET), o diâmetro médio dos poros pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) e o volume dos poros.

Essa análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

### 3.3.8 Espectrofotometria ultravioleta-visível

A espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função da robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação e constitui-se uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

As análises das soluções de azul de metileno em equilíbrio foram realizadas usando o equipamento (Molecular Devices, USA) do Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) da UFSC.

### 3.3.9 Resumo das técnicas de caracterização utilizadas

Na Tabela 11, apresenta-se um resumo das técnicas analíticas utilizadas para efetuar a caracterização das zeólitas obtidas, correlacionando as análises com os equipamentos e indicando as suas respectivas localizações.

Tabela 11. Técnicas aplicadas para caracterização das zeólitas, indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados.

<b>Técnica</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Local de Instalação</b>
DRX	Difratômetro Marca SHIMADZU, modelo XRD-6100	Laboratório de Combustíveis Sólidos – LCS – Faculdade SATC
FRX	Espectrômetro Marca Shimadzu, modelo EDX-7000	Laboratório de Combustíveis Sólidos – LCS – Faculdade SATC
MEV	Microscópio JEOL JSM-6390LV	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – LCME – UFSC
MEV/FEG	Microscópio JEOL JSM-6701F	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – LCME – UFSC
MET	Microscópio JEM-1011	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – LCME – UFSC

Continua.

Continuação Tabela 11. Técnicas aplicadas para caracterização das zeólitas, indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados.

<b>Técnica</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Local de Instalação</b>
FTIR	Espectrofotômetro Shimadzu	Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC
BET	Equipamento Quantachrome Autosorb-1	Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC
UV/VIS	Espectrofotômetro Molecular Devices	Laboratório de Materiais e Computação Científica – LabMAC – UFSC

Fonte: elaborada pela autora (2019).

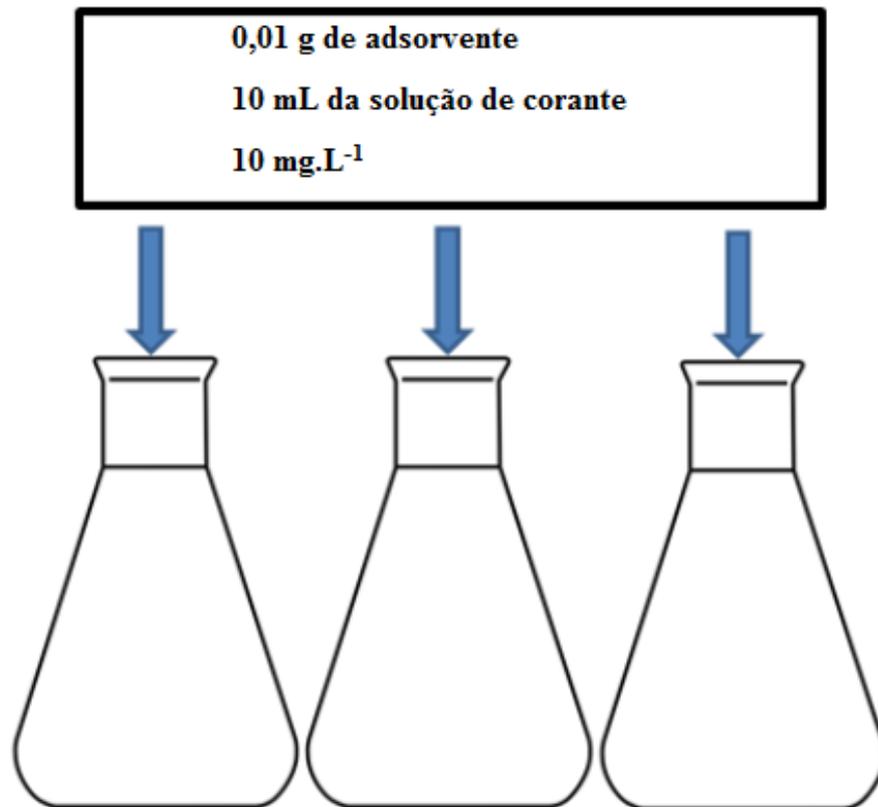
### 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados testes de adsorção com o intuito de avaliar o potencial adsorptivo dos materiais zeolíticos obtidos aplicados à remoção do corante catiônico azul de metileno em fase aquosa.

Inicialmente, preparou-se a solução do corante em uma concentração fixa de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Uma massa fixa de adsorvente (0,01 g) foi, então, adicionada em um erlenmeyer de 125 mL com 10 mL da solução de corante. Tal procedimento foi repetido para cada zeólita avaliada em triplicata. Convém destacar, ainda, que os erlenmeyers foram mantidos agitados por 24 h.

A Figura 26 apresenta uma representação esquemática do processo de adsorção em batelada.

Figura 26. Representação esquemática dos testes de adsorção.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A concentração final do corante em solução foi obtida a partir da leitura da absorbância medida em um comprimento de onda de 665 nm e, então, convertida a partir da curva de calibração previamente construída.

Com a concentração final ( $C_e$ , no equilíbrio) de cada uma das soluções utilizadas, foi possível, então, calcular a capacidade de adsorção do material, dada pela Equação (2):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

onde  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvida pelo material testado,  $C_o$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração inicial de corante em solução aquosa,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração final de corante na solução,  $V$  é o volume de solução usado, em litros (L), e  $m$  é a massa em gramas (g) de adsorvente utilizada.

Além disso, o percentual de remoção de corante da solução aquosa foi calculado a partir da Equação (3):

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Por fim, realizou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de médias (Tukey) utilizando o software Origin, versão 8.0.

Com o objetivo de realizar um estudo de adsorção comparando os materiais zeolíticos obtidos e uma zeólita natural, selecionou-se, para os ensaios, uma amostra da zeólita clinoptilolita *in natura*, por possuir propriedades adsorptivas elevadas utilizadas em diversos processos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos nas análises de caracterização das amostras de zeólitas (comerciais e sintetizada, com tratamento e sem tratamento), bem como no estudo de adsorção do corante azul de metileno nos materiais com vistas à avaliação de sua capacidade para remoção de contaminantes em fase líquida.

O capítulo está dividido em etapas. Inicialmente, tratará da caracterização das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100, CBV-720) e da zeólita sintetizada (ER-ZeoY). Para cada zeólita avaliada, diferentes procedimentos foram adotados para a geração de mesoporosidade, relatados no capítulo anterior, tais como uso do líquido iônico (LI) como direcionador de estrutura, tratamentos químicos como dessilicação (DeSi) e desaluminação (DeAl) e síntese via moldagem supramolecular (MS). A caracterização dos materiais submetidos a cada tratamento também será apresentada e discutida.

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS ZEÓLITAS COMERCIAIS E SINTETIZADA

#### 4.1.1 Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 12 apresenta os resultados das análises químicas, realizadas por FRX, das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) e da sintetizada (ER-ZeoY), visando avaliar as razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 12. Composição química por FRX na forma de óxidos das zeólitas.

<b>Composição (%)</b>	<b>CBV</b>	<b>CBV-100</b>	<b>CBV-720</b>	<b>ER-ZeoY</b>
SiO <sub>2</sub>	56,86	49,62	80,27	48,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,51	22,21	17,18	23,36
TiO <sub>2</sub>	0,07	<0,05	0,05	<0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
CaO	<0,05	0,15	<0,05	<0,05
MgO	0,05	0,07	0,08	0,06
K <sub>2</sub> O	0,06	0,07	0,29	<0,05
Na <sub>2</sub> O	11,71	10,94	1,03	14,67
MnO	<0,05	<0,05	0,06	<0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,05	<0,05	1,46	<0,05
Perda ao Fogo	13,68	16,79	0,00	13,43

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Observa-se que os comportamentos de óxidos metálicos na zeólita Y sintetizada (ER-ZeoY) estão semelhantes aos percentuais da zeólita comercial CBV e CBV-100, porém a zeólita CBV-720 possui elevado percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>).

As zeólitas comerciais (CBV, CBV-100) e a zeólita sintética (ER-ZeoY) são constituídas, essencialmente, de silicato e aluminato. O alto teor de sódio, pode ser explicado por se tratar de zeólitas NaY, por serem sintetizadas em meio sódico. Já a zeólita CBV-720 apresenta um baixo teor de sódio, visto que sua forma catiônica é hidrogenada.

A Tabela 13 apresenta as razões molares entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das quatro zeólitas. Os valores dessa razão foram calculados a partir dos resultados de FRX.

Tabela 13. Razão molar entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente nas zeólitas.

<b>Tipo de zeólita</b>	<b>CBV</b>	<b>CBV-100</b>	<b>CBV-720</b>	<b>ER-ZeoY</b>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,53	3,80	7,95	3,51

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Convém destacar que as diferenças nas proporções de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre os quatro tipos de zeólitas Y consistiram em fator motivador para a condução dos estudos de criação de mesoporosidade, a fim de comparar possíveis diferenças no desempenho dos materiais.

#### 4.1.2 Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas das zeólitas Y. Na Figura 27, estão apresentados os difratogramas das amostras das zeólitas Y utilizadas neste estudo.

A Associação Internacional de Zeólita (IZA) padronizou diversos difratogramas de vários tipos de zeólitas. Na Figura 27, apresentam-se os DRXs da zeólita comercial na sua forma sódica NaY (CBV), zeólita Y na sua forma sódica NaY (CBV-100), zeólita comercial ultraestável HY (CBV-720) e zeólita Y sintetizada (ER-ZeoY).

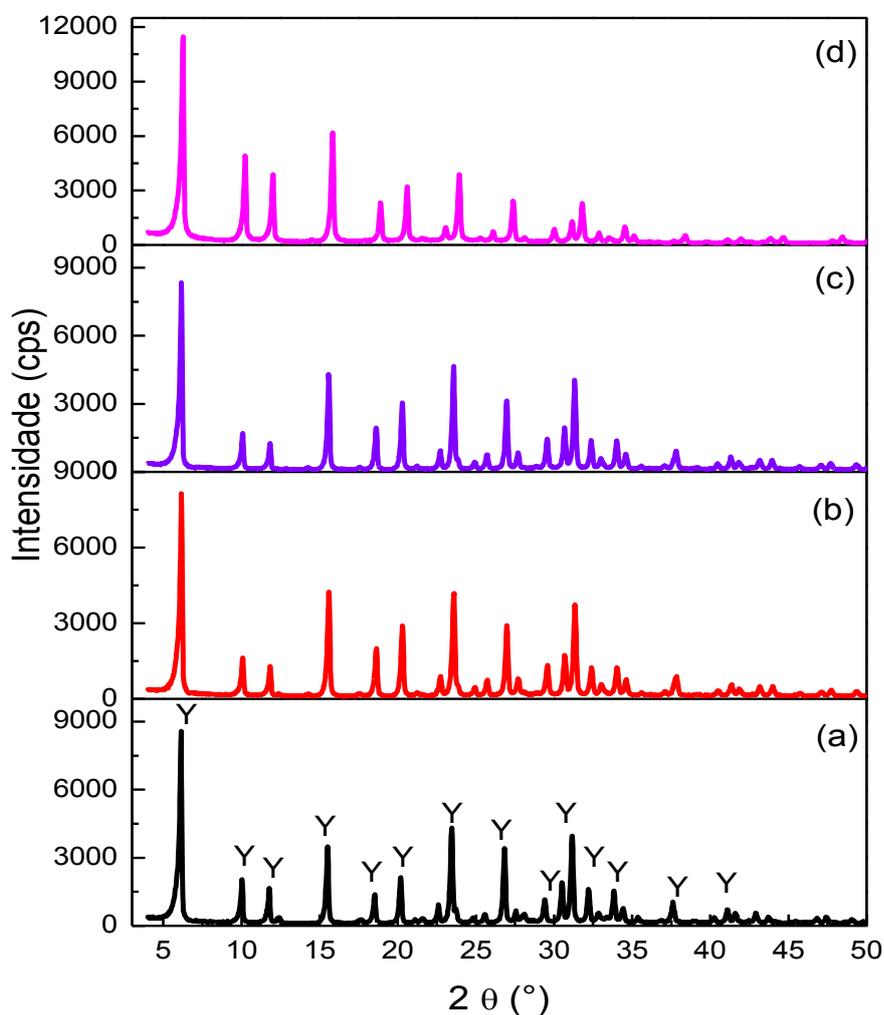
A estrutura da zeólita sintetizada (ER-ZeoY) é semelhante à zeólita tomada como referência (zeólita CBV). Observam-se picos bem definidos e estreitos indicando que as zeólitas sintetizadas obtidas caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza.

Com base nos difratogramas obtidos, observa-se a presença de picos correspondentes entre as amostras de zeólitas Y, porém com intensidades diferentes. A presença de picos correspondentes mostra que há cristalinidade entre as amostras e que há formação de zeólita Y.

Comparando os difratogramas das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100, CBV-720) e da zeólita sintetizada (ER-ZeoY), pode-se notar a presença de picos correspondentes, evidentes nas diferentes amostras de zeólitas. Deve-se dar, também, notoriedade ao primeiro pico presente, pois corresponde ao pico principal da zeólita NaY.

Além disso, a zeólita sintetizada (ER-ZeoY) apresenta picos correspondentes aos característicos da zeólita Y comercial, com picos de difração intensos em  $2\theta = 6,20^\circ; 10,30^\circ; 11,80^\circ; 15,80^\circ; 18,60^\circ; 20,0^\circ; 23,56^\circ; 26,93^\circ; 31,20^\circ; 34,00^\circ$  e  $37,60^\circ$ . De acordo com o padrão obtido na IZA (2019), com a ficha JCPDS 43-0168, tais picos são típicos da zeólita Y.

Figura 27. Comparação dos difratogramas das zeólitas utilizadas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.

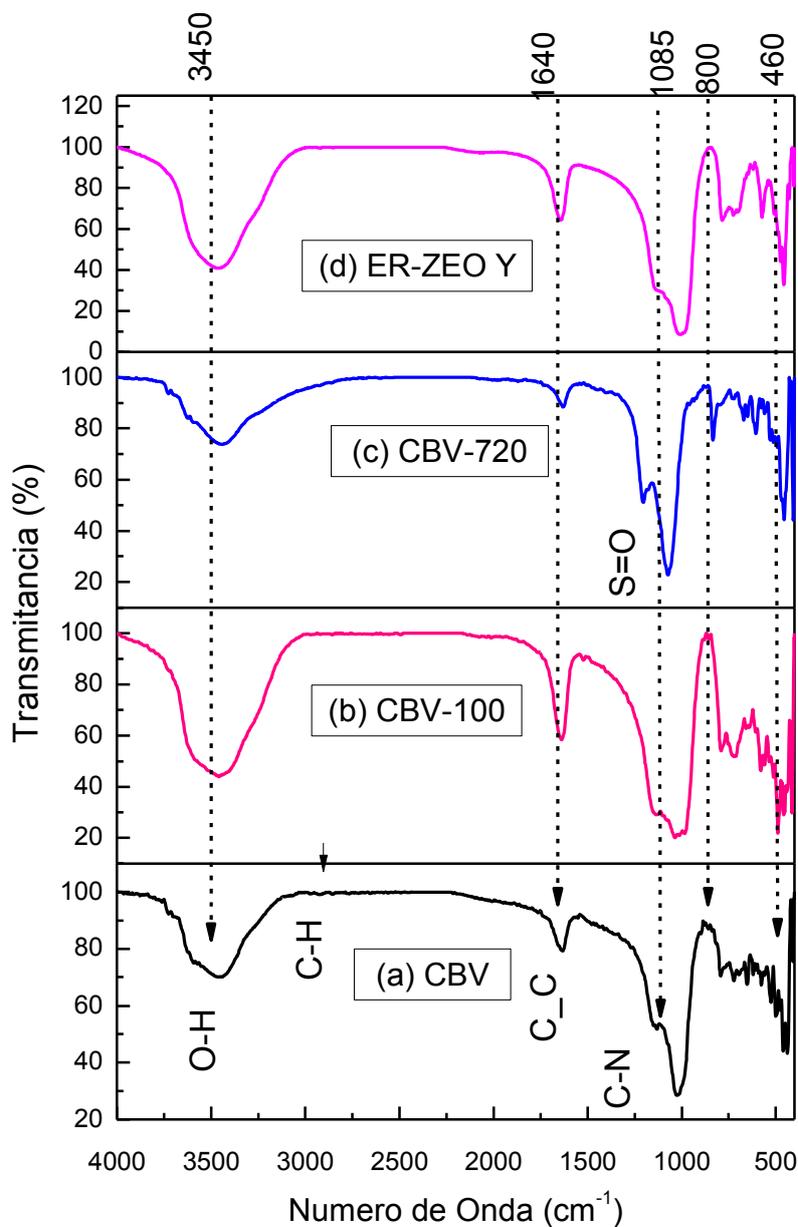


Fonte: elaborada pela autora (2019).

#### 4.1.3 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

Na Figura 28, observam-se os espectros obtidos através da aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) às amostras de zeólitas utilizadas neste estudo.

Figura 28. Comparação dos espectros de FTIR: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A partir dos espectros vibracionais de infravermelho, pode-se avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras.

As bandas características da estrutura de uma zeólita se encontra na região de 1100-450 cm<sup>-1</sup>. Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades TO<sub>4</sub> (T=Si ou Al) com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura. As unidades TO<sub>4</sub> primárias são combinadas de diversas formas, para formar diferentes tipos de poliedros, e, conseqüentemente, diferentes estruturas (OLIVEIRA *et al.*, 2014b).

De acordo com Kulprathipanja (2010), vibrações nas regiões entre  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades. Conforme descrito por Taufiqurrahmi, Mohamed e Bhatia (2011), nas regiões próximas de  $570\text{ cm}^{-1}$  a  $710\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem vibrações devido ao estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita Y. Ondas observadas, nas regiões  $1085\text{ cm}^{-1}$ , podem estar relacionadas com o estreitamento assimétrico das ligações de Si-O ou Al-O, enquanto que vibrações, nas regiões próximas a  $457\text{ cm}^{-1}$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , correspondem a deformações devido à presença dos mesmos elementos (HUO *et al.*, 2013).

Com base nos espectros obtidos, observou-se também que as zeólitas avaliadas vibraram com diferentes intensidades. Podem-se notar pequenas variações nos comprimentos de onda na região do espectro, no entanto há uma variação significativa na largura das ondas, a qual pode indicar que houve distinção na configuração e na concentração dos elementos na rede cristalina de cada espécie.

Os espectros apresentados, na Figura 28, foram utilizados para realizar uma comparação entre os materiais antes e após os processamentos realizados para obter um aumento no tamanho de poros.

De acordo com Hong *et al.* (2019), as modificações estruturais e a obtenção de um sistema hierárquico de mesoporos podem proporcionar a entrada de cátions e, conseqüentemente, aumentar a taxa de remoção de poluentes em efluentes contaminados.

#### **4.1.4 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varedura (MEV)**

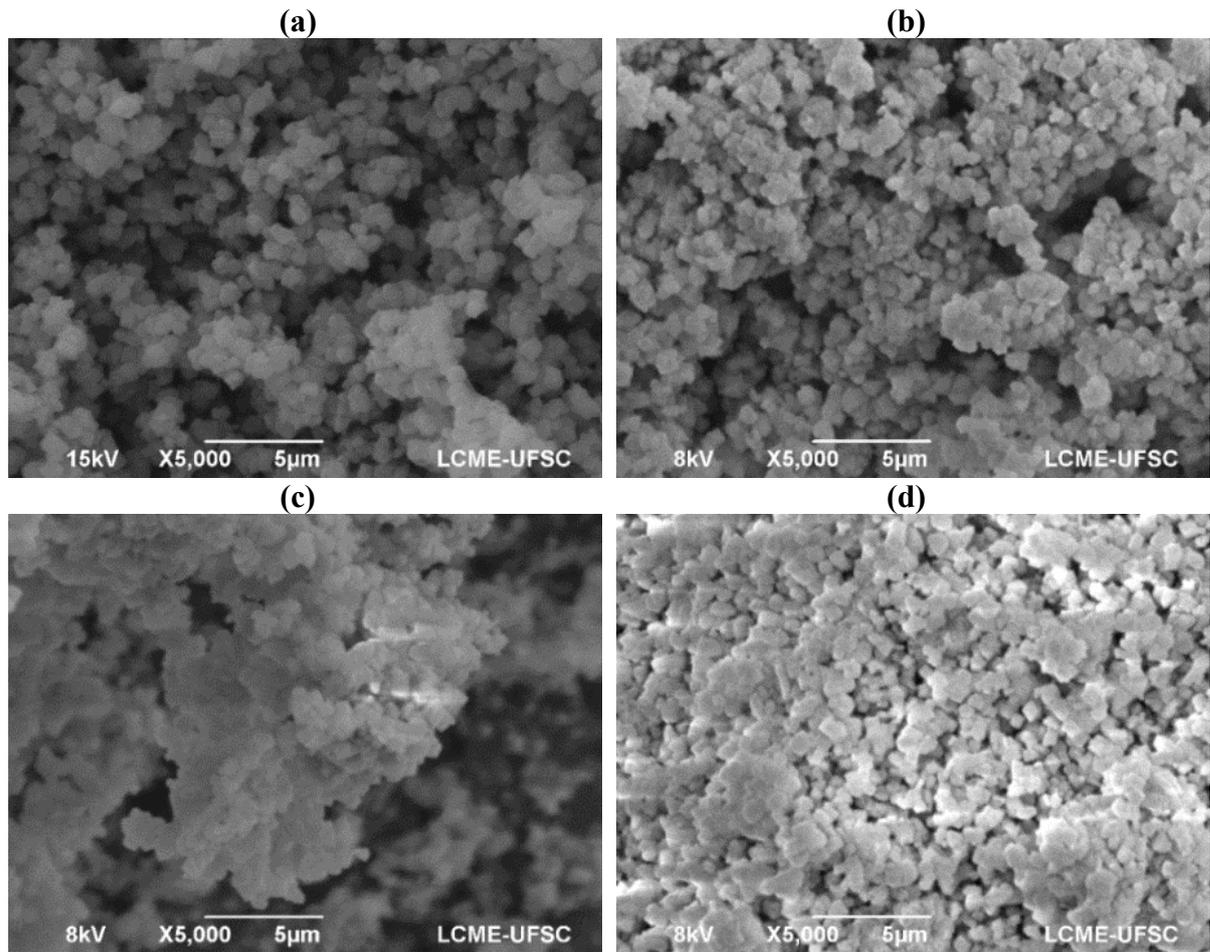
Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), avaliou-se a morfologia das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) e da zeólita sintetizada (ER-Zeo Y).

Na Figura 29, observa-se que as micrografias das amostras apresentam padrões morfológicos semelhantes, nos quais se podem notar as formas regulares, bem como um tamanho de partículas aproximadas.

Além disso, observa-se que as partículas das quatro zeólitas estão aglomeradas, possivelmente, devido ao crescimento simultâneo dos núcleos. Com base nas micrografias, as partículas apresentaram tamanhos e distribuição homogêneos.

Comparando de forma geral, a micrografia da amostra sintetizada (ER-ZeoY) com as micrografias das zeólitas comerciais, podem-se notar mais semelhanças com a zeólita CBV-100, nas Figuras 29b e 29d.

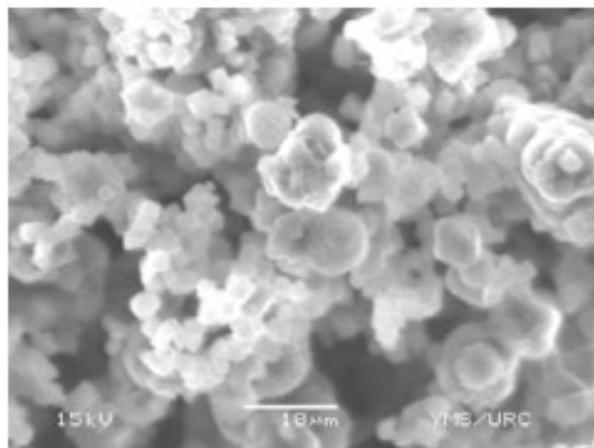
Figura 29. MEV das zeólitas utilizadas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720 e (d) ER-ZeoY.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Os resultados apresentados estão de acordo com Htay e Oo (2008), que sintetizaram a zeólita Y e obtiveram imagens de MEV com as características semelhantes à dos materiais analisados neste estudo. Ademais, apresentaram morfologia octaédrica típica de zeólita do tipo Y (Figura 30).

Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da zeólita Y



Fonte: HTAY e OO (2008).

#### 4.1.5 Análise de área específica (BET)

Na Tabela 14, são apresentados os valores da área específica das zeólitas Y determinados pelo método de BET.

Tabela 14. Análise de área específica superficial para as zeólitas aplicadas neste estudo.

Tipo de Zeólita Y	Área BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	FF* ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
CBV	834,0	690,8
CBV-100	787,7	900,0
CBV-720	1010,0	780,0
ER-ZeoY	709,4	-

\* Fornecido pelo fabricante.

Fonte: elaborada pela autora (2019).

O valor de área específica das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) foi distinto da especificada na identificação dessas zeólitas pelo fabricante (Tabela 14). De acordo com os valores, pode-se observar que todas as zeólitas (comerciais e sintetizada) apresentaram uma elevada área superficial. Embora o maior valor experimental tenha sido obtido para a zeólita comercial CBV-720, alcançou-se uma alta área superficial específica. No caso do material sintetizado neste estudo (ER-ZeoY), também o valor é alto devido ao aumento da densidade de microporos (BORTOLATTO, 2014).

Segundo Yates (1968), a elevada área específica contribui para a alta capacidade de troca iônica e alta eficiência de adsorção e catálise devido à presença de cavidades espaçosas na estrutura cristalina. Desse modo, as zeólitas, avaliadas neste trabalho, apresentam

características adequadas para serem utilizadas como adsorventes, como será confirmado na sequência.

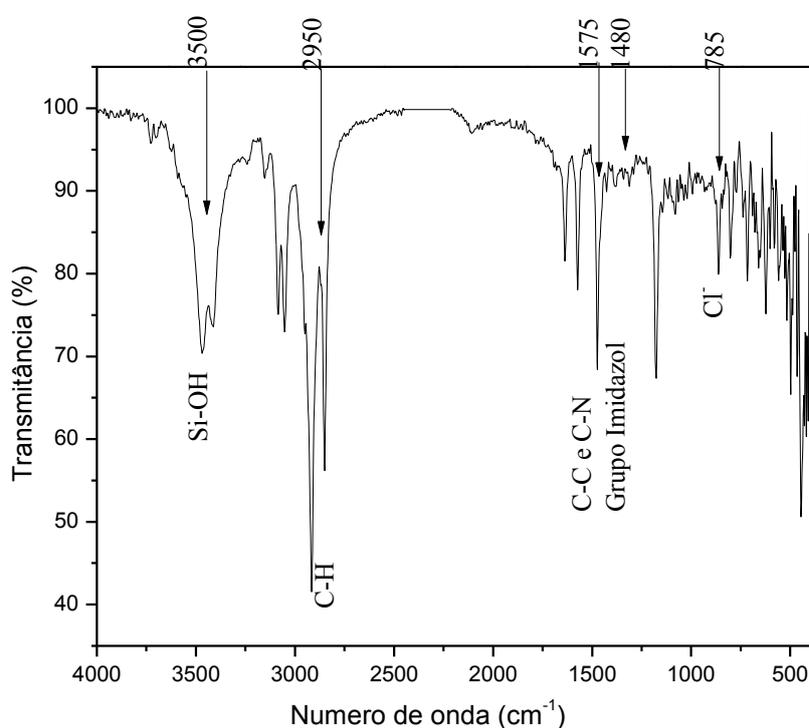
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO OBTIDO

O líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio foi caracterizado através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de avaliar as bandas dos grupos funcionais deste material.

### 4.2.1 Análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 31 apresenta o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do líquido iônico obtido de acordo com o procedimento previamente descrito.

Figura 31. Espectro de FTIR do líquido iônico obtido.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

O espectro de FTIR do líquido iônico puro, cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C<sub>16</sub>mimCl), apresenta bandas na região próxima de 3500 cm<sup>-1</sup> correspondente ao grupo silanol

(Si-OH). De acordo com Thomas *et al.* (2018), os picos, nas regiões de comprimento de onda entre 3462 e 1634  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídos à presença de OH. As bandas, em torno de 2950 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , são correspondentes aos grupos metila e metileno (C-H), e as bandas, em 1575 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas a C-C e C-N do anel imidazólio. Além disso, a banda, em 785  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao íon cloreto.

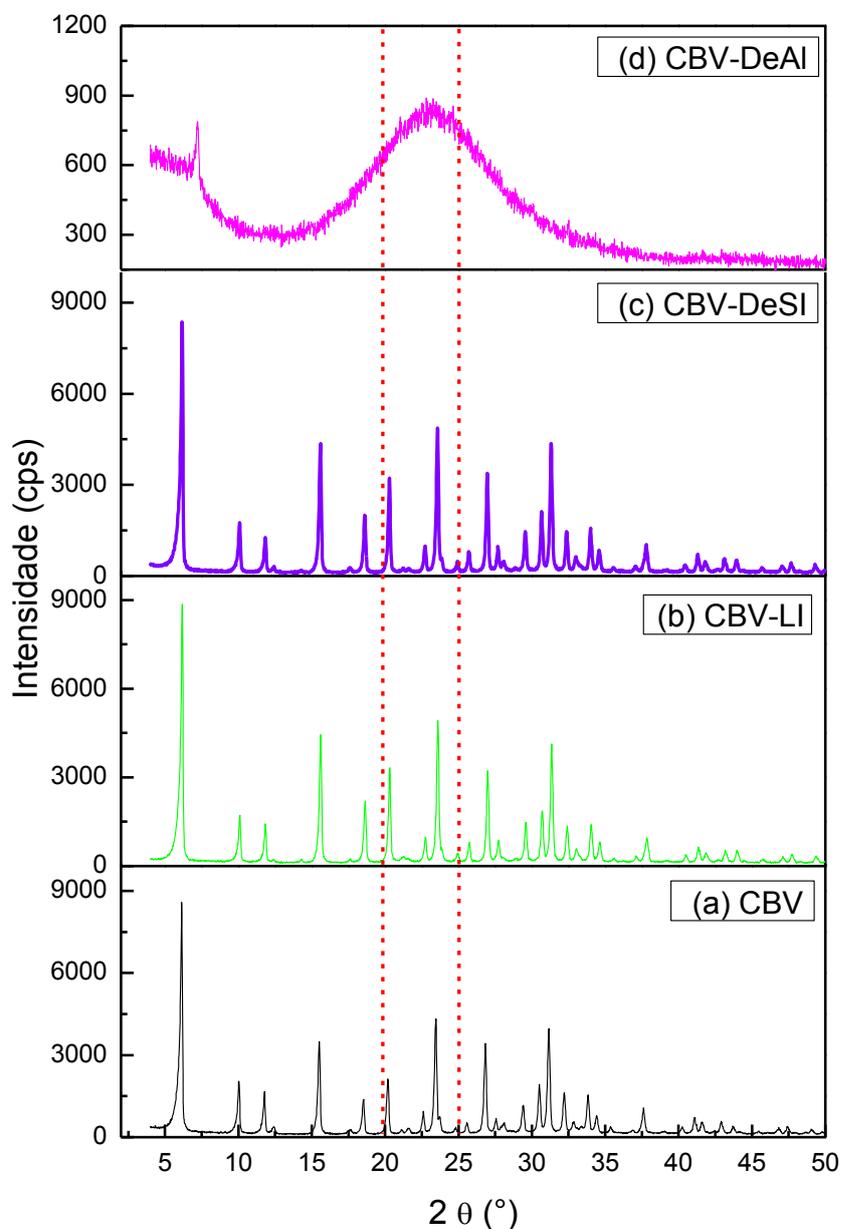
### 4.3 CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS ZEÓLITAS PROCESSADAS PARA CRIAÇÃO DE MESOPOROSIDADE

Conforme descrição prévia, diferentes processos foram avaliados para a criação de mesoporosidade nas zeólitas estudadas (CBV, CBV-100, CBV-720 e ER-ZEoY), a saber: uso de líquido iônico como direcionador de estrutura, tratamentos químicos (dessilicação e desaluminação) e, por fim, síntese via moldagem supramolecular. Neste item, serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação das diferentes técnicas nas zeólitas avaliadas.

#### 4.3.1 Difratomogramas (DRX) das zeólitas com e sem tratamento

Na Figura 32, são apresentados os difratogramas (DRX) obtidos para a zeólita comercial CBV sem tratamento e após ser submetida a tratamentos químicos por desaluminação e dessilicação, bem como direcionamento de estrutura por líquido iônico.

Figura 32. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ZeoY-CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

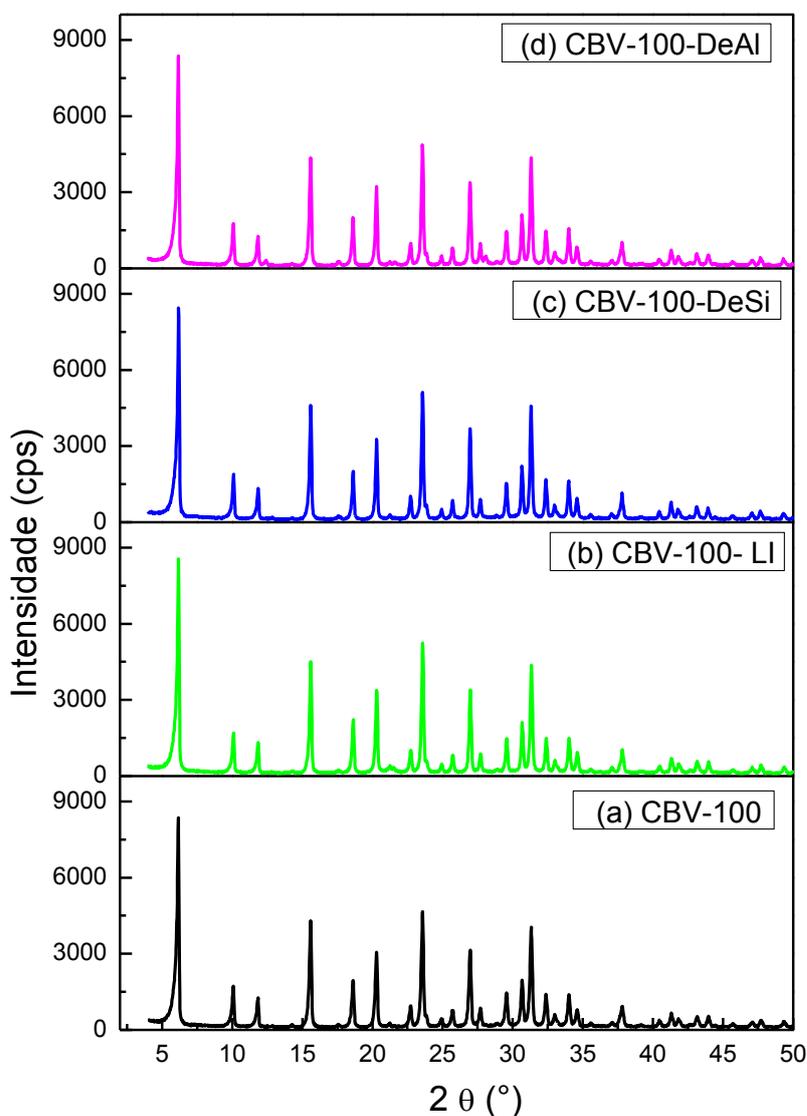
Observa-se, a partir da Figura 32, que a estrutura cristalina da zeólita comercial CBV manteve-se, essencialmente, inalterada, quando diferentes tratamentos foram aplicados, nomeadamente, o tratamento químico de desaluminação e o direcionamento de estrutura por meio de líquido iônico.

Ao se aplicar o tratamento de desaluminação, perdeu-se, entretanto, a cristalinidade do material, possivelmente, devido à remoção total ou parcial de átomos de alumínio da rede zeolítica.

Segundo Müller (2000), esse fato pode ser explicado, em virtude de o alumínio retirado não ser substituído por nenhum outro átomo de agente externo, resultando na formação de vacâncias na estrutura com possível perda de cristalinidade. Esses espaços vazios, no entanto, podem ser preenchidos por átomos de silício extra-rede (cuja origem não é bem conhecida), levando a uma recristalização simultânea à desaluminação.

Por outro lado, a estrutura cristalina da zeólita comercial CBV-100 manteve-se intacta após a aplicação dos tratamentos para a criação de mesoporosidade, conforme se pode observar na Figura 33.

Figura 33. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.

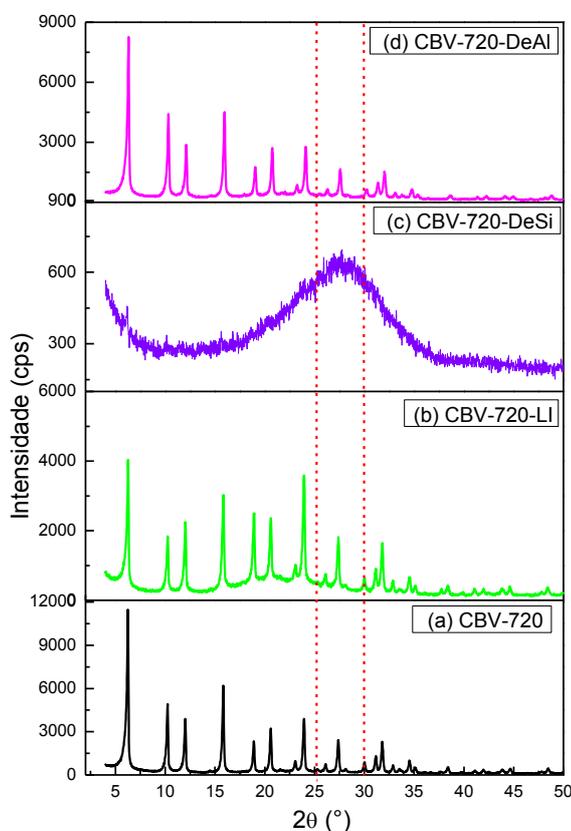


A amostra CBV-100 ressaltou picos similares ao padrão estabelecido pela IZA (Figura 33-a), e a amostra dessilicada (Figura 33-c) apresentou os principais picos característicos e respectivas intensidades relativas da CBV-100, o que demonstra que a sua estrutura cristalina foi conservada mesmo após o tratamento básico. Os tratamentos de desaluminação e síntese com líquido iônico (Figuras 33-d e b) também mantiveram a cristalinidade do material.

O procedimento, adotado neste trabalho, aproxima-se ao reportado por Aouali *et al.* (1988) para a cristalinidade de zeólitas Y submetidas a tratamento similar. Para investigar se o procedimento foi eficaz para obtenção e aumento de mesoporos, as zeólitas foram encaminhadas para a análise de área específica, com resultados, que serão exibidos e discutidos posteriormente.

Na Figura 34, são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras de zeólita comercial CBV-720 sem tratamento e após ser submetida ao tratamento químico de dessilicção e desaluminação, bem como direcionamento de estrutura por líquido iônico.

Figura 34. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ZeoY-CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Claramente, no material, ocorreu a manutenção da estrutura cristalina, quando submetido aos tratamentos de desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico, entretanto a Figura 34-c mostra a fragilidade da estrutura cristalina da zeólita obtida, quando aplicado o procedimento de dessilicação. Observa-se que o tratamento adotado resultou na destruição completa da estrutura, levando a um material amorfo. Isto pode ter ocorrido, pois houve uma extração de átomos de silício da rede zeolítica, como reportado por TAO *et al.* (2006).

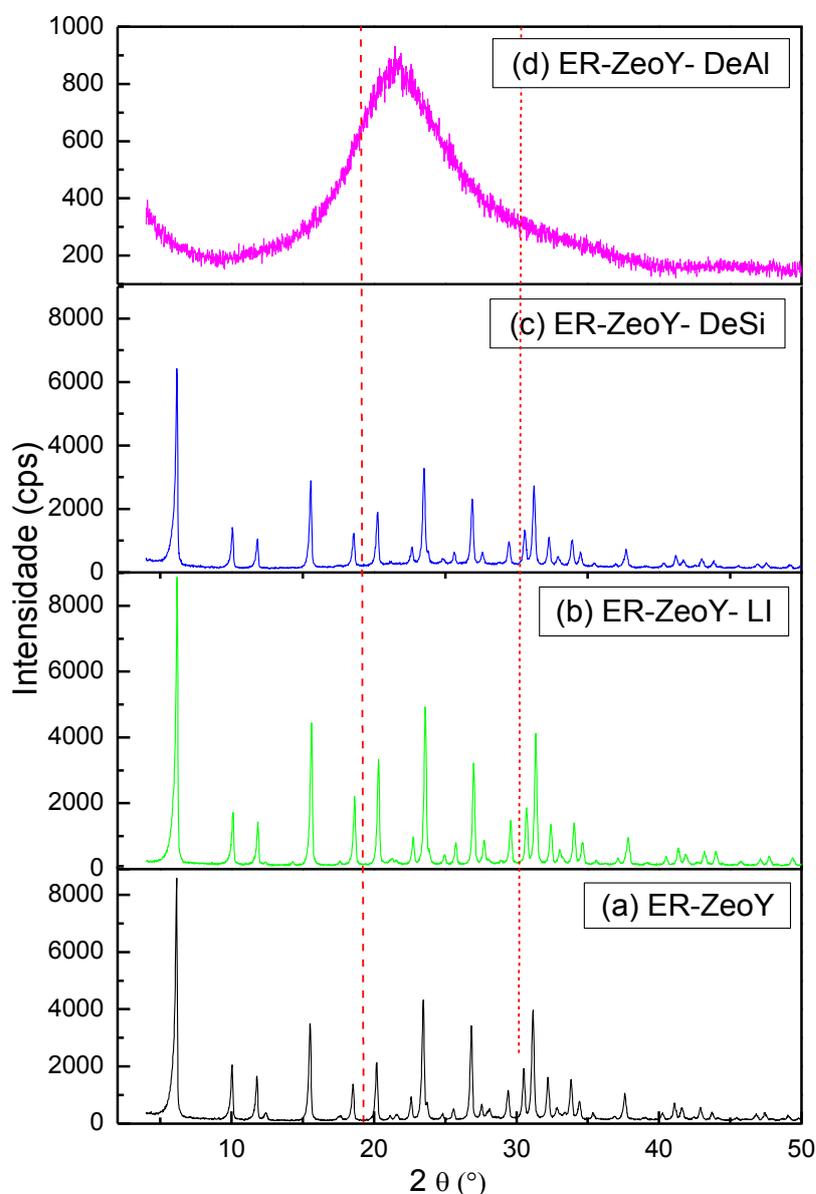
O processo de dessilicação foi estudado no trabalho de Thang *et al.* (2012) em uma vasta faixa de concentração de NaOH, na qual se observa que um tratamento alcalino suave não conduz a redução expressiva da cristalinidade da zeólita, bem como não possibilita a obtenção da fase mesoporosa. À medida que este vai se tornando mais severo, a zeólita tem sua cristalinidade reduzida, e a fase mesoporosa pode ser obtida cada vez com melhor ordenamento, chegando a um estágio em que o tratamento alcalino torna-se tão severo que a estrutura zeolítica torna-se amorfa. Sendo assim, o controle do tratamento alcalino é fundamental na obtenção de um material que combine de forma satisfatória uma fase mesoporosa com bom ordenamento e uma fase microporosa sem grandes perdas de cristalinidade, conservando suas propriedades ácidas.

Há que se ressaltar que os difratogramas obtidos concordam plenamente com os padrões disponibilizados pela IZA (2019) para zeólitas do tipo Y ultraestáveis (CBV-720). Além disso, nota-se, conforme já destacado anteriormente, que picos estreitos e intensos foram obtidos, caracterizando a cristalinidade típica de materiais zeolíticos.

Groen *et al.* (2004) investigaram o procedimento de dessilicação para zeólitas do tipo ZSM-5, beta, mordenita e ferrierita. Os autores concluíram que a aplicação desse tratamento se mostrava eficiente para a criação de mesoporosidade em zeólitas com relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 30 e inferior a 50. Conforme mostrado neste trabalho, o procedimento não pode ser estendido para zeólitas do tipo HY (CBV-720), por estarem fora desse intervalo de razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  citado por Groen e colaboradores. Ou seja, neste trabalho, o tratamento básico (dessilicação), adotado para zeólita com uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 30, comprometeu a cristalinidade do material, resultando em uma estrutura amorfa (Figura 34-c).

A Figura 35 apresenta os difratogramas obtidos, comparando-se à zeólita sintetizada (ER-ZeoY) sem tratamento e amostras do material submetidas a tratamentos por desaluminação, dessilicação e direcionamento de estrutura por líquido iônico.

Figura 35. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

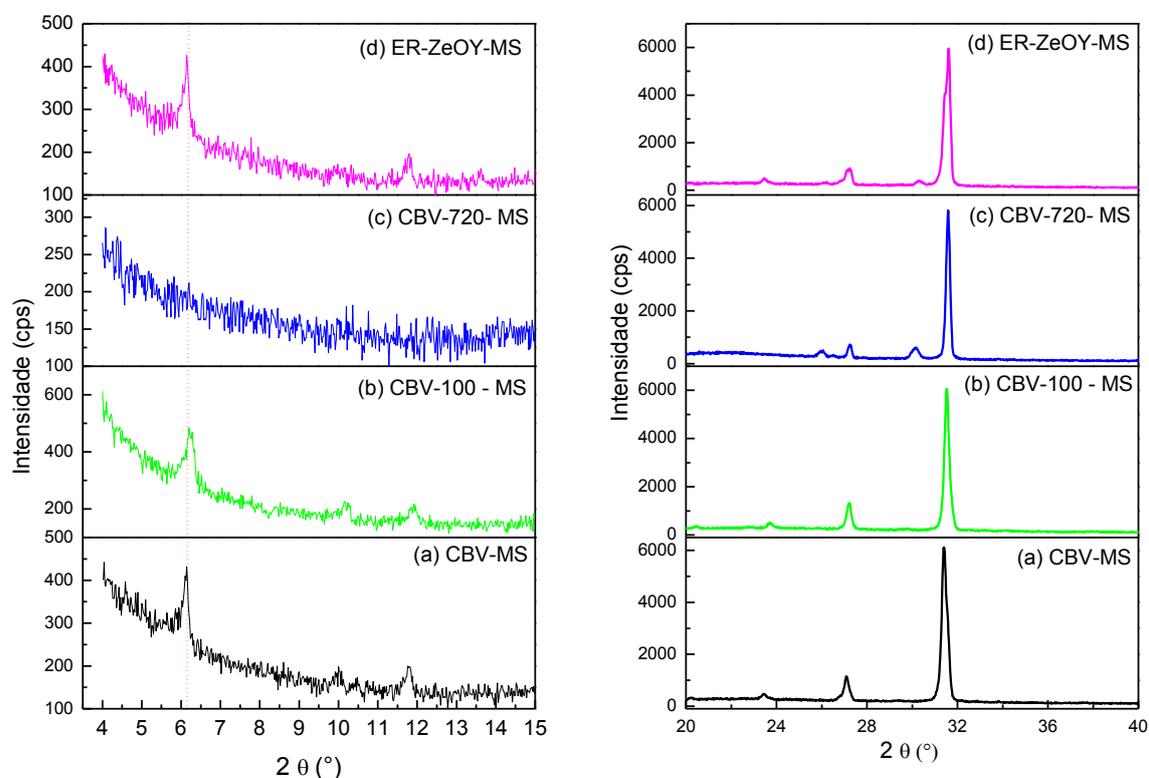
É evidente, a partir da imagem, que os tratamentos por dessilicação e direcionamento da estrutura por líquido iônico mantiveram a estrutura cristalina do material. Todavia, ao se submeter o sólido ao tratamento químico por desaluminação para a criação de mesoporosidade, houve a destruição completa da estrutura, levando a um material amorfo. De acordo com Van Donk *et al.* (2003) na lixiviação ácida, ocorre um tratamento severo da zeólita com um ácido forte, ocasionando a remoção do alumínio da rede cristalina que pode levar à amorfização. A eficiência dessa técnica depende da natureza do ácido e da zeólita utilizada, que, neste caso, é uma zeólita sintetizada (ER-ZeoY).

Andêra *et al.* (1985) estudaram a desaluminação, via lixiviação ácida com HCl, na zeólita. Foi observado que a desaluminização ocorre, preferencialmente, na camada mais externa das zeólitas e que, em condições extremas com pH=1, a estrutura deste tipo de zeólitas é bem afetada.

O difratograma de raios X da amostra ER-ZEOY-LI (Figura 35-b) demonstrou que a estrutura da zeólita permaneceu praticamente inalterada, comprovando que a rota que empregou líquido iônico para a formação da zeólita hierárquica permitiu obter a estrutura cristalina da zeólita faujasita, o que pode ser visto n Figura 35-a. Comparado com as análises feitas para a amostra preparada, via tratamento químico de dessilicação (Figura 35-c), o difratograma exibido pela amostra submetida ao tratamento com líquido iônico exibiu uma estrutura cristalina com comportamento mais próximo da estrutura da amostra original (Figura 35-a). O comportamento de similaridade na intensidade e largura de picos foi uma das maiores diferenças entre as zeólitas mesoporosas obtidas através de tratamento empregando modeladores de estruturas, enquanto que a mesoporosidade obtida por ataques químicos possui menor ordenamento em sua estrutura, uma vez que estas são metodologias destrutivas, como mencionado por Nascimento (2010).

Finalmente, a Figura 36 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) e sintetizada (ER-ZeoY) de zeólitas submetidas ao tratamento de moldagem supramolecular para a criação de mesoporosidade.

Figura 36. Comparação dos difratogramas das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

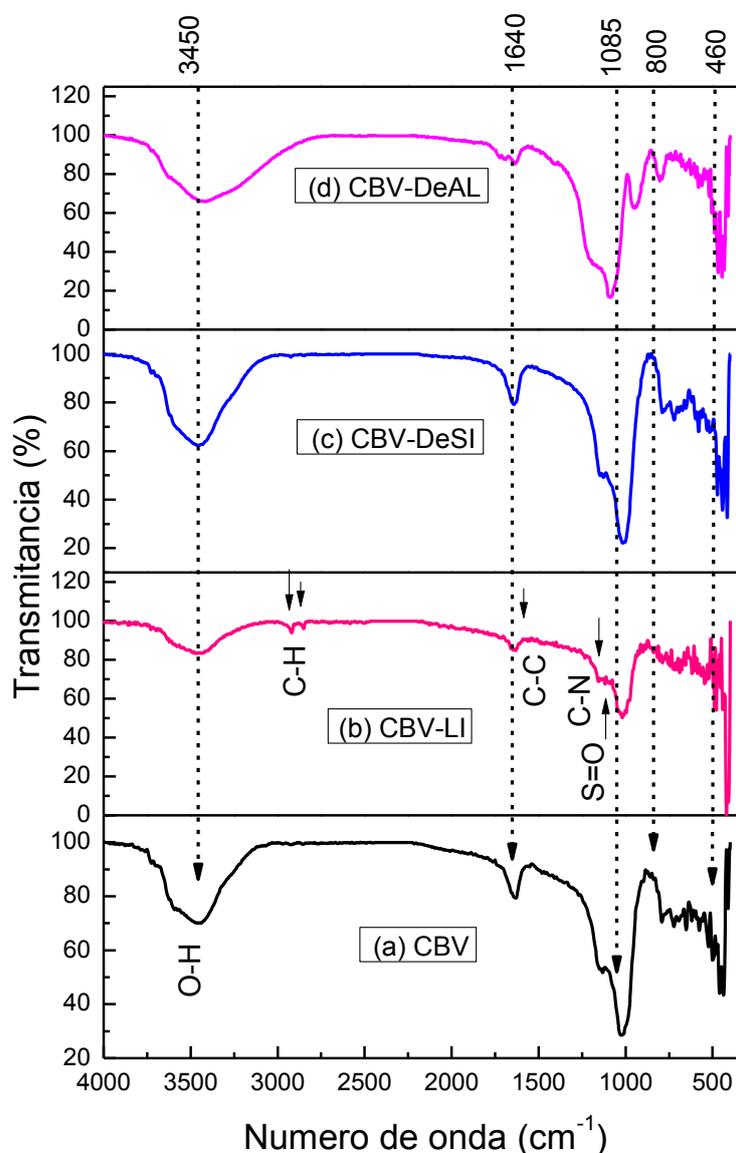
Comparando os difratogramas, após o processamento, via moldagem supramolecular (MS), observa-se que eles foram preservados, em todos os picos em  $2\theta = 23,56; 26,93$  e  $31,20^\circ$ . Além disso, o pico em  $2\theta = 6,20^\circ$  foi mantido para as CBV-MS, CBV-100-MS e ER-ZeoY-MS, portanto o tratamento por moldagem supramolecular manteve características de cristalinidade das zeólitas avaliadas. Observa-se, ainda, que há alguns materiais amorfos na superfície das amostras de zeólitas processadas, provavelmente, atribuídos à cristalização incompleta no processo de formação da nova amostra de zeólita Y.

#### 4.3.2 Espectros de FTIR das zeólitas com e sem tratamento

Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das zeólitas comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) e sintetizada (ER-ZeoY), por meio da técnica de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, as quais foram tratadas para a obtenção de estrutura modificada com hierarquia de tamanho de poros.

Observa-se, a partir da Figura 37, que os picos nos números de onda de 460, 800 1085, 1640 e 3450  $\text{cm}^{-1}$  podem ser identificados em todas as amostras, ou seja, tanto na zeólita CBV sem tratamento quanto naquelas submetidas aos tratamentos químicos por dessilicação e desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico para a obtenção de mesoporosidade, ou seja, os picos característicos, mostrados anteriormente na Figura 31 de cada zeólita podem ainda ser observados após os tratamentos.

Figura 37. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

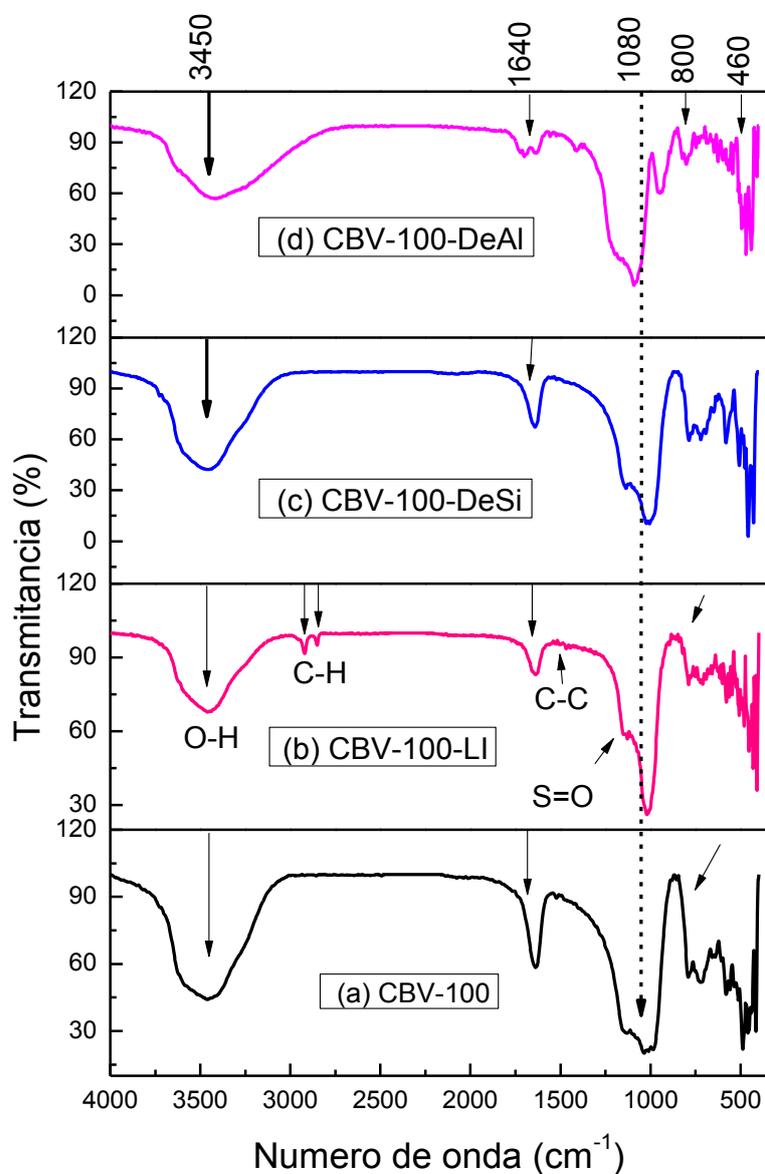
De acordo com Kulprathipanja (2010), vibrações, nas regiões entre 3450  $\text{cm}^{-1}$  e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades. Taufiqurrahmi, Mohamed e

Bhatia (2011) também observaram que, nas regiões próximas de  $570\text{ cm}^{-1}$  a  $710\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem vibrações devido ao estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita Y. Ondas vibracionais, observadas nas regiões de  $1085\text{ cm}^{-1}$ , podem estar relacionadas com o estreitamento assimétrico das ligações de Si-O ou Al-O, enquanto que as vibrações, nas regiões próximas a  $457\text{ cm}^{-1}$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , correspondem a deformações devido à presença dos mesmos elementos (HUO *et al.*, 2013).

Nas zeólitas comerciais CBV, submetidas aos tratamentos para a criação de mesoporosidades, os grupos funcionais foram mantidos, porém, ao submeter o material ao tratamento com líquido iônico (Figura 37-b), observou-se o aparecimento de novos picos vibracionais na região próxima a  $2950\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo C-H. Outra alteração, visível no espectro de FTIR (Figura 37-d), é o desaparecimento da banda entre os comprimentos de onda na região próxima a  $800\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Bortolatto *et al.* (2017) é nessa região do espectro que se encontram os picos vibracionais referentes às interações de Al-O. Os resultados estão em conformidade com a literatura, visto que o referido espectro foi obtido a partir da amostra de zeólita desaluminada.

Semelhantemente, observa-se, a partir da Figura 38, que o tratamento da zeólita comercial CBV-100 resultou na manutenção dos grupos funcionais do material original (a), no aparecimento das ondas vibracionais após a inserção do líquido iônico (b) e no deslocamento do pico a  $800\text{ cm}^{-1}$  após a desaluminação. No tratamento realizado na zeólita CBV-100 dessilicada (c), houve uma diminuição da intensidade do pico no comprimento de onda próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , sendo que é nessa região que se encontram os grupos funcionais referentes às ligações entre O-Si-O, segundo Moreira *et al.* (2019).

Figura 38. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.

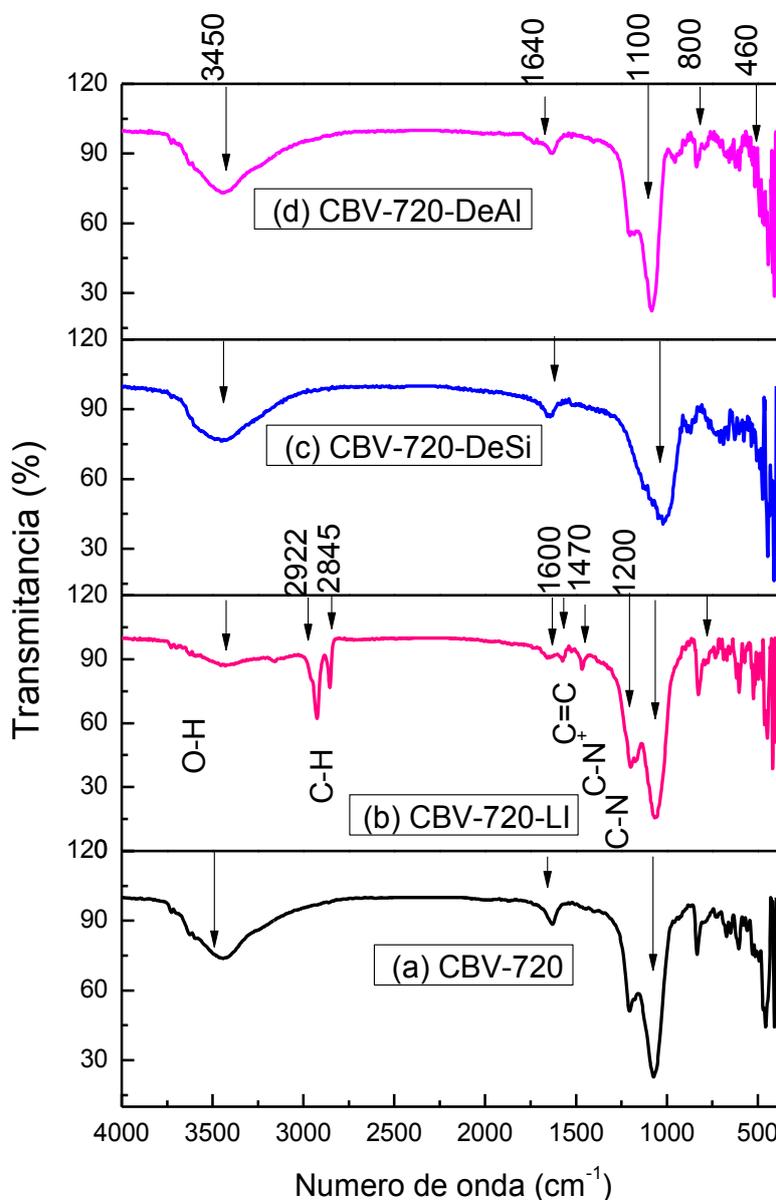


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Ao ser submetida aos tratamentos por dessilicação e desaluminação, a zeólita comercial CBV-720 também manteve, essencialmente, a mesma estrutura de grupos funcionais e as modificações estruturais semelhantes às zeólitas CBV e CBV-100, como se pode observar na Figura 39. Entretanto, ao submeter o material ao tratamento com líquido iônico, observou-se que houve um aumento na intensidade do pico na região próxima a 2950 cm<sup>-1</sup>, ou seja, é possível que a interação do líquido iônico com a zeólita CBV-720 tenha ocorrido de forma mais efetiva. O espectro de FTIR (Figura 39-b) apresentou também outras pequenas bandas nas regiões entre 1200-1600 cm<sup>-1</sup>, as quais podem ser atribuídas à presença do C-N e do C-C do

anel imidazólio, devido ao tratamento realizado com o líquido iônico (cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio). Uma característica que pode ser destacada na amostra, após os processamentos, é a diminuição da intensidade do pico na região próxima a  $800\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de Al-O, pois a amostra (Figura 39-a), de acordo com as especificações do fabricante, possui razão molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 30 (Tabela 13).

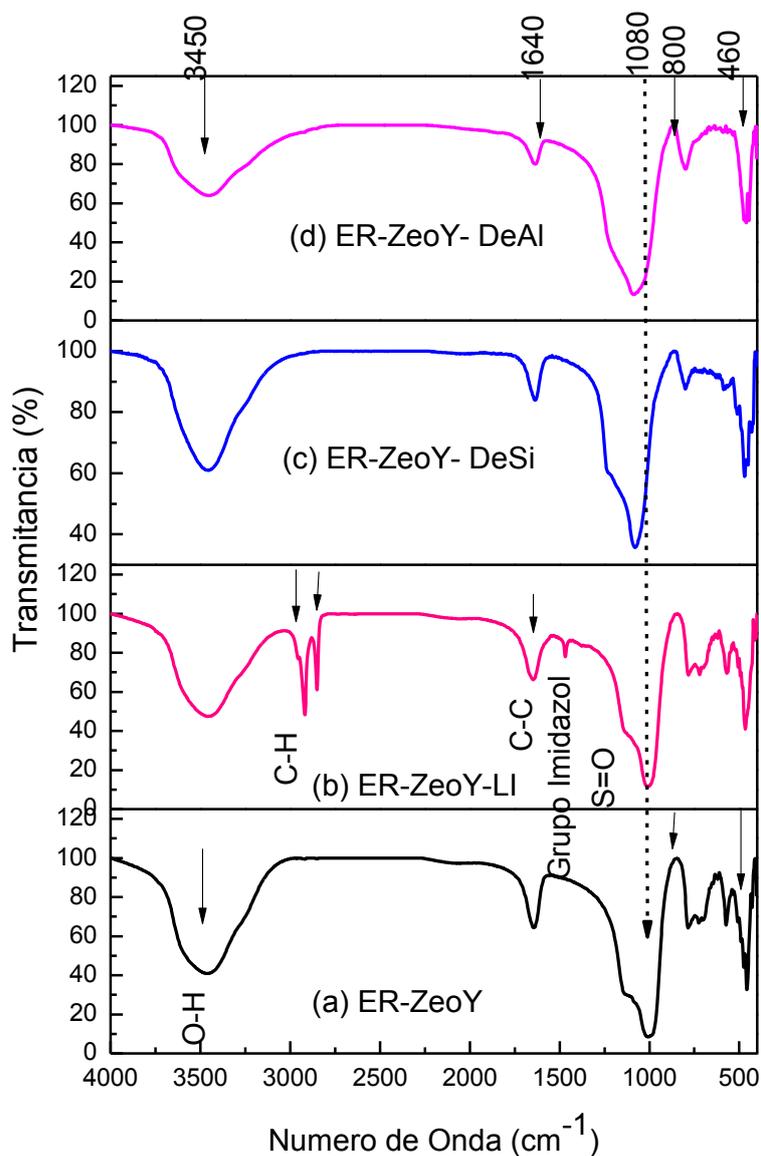
Figura 39. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A mesma tendência, anteriormente observada, foi verificada, neste estudo, para a zeólita (ER-ZeoY) sintetizada, como se pode observar na Figura 40. Essencialmente, os mesmos grupos funcionais foram encontrados, quando se comparou o material original com aquele submetido aos tratamentos químicos por dessilicação e desaluminação para a criação de mesoporosidade. Aparentemente, a amostra submetida ao tratamento com líquido iônico demonstrou, contudo, uma interação microestrutural significativa, conforme observado pelos picos intensos que surgiram na região próxima a  $2950\text{ cm}^{-1}$ , como um aumento da banda correspondente às interações das ligações entre o carbono.

Figura 40. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.



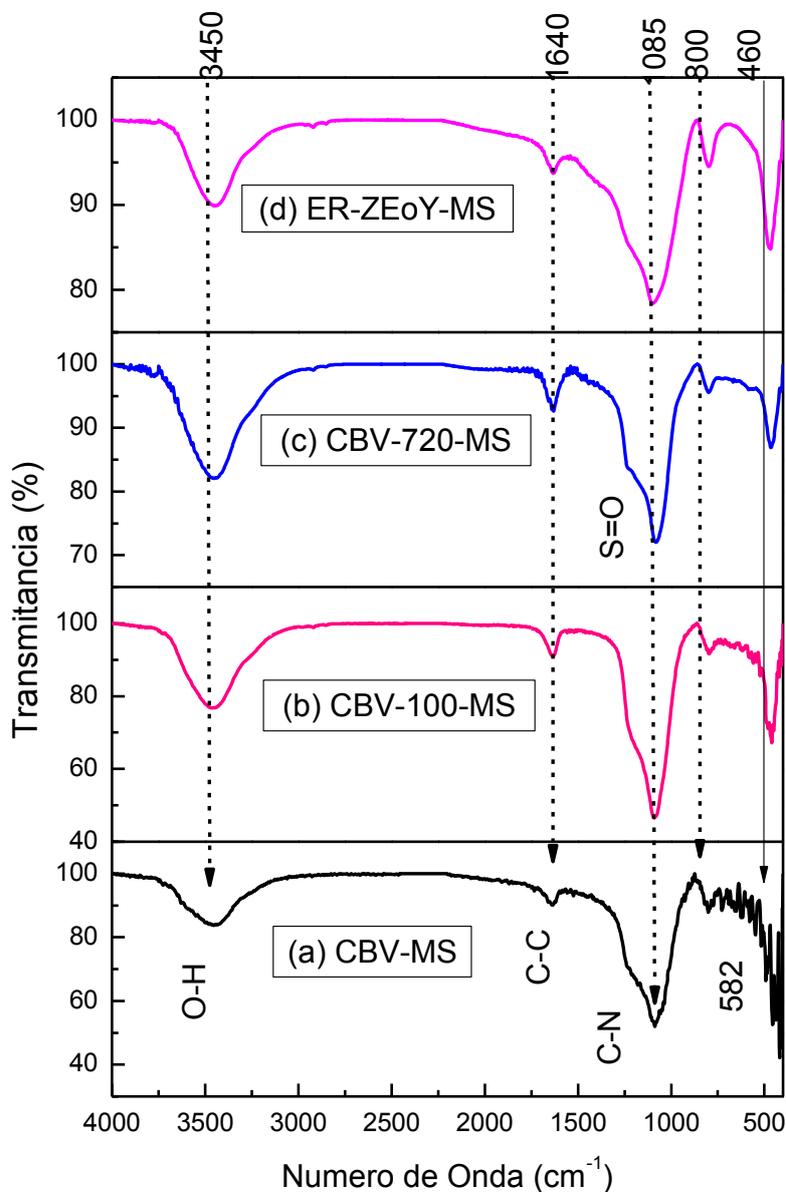
A Figura 41 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as zeólitas comerciais (CBV, CBV-100 e CBV-720) e sintetizada (ER-ZeoY) antes e após serem tratadas por moldagem supramolecular para a obtenção de mesoporosidades.

A partir dos resultados de FTIR, apresentados na Figura 41, verificou-se que o tratamento, via moldagem supramolecular, promoveu alterações na estrutura dos materiais. Os grupos funcionais estão localizados, praticamente, nas mesmas regiões dos números de onda, no entanto houve uma diminuição na intensidade e no comprimento de onda em todos os espectros. Observa-se também que os picos, situados na região próxima a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , foram deslocados para regiões mais altas do espectro. De acordo com Bortolatto *et al.* (2017) é nessa região do espectro que se encontram os picos vibracionais referentes às interações de Al-O. Os resultados seguem aqueles da literatura, visto que o referido espectro foi obtido a partir da amostra de zeólita desaluminada. As regiões onde se situam os grupos O-H foram, visivelmente, reduzidas. As transformações microestruturais indicam que houve uma transformação da estrutura cristalina das zeólitas Y processadas para a obtenção de uma nova estrutura com tamanho de poros maiores.

Os resultados, obtidos através da técnica de FTIR, conforme aqueles obtidos pela técnica de MET, onde foi possível observar grandes alterações na morfologia das quatro zeólitas testadas.

Os resultados de BET confirmam um aumento no diâmetro do poro de, aproximadamente, 300% para a zeólita ER-ZeoY, mais de 200% para as zeólitas CBV e CBV-100 e mais de 400% para a zeólita CBV-720.

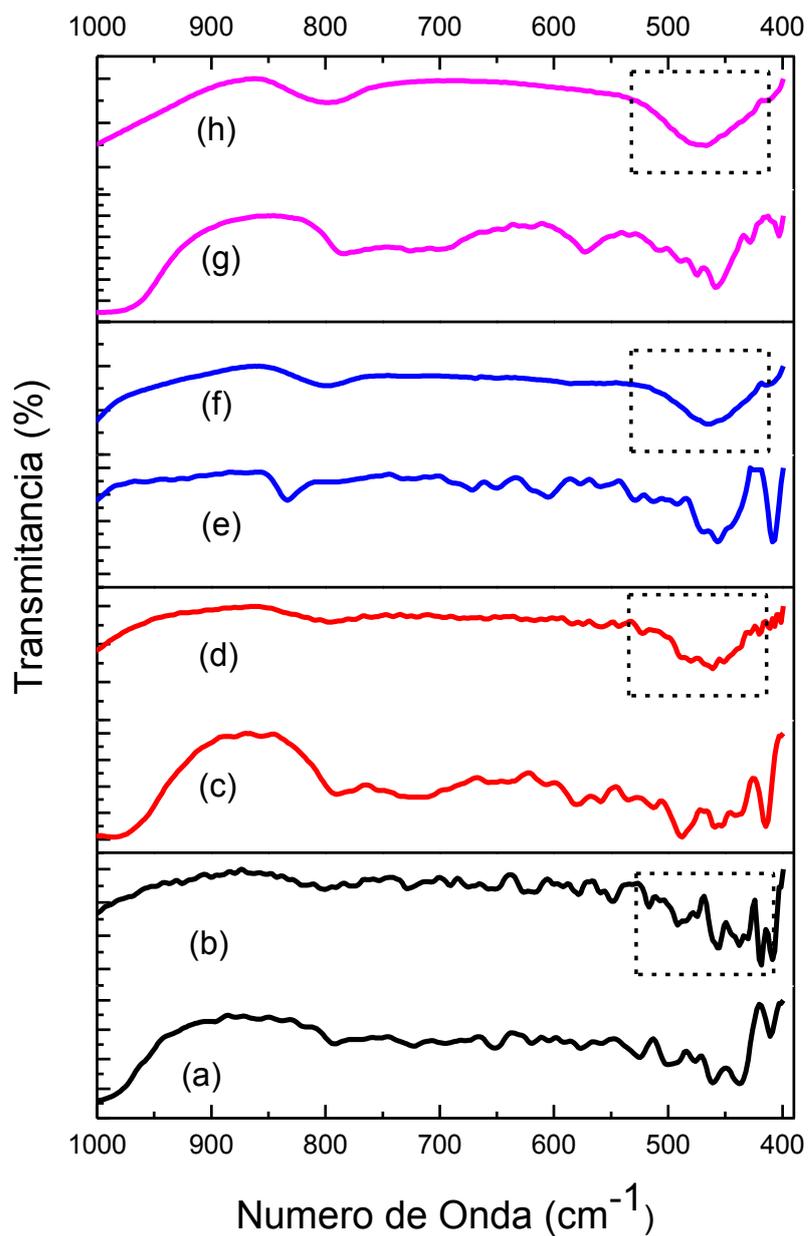
Figura 41. Espectro de FTIR das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A Figura 42 apresenta um aumento na região entre 400 e 1000 cm<sup>-1</sup>. É possível, ainda, observar o aparecimento de um pico amplo na região entre 400 e 550 cm<sup>-1</sup>, após os tratamentos (conforme demarcado nos espectros). De acordo com Liu *et al.* (2019), as bandas, na região de 400-550 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas às ligações de Si-O.

Figura 42. Detalhes na região entre 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de FTIR das zeólitas antes e após o tratamento de moldagem supramolecular (a) CBV; (b) CBV-MS; (c) CBV-100; (d) CBV-100-MS; (e) CBV-720; (f) CBV-720-MS; (g) ER-ZeoY e (h) ER-ZeoY-MS.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A Tabela 15 apresenta um resumo das principais frequências vibracionais observadas em materiais zeolíticos, a partir das análises de FTIR, bem como as vibrações referentes à presença do líquido iônico.

Tabela 15. Principais picos de vibrações presentes nas zeólitas processadas (BROYER *et al.* (2002); SOUZA *et al.* 2005; HUO *et al.* 2013) e no líquido iônico (SACHSE *et al.* 2015).

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições (Zeólitas)</b>
3450-3472	Grupos de hidroxilas internos e externos na da água estrutural
2924-2856	Estiramento entre o C-H dos grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1650-1644	Água adsorvida na superfície do material
1240-1234	Estiramento Si-O assimétrico
1092-1085	Vibrações nos tetraedros da ligação Si-O ou Al-O
964-954	Vibração Si-OH ou Si-O
800-794	Estiramento simétrico da ligação O-Si-O
466-454	Estiramento simétrico da ligação O-Si-O
570-710	Estiramento simétrico dos tetraedros internos da zeólita Y
<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições (líquido iônico)</b>
3500	Grupo silanol (Si-OH)
2950	Grupo metila e metileno (C-H)
1480	C-C e C-N do anel imidazólio
1575	C-C e C-N do anel imidazólio
785	Íon cloreto (Cl <sup>-</sup> )

Fonte: elaborada pela autora (2019).

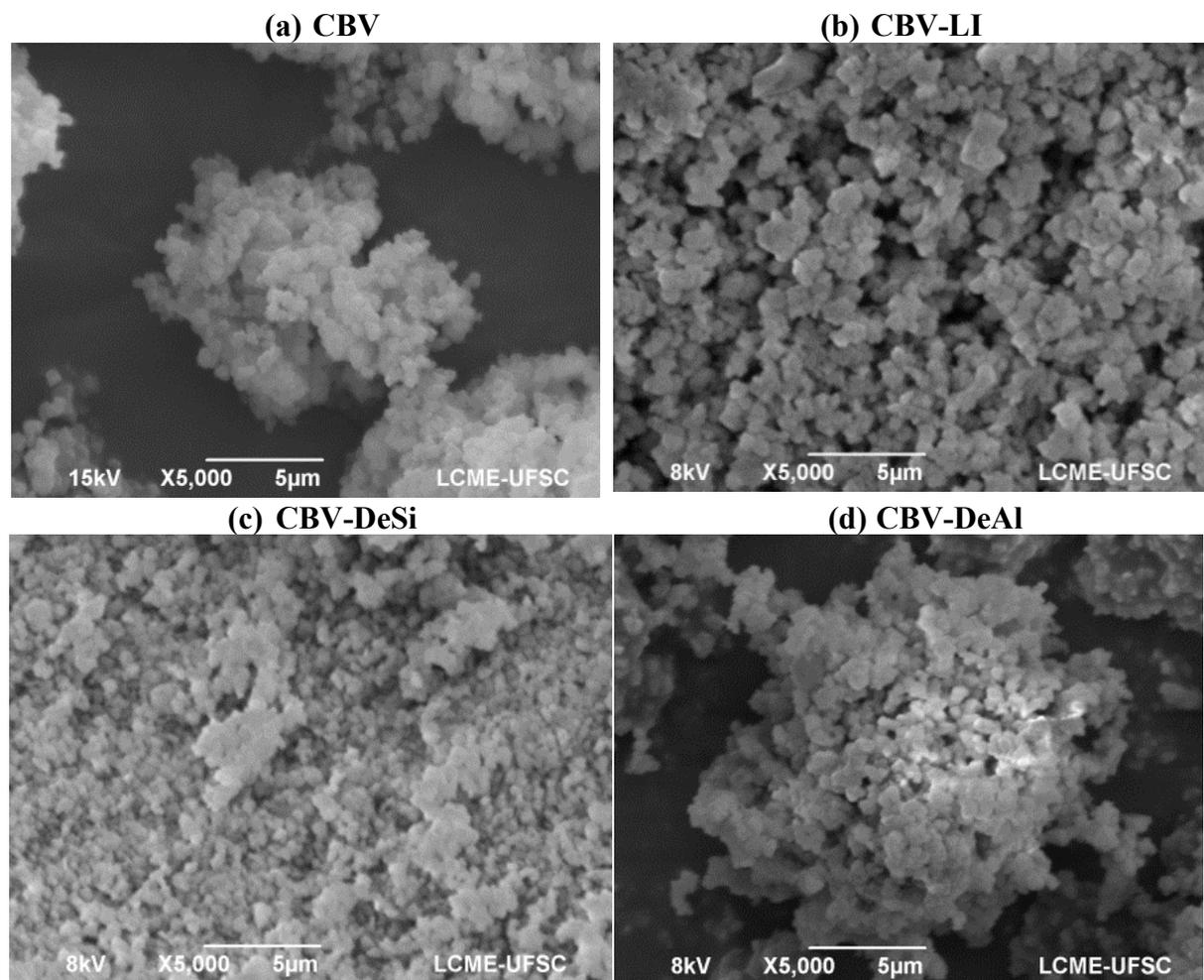
### 4.3.3 Morfologia (MEV) das zeólitas com e sem tratamento

A Figura 43 (a) apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV sem tratamento e após ser submetida aos tratamentos químicos de dessilicação e desaluminação, bem como direcionamento de estrutura por líquido iônico.

Nota-se que, ao se aplicar o tratamento com líquido iônico (b), a estrutura do material manteve-se, essencialmente, a mesma em relação à amostra sem tratamento. É possível observar que as partículas estão aglomeradas, possivelmente devido ao crescimento simultâneo dos núcleos.

Por outro lado, diferenças foram observadas, quando o material foi tratado quimicamente por dessilicação (c) e desaluminação (d). Após o tratamento por dessilicação, partículas menores, porém ainda aglomeradas e distribuídas homoganeamente, foram obtidas. Algumas regiões de compactação também são notadas, no entanto, ao submeter o material ao tratamento por desaluminação, observou-se que as partículas apresentaram distribuição heterogênea de tamanho e aglomeraram-se em flocos.

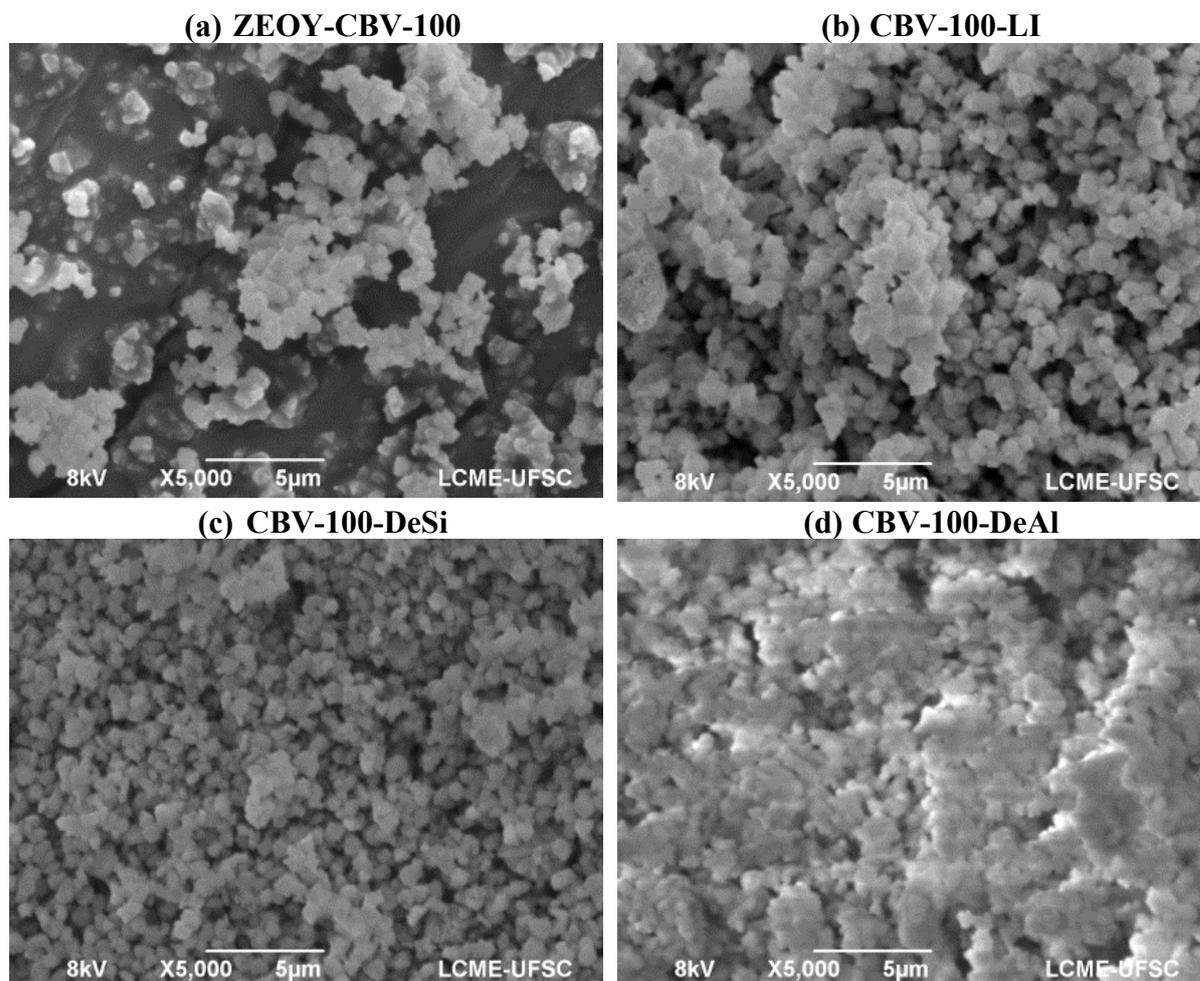
Figura 43. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

As características morfológicas da zeólita comercial CBV-100, por sua vez, podem ser observadas na Figura 44.

Figura 44. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.

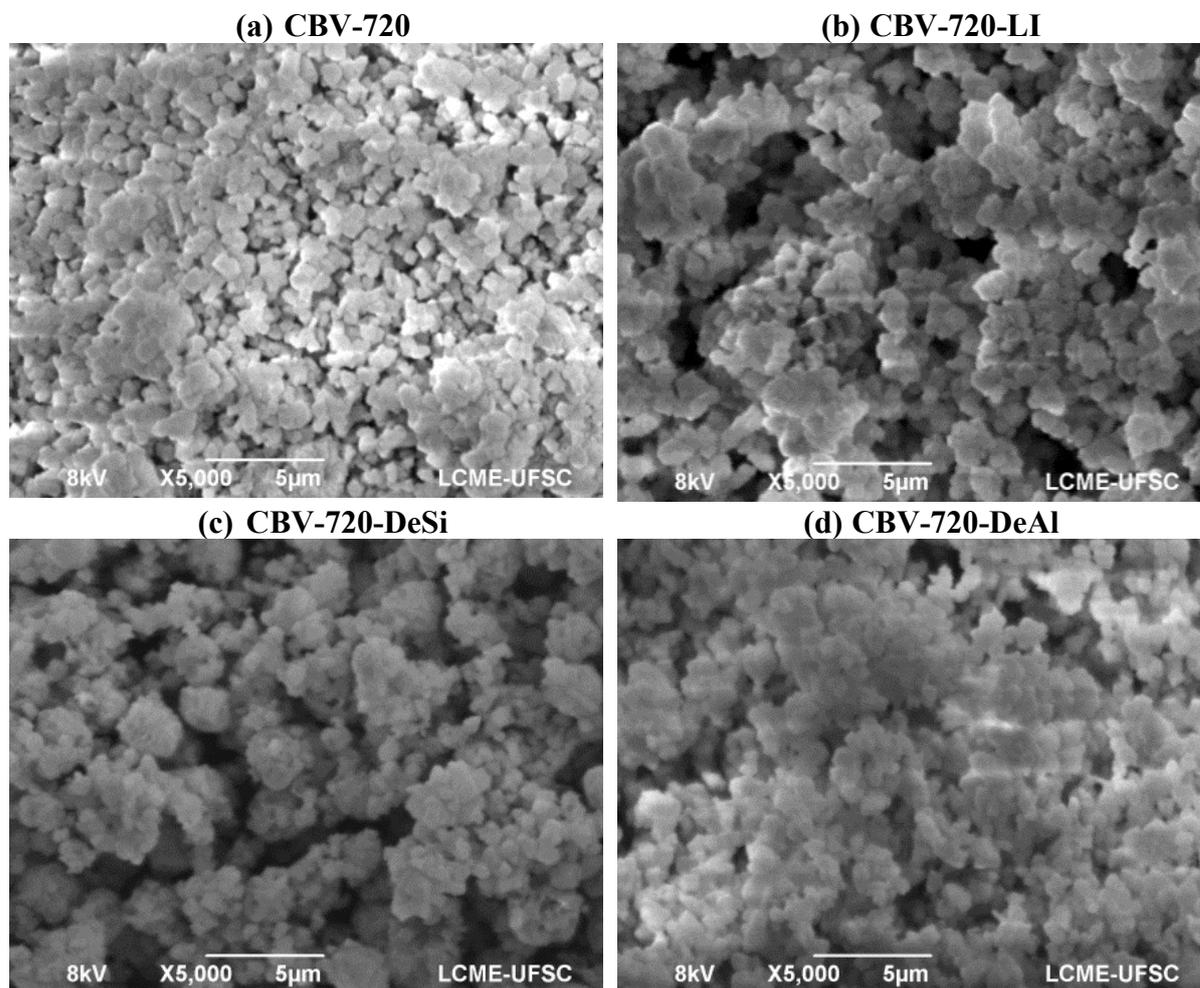


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Observa-se, novamente, que as partículas apresentam alto grau de aglomeração. O material, tratado com líquido iônico e por dessilicação, manteve, essencialmente, o formato octaédrico, e as partículas apresentaram homogeneidade de tamanho e distribuição. Já, no caso da zeólita tratada por desaluminação, nota-se uma agregação significativa do material.

A Figura 45 (a) apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV-720 sem tratamento após passar por tratamento por dessilicação e desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico. Observa-se que o material se apresenta compactado em seu estado original. Os tratamentos por líquido iônico (b), dessilicação (c) e desaluminação (d) resultaram na obtenção de partículas com tamanho e distribuição homogêneos e aglomerados.

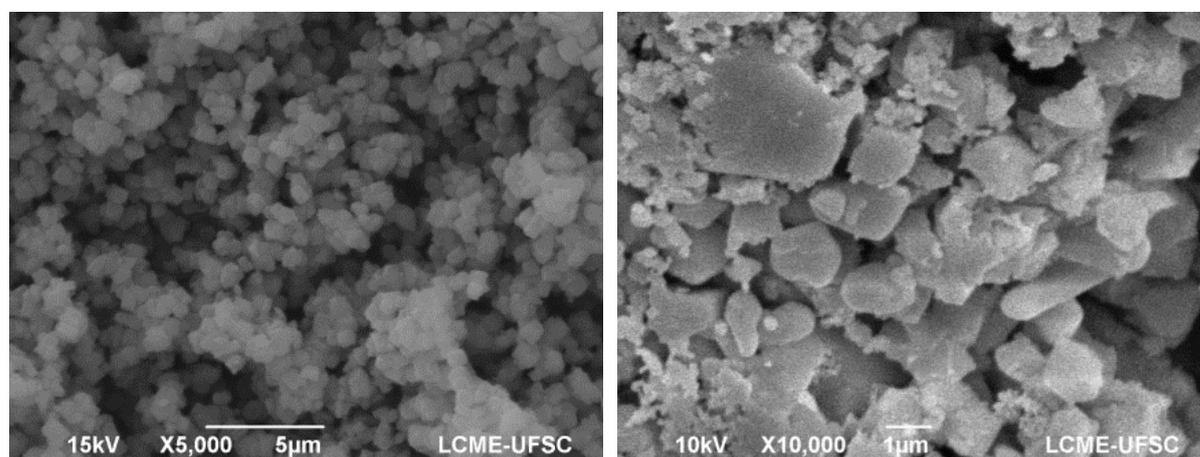
Figura 45. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A Figura 46, por sua vez, apresenta a zeólita sintetizada neste estudo (ER-ZeoY), em seu estado original (sem tratamento).

Figura 46. Imagens de MEV da zeólita Y sintética (ER-Zeo Y) sem tratamento.

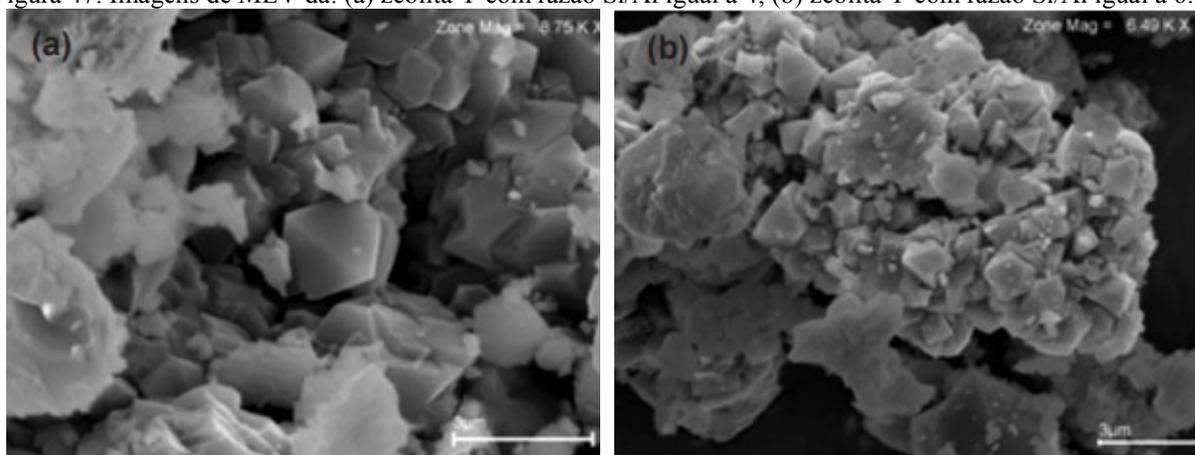


Fonte: elaborada pela autora (2019).

A morfologia da amostra sintetizada se apresenta similar às morfologias das zeólitas comerciais já apresentadas, na qual a zeólita do tipo faujasita é identificada por formas octaédricas (bipiramidal). Nota-se, na micrografia, que o cristal se apresenta bem definido, indicando, assim, boa cristalinidade para a fase sintetizada. A morfologia da ER-ZeoY apresentou características semelhantes às zeólitas, apresentadas nos trabalhos de Xing *et al.* (2015).

Estas morfologias também foram observadas na síntese de zeólita Y, no trabalho de WANG *et al.* (2013). Observa-se, na Figura 47, que há formação de cristais de zeólita faujasita, com morfologia octaédrica e feições geminadas (intercrescidos), semelhantes à zeólita do estudo (ER-ZeoY).

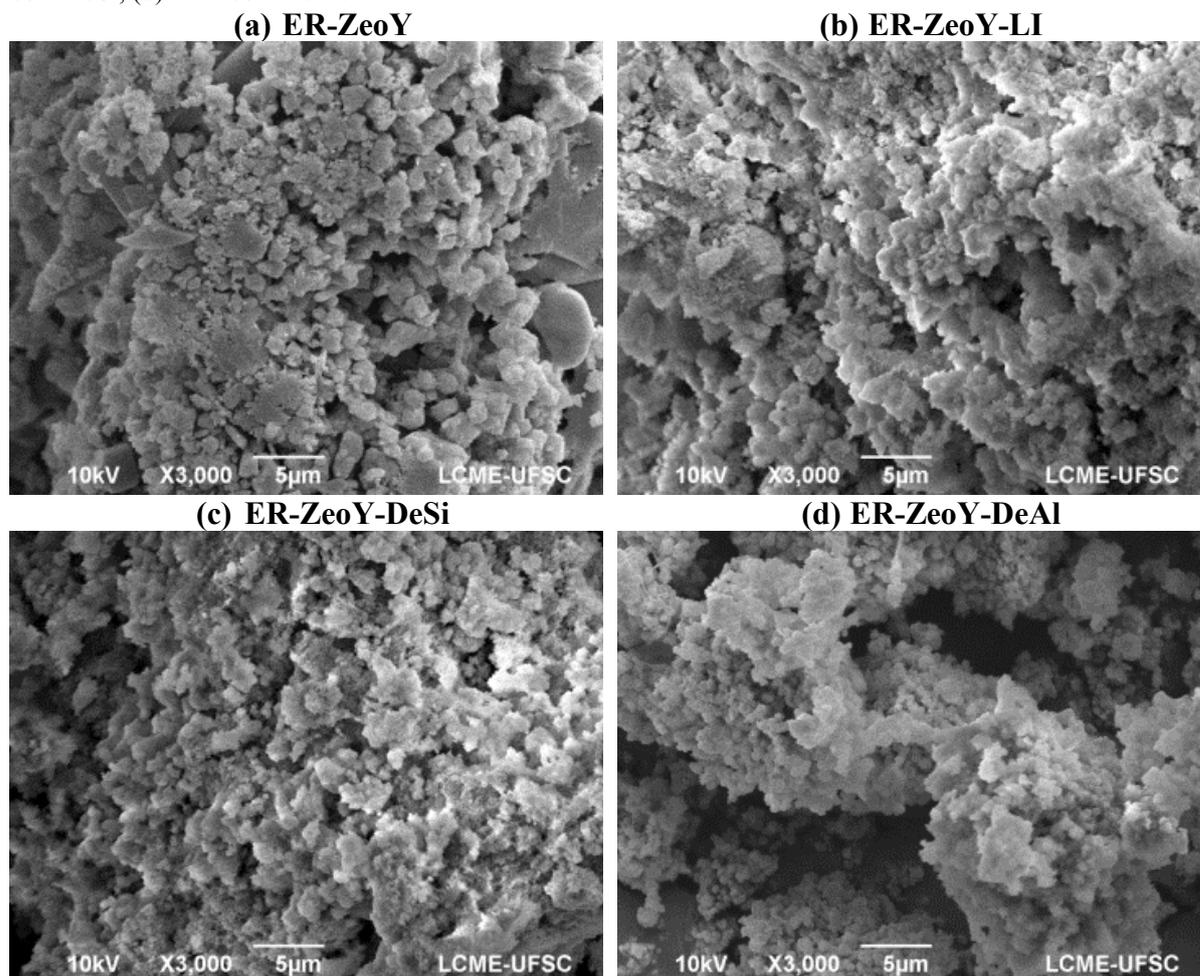
Figura 47. Imagens de MEV da: (a) zeólita Y com razão Si/Al igual a 4; (b) zeólita Y com razão Si/Al igual a 6.



Fonte: WANG *et al.* (2013).

A Figura 48 (a) apresenta a morfologia da zeólita sintetizada sem tratamento após passar por tratamento por dessilicação e desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico. Observa-se que o material se apresenta compactado em seu estado original. Os tratamentos por líquido iônico (b), dessilicação (c) e desaluminação (d) resultaram na obtenção de partículas com tamanho e distribuição homogêneos e aglomerados.

Figura 48. Comparação das imagens de MEV das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.

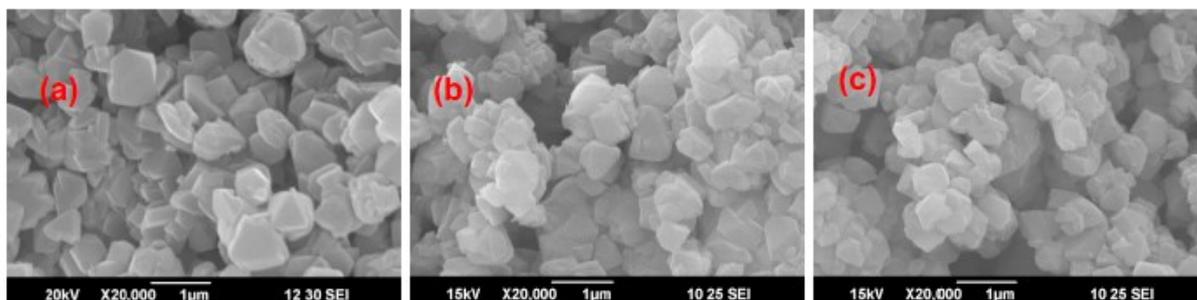


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Morfologicamente, não houve diferença no formato dos cristais típicos da zeólita Y antes e após os tratamentos líquido iônico (b), dessilicação (c) e desaluminação (d), o que permite concluir que os cristais das zeólitas são preservados após os tratamentos.

No trabalho de Cortez (2016), o autor investigou processos de dessilicação e desaluminação em zeólitas do tipo Y e concluiu que a morfologia da zeólita apresentou-se inalterada, conforme mostrado na Figura 49.

Figura 49. Imagens de MEV da: (a) zeólita de partida Y; (b) após o tratamento ácido-desaluminação e (c) após o tratamento alcalino-dessilicação.



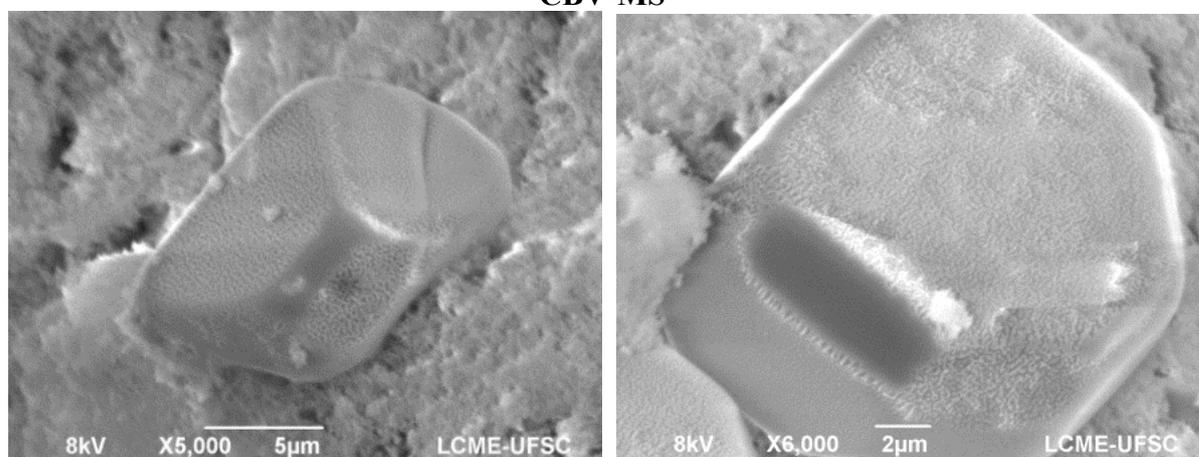
Fonte: CORTEZ (2016).

A Figura 50 apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV via moldagem supramolecular (MS). Como ilustrado na Figura 50, nota-se o cristal octaedro e alguns materiais amorfos na superfície da amostra Y, provavelmente, sendo que esta amorfização está relacionada à cristalização incompleta no processo de formação da nova amostra de zeólita Y. Destaca-se que as zeólitas tipo MCM-41 possuem partículas irregulares com superfície rugosa pertencentes à fase amorfa. A amostra Y/MCM-41 tem uma aparência morfológica diferente da amostra Y, mas um pouco semelhante ao MCM-41, conforme a Figura 51 apresentada por Jiang *et al.* (2012).

Observa-se a presença de cristal octaedro moldado sobre outras estruturas com morfologia diferenciada. É nítida a presença de encaixes que se formaram e aparecem sobre estruturas, como se houvessem sido desmontadas da arquitetura original, com formato hexagonal, conforme as zeólitas deste tipo descritas por Winicke *et al.* (2013).

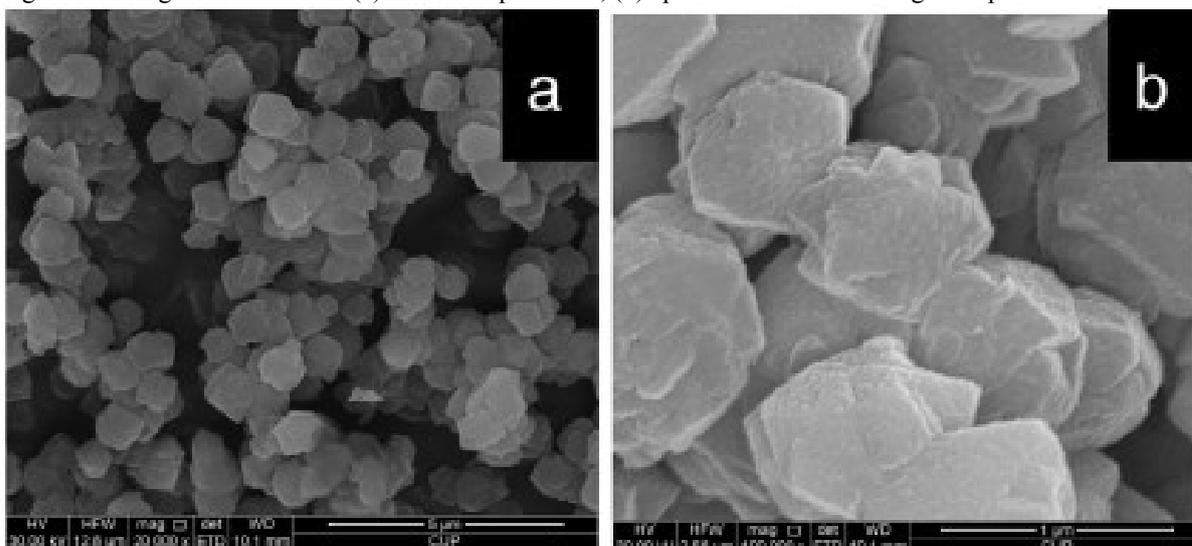
Figura 50. Imagens de MEV da zeólita Y CBV-MS.

#### CBV-MS



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Figura 51. Imagens de MEV da: (a) zeólita de partida Y; (b) após a síntese via moldagem supramolecular.

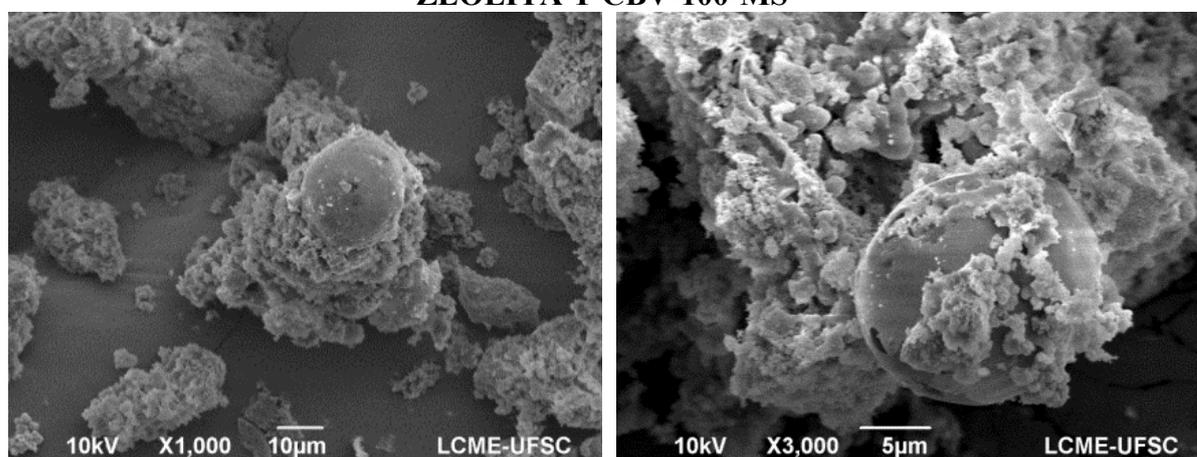


Fonte: JIANG *et al.* (2012).

A Figura 52 apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV-100 via moldagem supramolecular (MS).

Figura 52. Imagens de MEV da zeólita Y CBV-100-MS.

#### ZEÓLITA Y CBV-100-MS



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Na micrografia da Figura 52, foram observadas partículas esféricas e partículas mesoporosas desordenadas. Isso indica que esta amostra é formada por duas fases: uma fase cristalina referente à faujasita e uma fase mesoporosa desordenada, como observado em trabalho anterior descrito por LI *et al.* (2009). A morfologia desses materiais é similar àquela apresentada por outras zeólitas com estrutura hierárquica de poros preparadas usando organossilanos, tais como a ZSM-5 (KOEKOEK, 2011) e zeólita A (CHO, 2011).

Além disso, a micrografia mostra que algumas partículas de zeólitas Y estavam envolvidas pelas partículas de MCM-41, comprovando o material formado, zeólita Y/MCM-41. As imagens de MEV (Figura 53) apresentadas confirmam as do autor Wang *et al.* (2011).

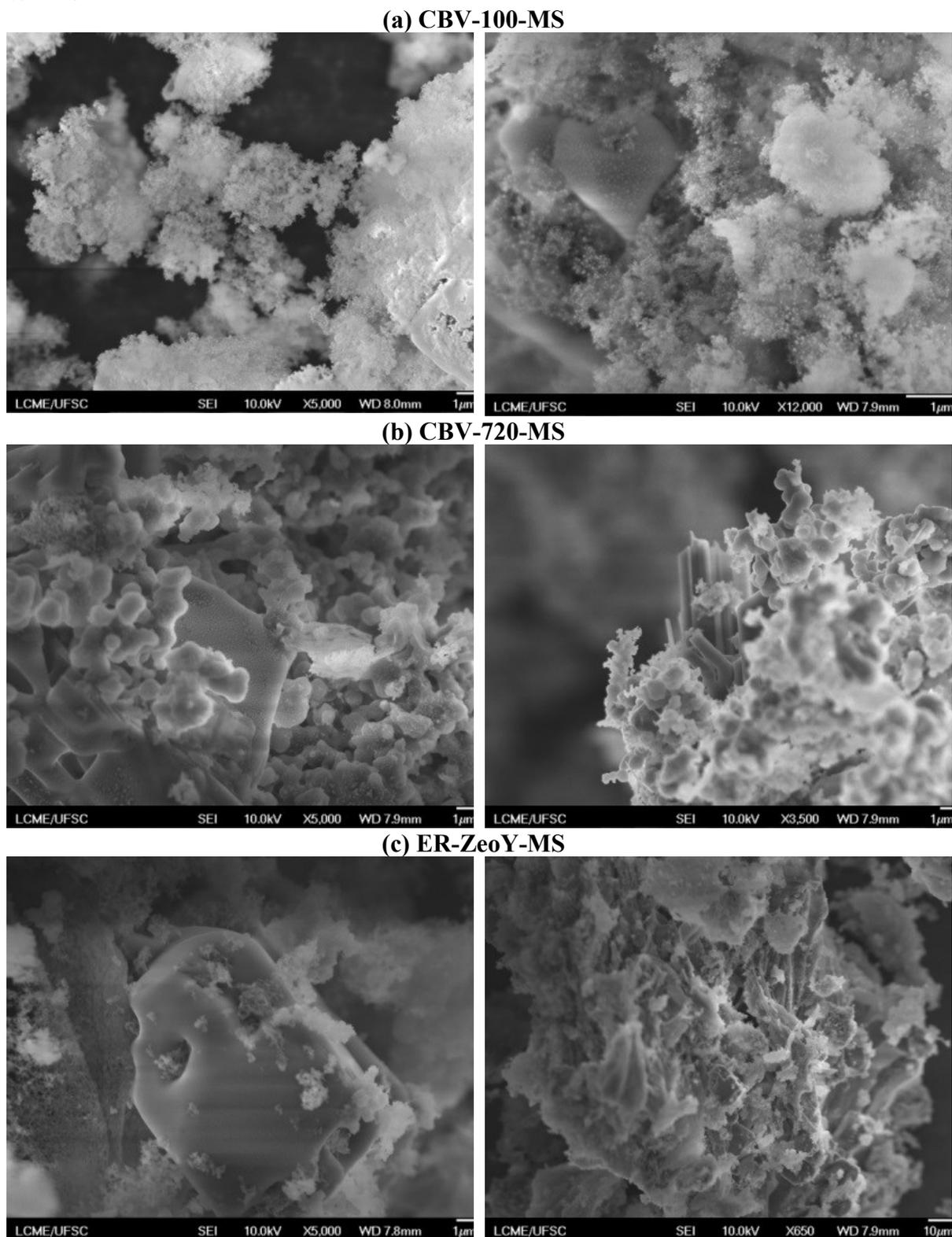
Figura 53. Imagens de MEV da: (a) zeólita tipo Y; (b) após a síntese via moldagem supramolecular (Y/MCM-41).



Fonte: WANG *et al.* (2011).

Além do MEV, a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG) foi utilizada com o objetivo de visualizar mais detalhes das superfícies das zeólitas estudadas. A morfologia dos cristais de zeólitas Y é mostrada nas micrografias na Figura 54.

Figura 54. Comparação das imagens de MEV-FEG das zeólitas: (a) CBV-100-MS; (b) CBV-720-MS; (c) ER-ZeoY-MS.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Na Figura 54, observa-se que as amostras de zeólitas, via moldagem supramolecular, apresentam a zeólita Y como núcleo e a MCM-41 como invólucro. Nota-se, também, nas três

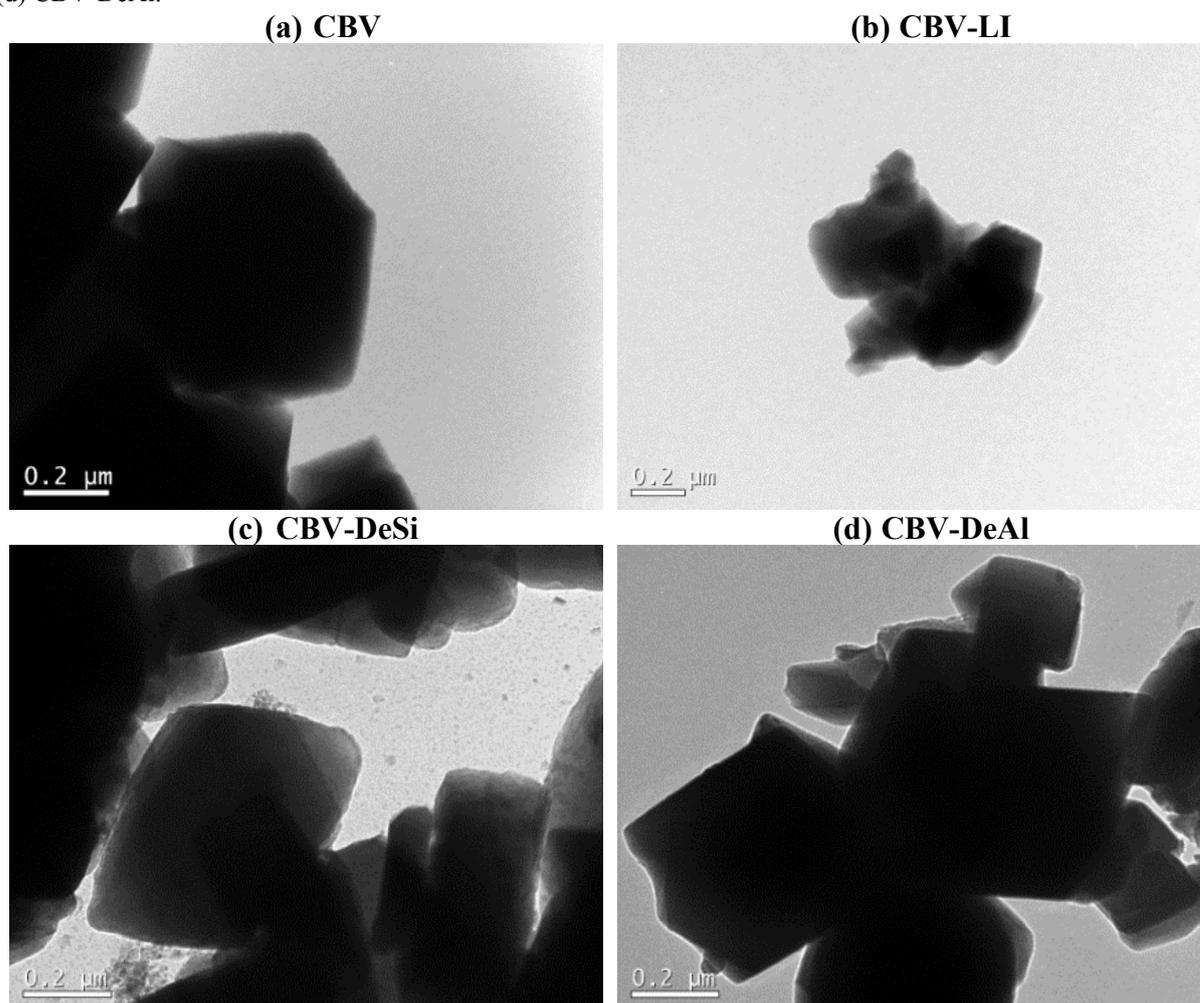
zeólitas, uma quantidade maior de partículas que representam a fase Y e pequenas manchas brancas em torno dos grãos dos cristais Y que estão incorporados na fase MCM-41 entre agregados de zeólitas Y, conforme também apresentados no trabalho descrito por Li *et al.* (2013).

#### 4.3.4 Morfologia (MET) das zeólitas com e sem tratamento

As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) foram realizadas nas amostras de zeólitas estudadas com o objetivo de verificar o tamanho e a forma das estruturas cristalinas e amorfas.

A Figura 55 (a) apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV sem tratamento após ser submetida aos tratamentos químicos de dessilicação (c) e desaluminação (d), bem como de direcionamento de estrutura por líquido iônico (b).

Figura 55. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV sem tratamento; (b) CBV-LI; (c) CBV-DeSi; (d) CBV-DeAl.

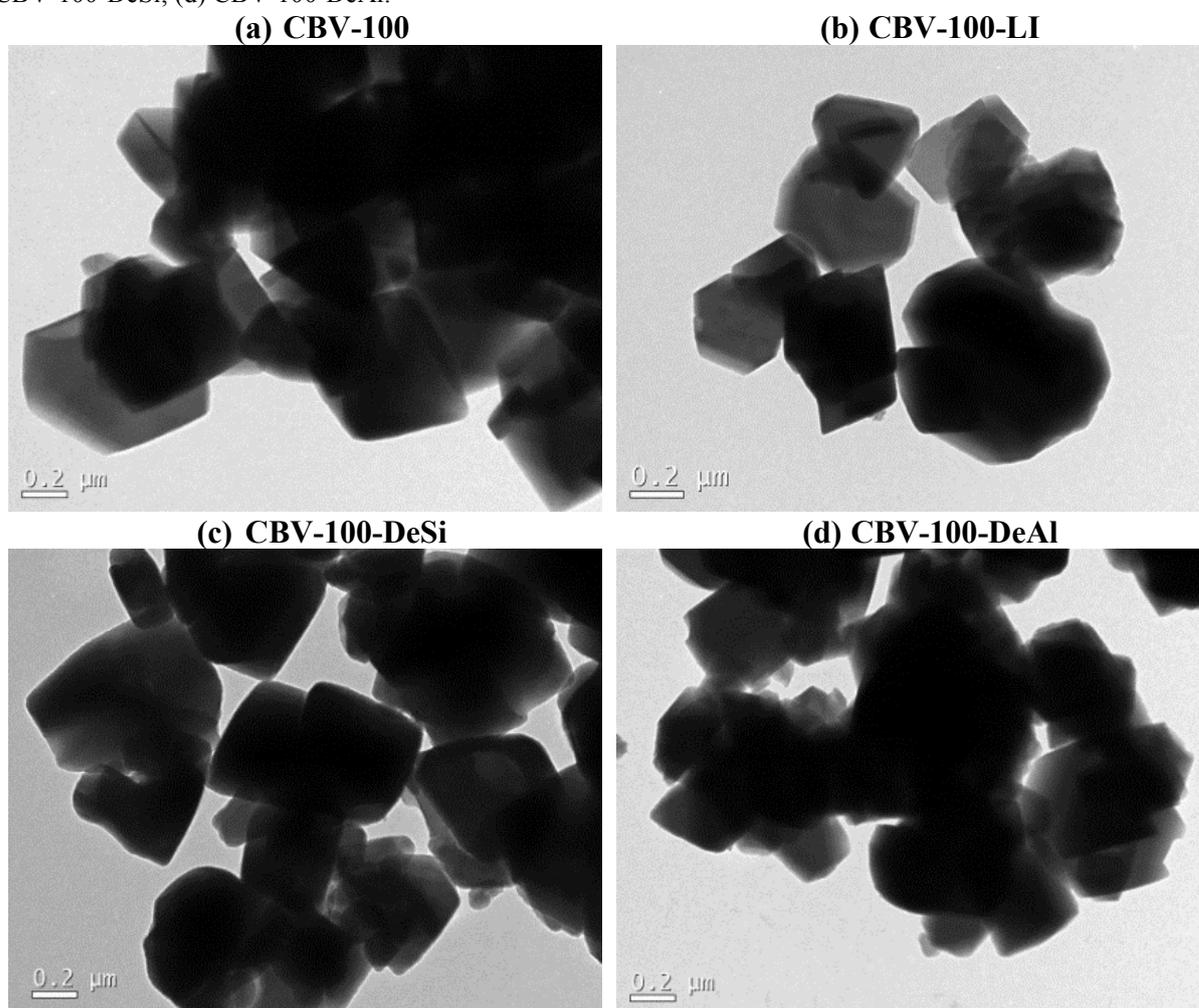


Fonte: elaborada pela autora (2019).

A partir das micrografias (Figura 55), evidencia-se a presença de cristais. A estrutura cristalina da zeólita comercial CBV manteve-se inalterada, quando diferentes tratamentos químicos foram aplicados, nomeadamente, o tratamento químico de desaluminação e o direcionamento de estrutura por meio de líquido iônico.

A Figura 56 apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV-100 sem tratamento (a) após ser submetida aos tratamentos químicos de dessilicação (c) e desaluminação (d), bem como de direcionamento de estrutura por líquido iônico (b).

Figura 56. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-100 sem tratamento; (b) CBV-100-LI; (c) CBV-100-DeSi; (d) CBV-100-DeAl.

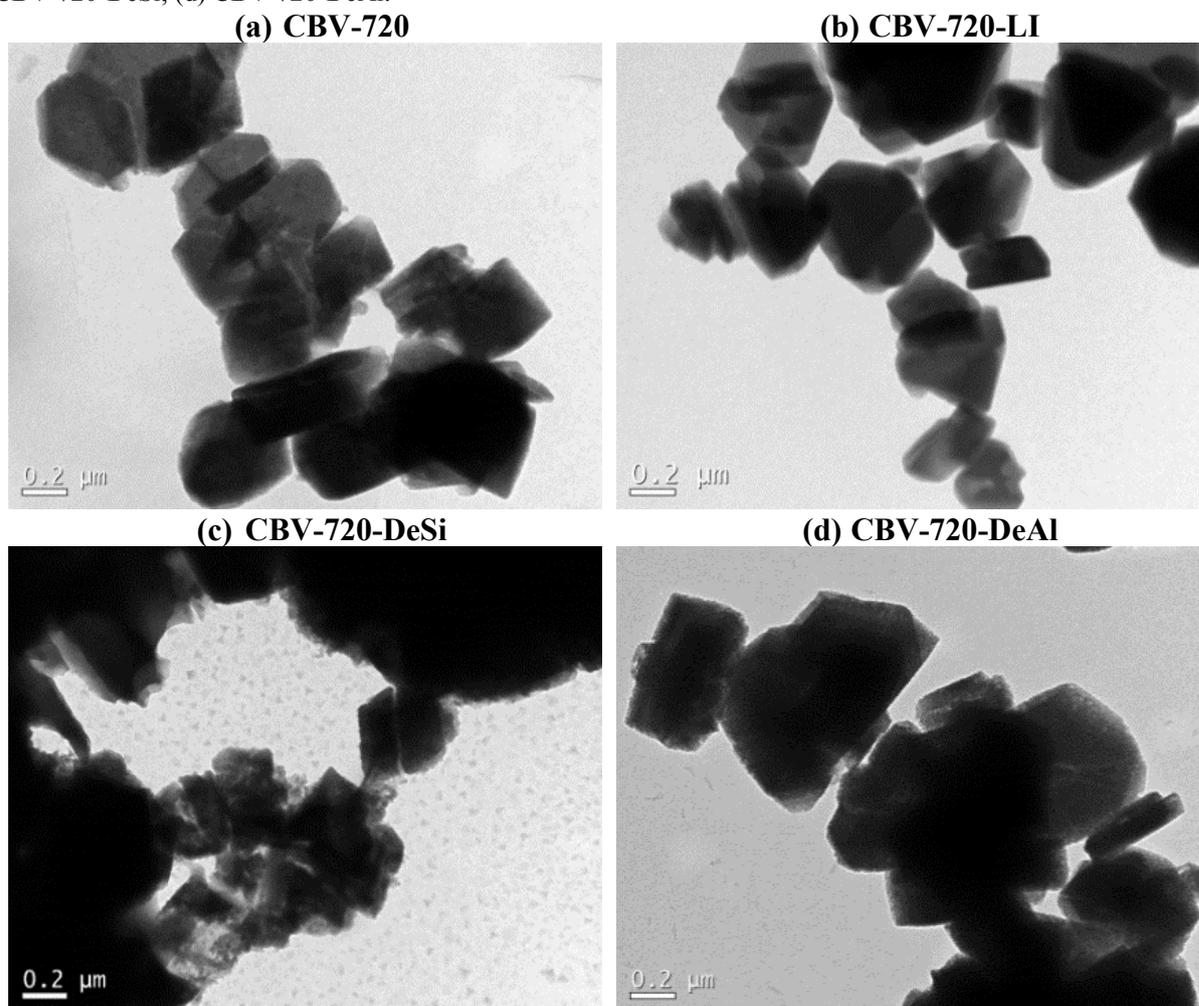


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Nas quatro micrografias apresentadas, observam-se partículas no formato octaédrico, típico de zeólita Y. Nota-se que a sua estrutura cristalina foi conservada, mesmo após os tratamentos e síntese com líquido iônico (Figura 56 - b, c, d). Esses resultados estão de acordo com os encontrados por meio das técnicas de DRX e FTIR.

A Figura 57 apresenta a morfologia da zeólita comercial CBV-720 sem tratamento (a) após ser submetida aos tratamentos químicos de dessilicação (c) e desaluminação (d) e através do direcionamento de estrutura por líquido iônico (b).

Figura 57. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-720 sem tratamento; (b) CBV-720-LI; (c) CBV-720-DeSi; (d) CBV-720-DeAl.

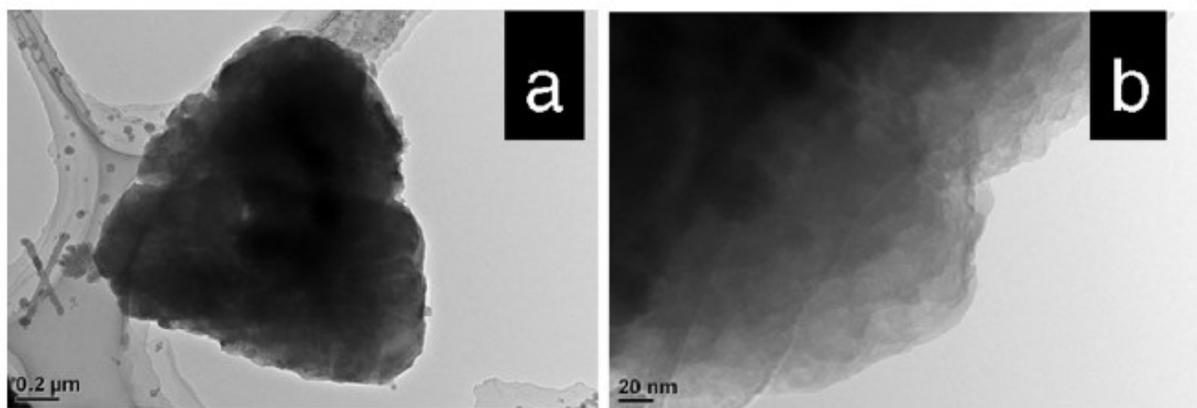


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Nas micrografias, nota-se, claramente, a existência de cristais octaédricos como esperado, e o material zeolítico, nesta amostra, também manteve a estrutura cristalina, quando submetido aos tratamentos de desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico (Figura 57 - b, d). Não obstante, a aplicação do tratamento por dessilicação destruiu a cristalinidade do material, tornando-se uma estrutura irregular. A imagem da Figura 57 (c) mostra uma mudança distinta na morfologia do cristal.

A morfologia desses materiais é similar àquela apresentada por outras zeólitas Y com estrutura hierárquica de poros preparadas por tratamentos químicos, tais como demonstrada na Figura 58 por Qin *et al.* (2015).

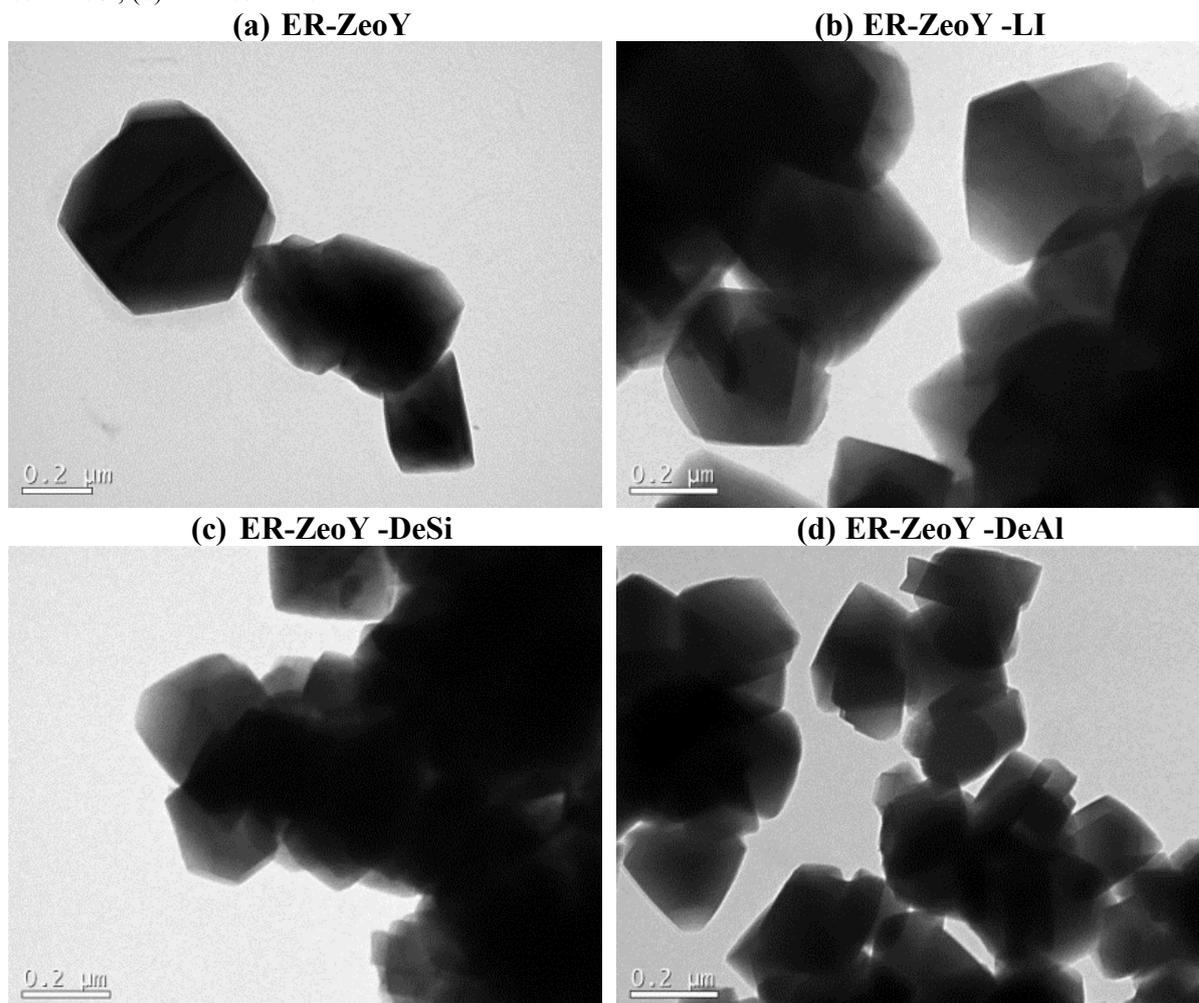
Figura 58. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) ZeoY desaluminada-DeAl; (b) ZeoY dessilicada-DeSi.



Fonte: QIN *et al.* (2015).

A Figura 59 apresenta a morfologia da zeólita sintetizada ER-ZeoY sem tratamento (a) após ser submetida aos tratamentos químicos de direcionamento de estrutura por líquido iônico (b), dessilicação (c) e desaluminação (d).

Figura 59. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) ER-ZeoY sem tratamento; (b) ER-ZeoY-LI; (c) ER-ZeoY-DeSi; (d) ER-ZeoY-DeAl.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

As zeólitas formadas apresentam partículas com morfologia no formato octaédrico, com cristais definidos, em alguns materiais e, em outros, com a presença de cristais aglomerados.

O tamanho dos aglomerados e dos cristais formados possui relação com a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada. Resultados como esse também foram relatados na literatura pelos pesquisadores Ren, Subotić e Bronić (2012). Não obstante, nota-se, a partir da imagem, que os tratamentos por dessilicação (c) e direcionamento da estrutura por líquido iônico (b) mantiveram a estrutura cristalina do material.

Nas zeólitas sintetizadas com o uso de direcionador orgânico (líquido iônico), os agregados de cristais formados apresentaram tamanhos maiores, o que foi comprovado pelos picos apresentados no difratograma de DRX. Esses agregados possuem uma morfologia distinta

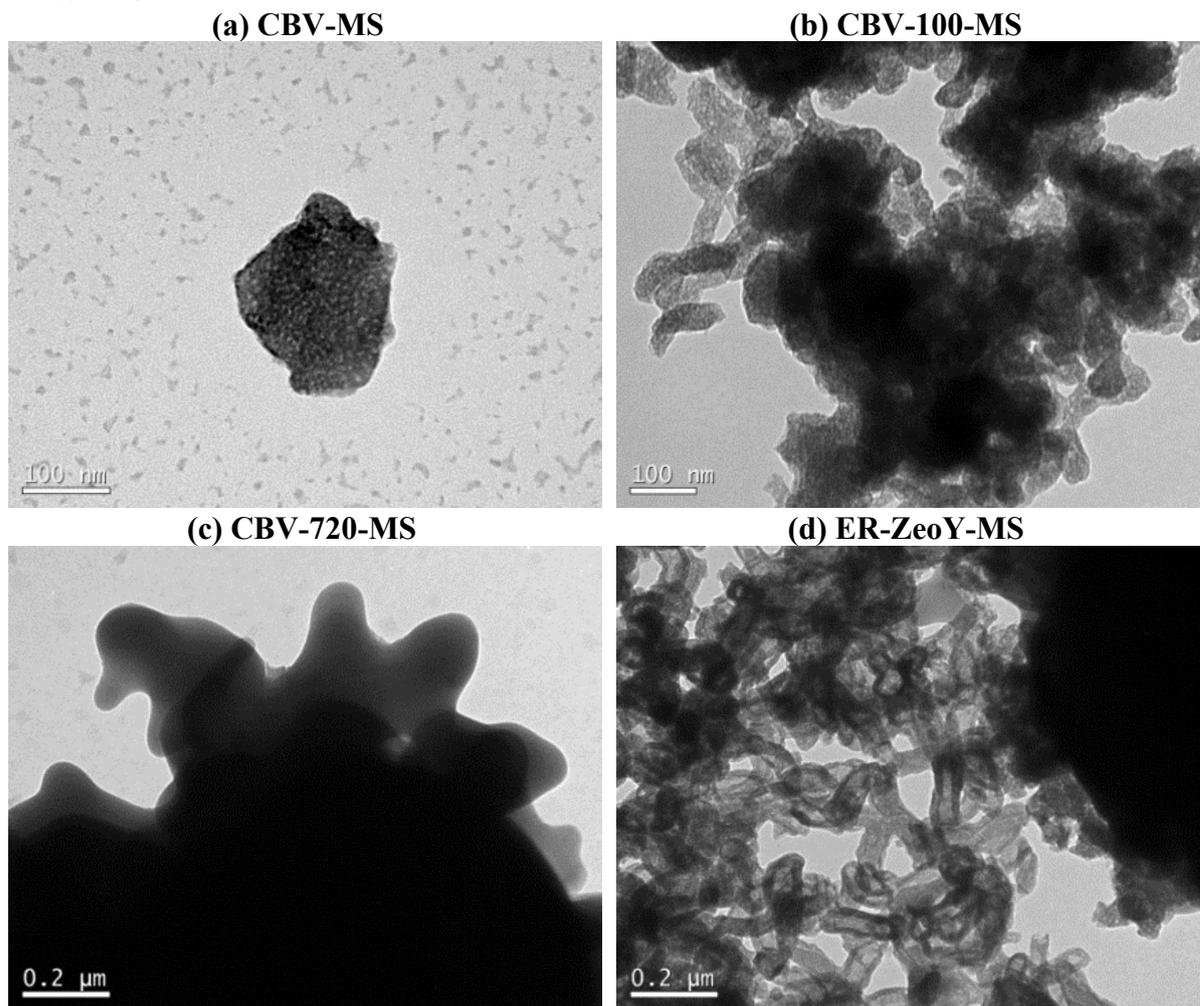
das zeólitas obtidas com direcionador, no entanto algumas regiões apresentam certa similaridade, como pode ser observado na Figura 59 (b).

A Figura 60 apresenta imagens de transmissão (MET) das zeólitas via síntese por moldagem supramolecular (ZeoY-MS). Pode-se observar que o composto obtido possui um formato hexagonal definido e ordenado, conforme características da estrutura mesoporosa de materiais do tipo MCM-41. Depois da calcinação ou do tratamento hidrotérmico, a estrutura mesoporosa hexagonal, na amostra resultante, foi observada. O ordenamento mesoporoso foi bom, indicando que o composto Y/MCM-41 pode possuir boas propriedades térmicas, hidrotermais e estáveis.

Na Figura 60 (b), verifica-se uma estrutura núcleo-casca, a partir da qual a conexão estreita microporosa da zeólita Y e mesoporosa da MCM-41 em uma única dimensão e sua interface foi, claramente, observada. As imagens mostraram que a amostra apresentou microporos e mesoporos e também comprovaram que o núcleo é típico de zeólita Y bem estruturada.

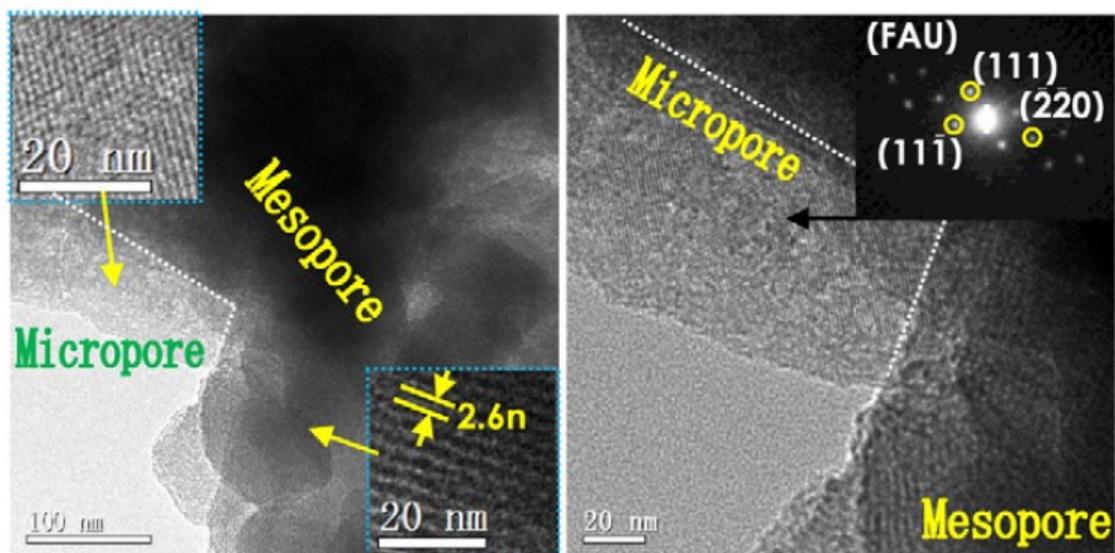
As imagens de MET (Figura 61) apresentadas corroboram com as imagens do autor Wang *et al.* (2011).

Figura 60. Comparação das imagens de MET das zeólitas: (a) CBV-MS; (b) CBV-100-MS; (c) CBV-720-MS; (d) ER-ZeoY-MS.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

Figura 61. Análise da imagem de MET da zeólita Y via moldagem supramolecular.



Fonte: WANG *et al.* (2011).

#### 4.3.5 Área superficial BET das zeólitas com e sem tratamento

Na Tabela 16, será apresentada a área superficial específica e o diâmetro de poros da zeólita comercial CBV sem tratamento, após passar por tratamentos químicos de dessilicação e desaluminação e direcionamento de estrutura por meio de líquido iônico.

Tabela 16. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Diâmetro do poro (Å)	Volume de poros BJH (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
CBV	834,0	20,97	0,04
CBV-LI	738,6	17,64	0,03
CBV-DeSi	784,0	21,41	0,05
CBV-DeAl	238,8	17,89	0,02

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Os resultados indicaram que foi obtida uma alta área superficial específica para as amostras CBV, CBV-LI e CBV-DeSi (na faixa de ~739 a 834 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Apesar disso, o mesmo comportamento não foi observado para a zeólita CBV submetida ao tratamento de desaluminação (DeAl), a qual apresentou área superficial de, aproximadamente, 239 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Pode-se observar, ainda, que o tratamento por dessilicação resultou em um aumento de, aproximadamente, 2% do diâmetro do poro, enquanto que os tratamentos por desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico resultaram em diminuição do diâmetro dos poros (14,7% e 15,9%, respectivamente).

De modo geral, pode-se notar que o volume de poros aumenta com o aumento da área superficial BET. Partículas com poros menores apresentam maior área superficial específica, entretanto há que se considerar que a área superficial do material também depende do número de poros por unidade de massa (ou seja, sua porosidade). Ao se analisarem as amostras CBV e CBV-LI, percebe-se que houve diminuição no diâmetro do poro, acompanhada por uma diminuição na área superficial específica e no volume de poros, logo a área superficial BET da amostra CBV-LI foi menor do que aquela encontrada na amostra CBV, devido à diminuição do número de poros no material tratado com líquido iônico. Comparando-se as amostras CBV-LI e CBV-DeSi, nota-se que, na CBV-DeSi, houve um ligeiro aumento na área BET, acompanhado por aumento do diâmetro de poros e do volume de poros. Ou seja, a área do material foi aumentada em relação à amostra CBV-LI, devido ao aumento do número de poros e, conseqüentemente, da porosidade. Comparando CBV-DeSi com CBV, percebe-se, ainda, que

houve uma diminuição da área BET da zeólita tratada por dessilicação, acompanhada por aumento do diâmetro de poros e do volume de poros. Já, ao se analisarem as amostras CBV-LI e CBV-DeAl, com diâmetros de poro semelhantes, percebe-se uma diminuição significativa da área BET em CBV-DeAl, acompanhada por uma redução no volume de poros. Portanto, pode-se explicar o comportamento observado considerando que, embora ambos os materiais apresentem diâmetro de poros semelhantes, a amostra CBV-DeAl possui um menor número de poros (menor porosidade), resultando em menor área por unidade de massa.

Na Tabela 17, estão apresentados os resultados referentes à zeólita CBV-100 sem tratamento, após tratamento químico por dessilicação e desaluminação e direcionamento de estrutura por líquido iônico.

Tabela 17. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV-100.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro do poro (Å)</b>	<b>Volume de poros BJH (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>
CBV-100	787,7	20,49	0,04
CBV-100-LI	517,5	21,27	0,03
CBV-100-DeSi	717,3	21,14	0,05
CBV-100-DeAl	340,1	22,03	0,04

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Novamente, observa-se elevada área superficial específica para a zeólita comercial CBV-100 sem tratamento, sujeita à leve variação, quando submetida ao tratamento por dessilicação (DeSi). Entretanto, quando submetida ao tratamento por líquido iônico e desaluminação, o material sofreu significativa redução da área superficial (34,3% e 56,8%, respectivamente).

Nota-se, ainda, que a aplicação dos tratamentos por dessilicação, desaluminação e líquido iônico resultaram em um leve aumento do diâmetro de poros (3,2%, 3,8% e 7,5% para DeSi, LI e DeAl, respectivamente).

Novamente, observa-se um comportamento coerente, ao se analisarem as variáveis área superficial específica (BET), diâmetro de poros e volume de poros. Tomando as amostras CBV-100-LI e CBV-100-DeSi como referências, percebe-se que ambos os materiais apresentam diâmetro de poros semelhantes, porém a área superficial específica é maior em CBV-100-DeSi, quando comparada àquela obtida em CBV-100-LI. Nota-se, contudo, que um maior volume de poros, ou seja, um maior número de poros (maior porosidade), foi obtido em CBV-100-DeSi, o que justifica o comportamento observado. Ao se analisarem as amostras CBV-100 e CBV-100-DeAl, observa-se que ambas apresentam volume de poros idênticos,

porém a área BET da amostra CBV-100-DeAl é, significativamente, menor que a obtida na amostra CBV-100. Observa-se, no entanto, que a amostra CBV-100-DeAl possui poros com maior diâmetro, o que justifica o comportamento verificado.

Dando sequência, a Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para a zeólita comercial CBV-720 sem tratamento submetida aos tratamentos por dessilicação e desaluminação, bem como por direcionamento de estrutura através de líquido iônico.

Tabela 18. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita comercial CBV-720.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro do poro (Å)</b>	<b>Volume de poros BJH (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
CBV-720	1010,0	26,64	0,30
CBV-720-LI	304,9	36,4	0,29
CBV-720-DeSi	877,7	15,9	0,34
CBV-720-DeAl	100,3	27,54	0,03

Fonte: elaborada pela autora (2019).

No caso da zeólita comercial CBV-720, uma área superficial específica superior a 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> foi obtida no cenário em que o material não havia sido submetido a qualquer tratamento. Ao aplicar o tratamento químico por dessilicação, uma redução de 13%, na área superficial específica, foi obtida. Por outro lado, os tratamentos por líquido iônico e desaluminação implicaram em uma significativa redução da área superficial específica (69,8% e 90,1%, respectivamente).

A zeólita CBV-720 apresentou, originalmente, diâmetro de poros superior àqueles obtidos na caracterização das zeólitas CBV e CBV-100 sem tratamento. Observa-se que o tratamento de direcionamento de estrutura por líquido iônico resultou em um significativo aumento do tamanho de poros (36,6%). Por outro lado, um leve aumento do tamanho de poros (3,4%) foi alcançado, quando o tratamento por desaluminação foi aplicado. Além disso, o tratamento químico por dessilicação resultou em significativa redução da área superficial específica (40,3%).

Observa-se que volumes de poros, significativamente, superiores àqueles encontrados nas amostras CBV e CBV-100 foram obtidos na amostra CBV-720. Ao se analisarem as amostras CBV-720 e CBV-720-LI, notam-se volumes de poros semelhantes, enquanto que a área BET da amostra CBV-720-LI é, significativamente, menor em CBV-720-LI em relação à CBV-720. O diâmetro dos poros de CBV-720-LI, porém, é, significativamente, maior em CBV-720-LI, quando comparado a CBV-720, o que justifica o comportamento verificado. Semelhantemente, observa-se que a área específica da amostra CBV-720-DeAl é,

aproximadamente, 10 vezes menor em relação à CBV-720, embora os diâmetros de poros das duas amostras sejam semelhantes. Nota-se, contudo, que o volume de poros da amostra CBV-720-DeAl também apresenta um fator de redução 1:10, quando comparado a CBV-720, justificando o comportamento observado.

A Tabela 19, por sua vez, apresenta os resultados obtidos na caracterização da zeólita sintetizada neste estudo (ER-ZeoY). Observa-se que o material original, sem qualquer tratamento, apresentou área superficial específica elevada comparável àquela obtida na caracterização da zeólita comercial CBV-720, porém inferior ao resultado observado ao analisar as zeólitas CBV e, especialmente, CBV-100. Todos os tratamentos aplicados resultaram em redução da área superficial específica, na seguinte ordem: ER-ZeoY > ER-ZeoY-DeSi (-2,6%) > ER-ZeoY-DeAl (-61,2%) >> ER-ZeoY-LI (-98,6%).

Quanto ao tamanho de poro, pode-se notar que a zeólita sintetizada de referência (ER-ZeoY) apresentou diâmetro de 20,69 Å, valor que se encontra na mesma ordem de grandeza em relação àqueles obtidos ao se analisar as zeólitas comerciais e, particularmente, muito próximo daqueles obtidos para as zeólitas CBV e CBV-100. Claramente, o tratamento por líquido iônico resultou em um expressivo aumento do tamanho de poro do material (436,5%), alcançando o significativo diâmetro de 111,0 Å. Além disso, os tratamentos químicos por dessilicação e desaluminação também resultaram em aumento do tamanho de poro, porém menos expressivos (3,8% e 12,9%, respectivamente).

Tabela 19. Área específica e diâmetro dos poros para a zeólita sintetizada ER-ZeoY.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro do poro (Å)</b>	<b>Volume de poros BJH (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
ER-ZeoY	709,4	20,69	0,03
ER-ZeoY-LI	9,88	111,0	0,02
ER-ZeoY-DeSi	691,0	21,47	0,04
ER-ZeoY-DeAl	275,4	23,36	0,05

Fonte: elaborada pela autora (2019).

A mesma relação observada entre as variáveis área superficial específica, diâmetro dos poros e volume dos poros nas amostras CBV, CBV-100 e CBV-720 aplica-se para o material ER-ZeoY sem tratamento e após sua exposição aos tratamentos por líquido iônico, dessilicação e desaluminação. Ao se analisarem, por exemplo, as amostras ER-ZeoY e ER-ZeoY-LI, observa-se uma área superficial específica, significativamente, inferior no segundo material, acompanhada por um aumento expressivo no diâmetro dos poros e redução no volume de poros.

Por fim, pode-se observar, na Tabela 20, a área superficial específica (BET) e o diâmetro de poro obtidos para todos os materiais submetidos ao tratamento por meio da técnica de moldagem supramolecular.

Tabela 20. Áreas específicas e diâmetros dos poros para as zeólitas submetidas ao tratamento por moldagem supramolecular.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro do poro (Å)</b>	<b>Volume de poros BJH (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>
CBV	834,0	20,97	0,04
CBV-MS	281,9	42,45	0,22
CBV-100	787,7	20,49	0,04
CBV-100-MS	258,3	44,11	0,28
CBV-720	1010,0	26,64	0,30
CBV-720-MS	30,84	103,9	0,07
ER-ZeoY	709,4	20,69	0,03
ER-ZeoY-MS	90,90	66,83	0,01

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Nota-se, claramente, que houve aumento do diâmetro de poro, acompanhado por redução da área superficial específica, em todas as zeólitas analisadas (comerciais e sintetizada), quando submetidas ao tratamento por moldagem supramolecular. O maior aumento de diâmetro de poro foi observado para a zeólita comercial CBV-720 (290%), seguida da zeólita sintetizada ER-ZeoY (223%). Nas zeólitas comerciais CBV e CBV-100, por sua vez, houve aumento de 102,4% e 115,3%, respectivamente.

Por outro lado, a aplicação da técnica de moldagem supramolecular resultou em significativa redução da área superficial específica na seguinte ordem: CBV-720 (-96,9%) > ER-ZeoY (-87,2%) > CBV-100 (-67,2%) > CBV (-66,2%).

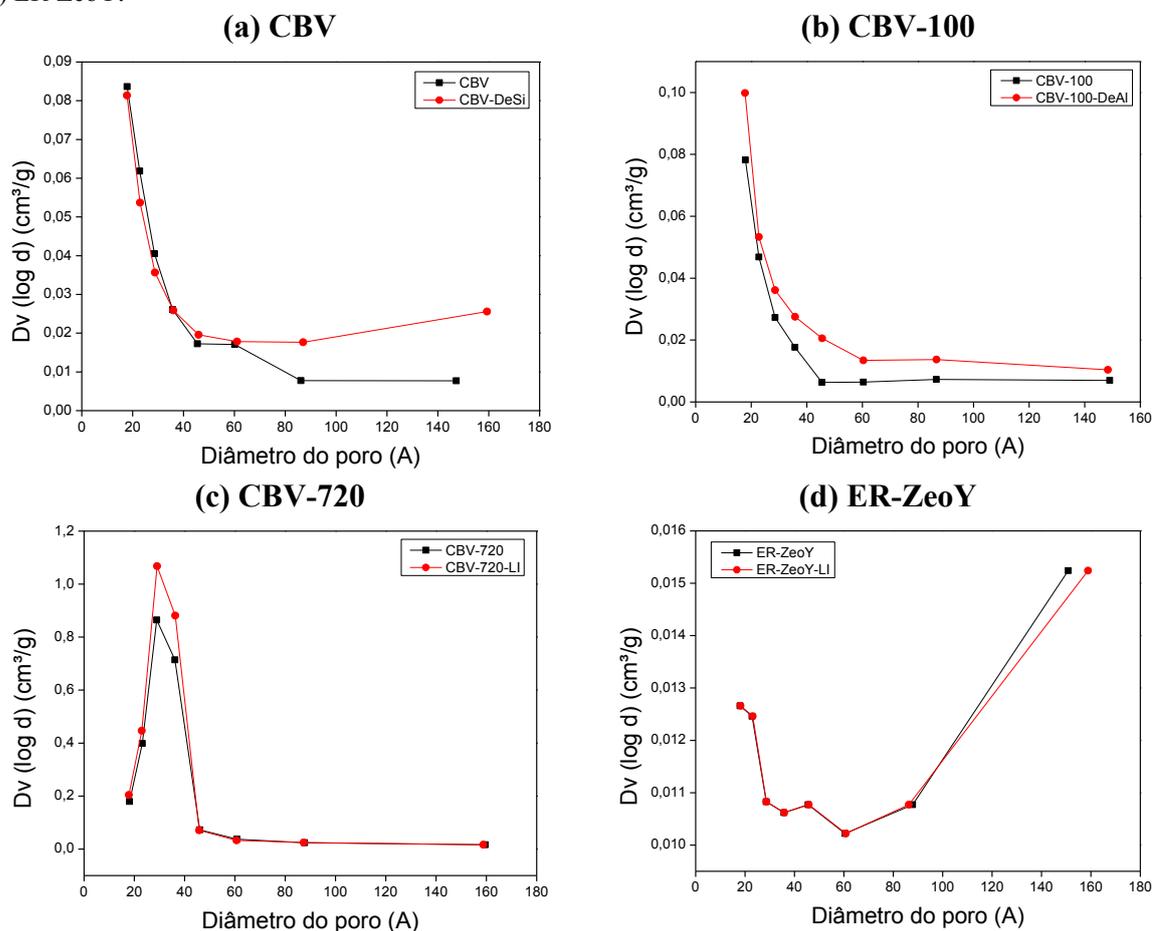
Ao se analisarem as amostras CBV e CBV-MS, nota-se uma diminuição da área superficial específica no segundo material, acompanhada por um aumento no diâmetro dos poros e do volume dos poros, comportamento coerente com base na discussão prévia. A mesma tendência aplica-se para as amostras CBV-100 e CBV-100-MS. Nas amostras CBV-720 e CBV-720-MS, destaca-se o fato de que uma área superficial específica, significativamente, inferior, foi observada no segundo material, acompanhada por aumento expressivo no diâmetro dos poros. Ou seja, nesse caso, houve aumento do diâmetro dos poros acompanhado por diminuição do número de poros e, conseqüentemente, da porosidade do material. A mesma tendência foi observada nas amostras ER-ZeoY e ER-ZeoY-MS.

Destaca-se que os resultados apresentados para as amostras CBV, CBV-MS, CBV-100 e CBV-100-MS, estão de acordo com os estudos de Liu *et al.* (2013) e Namchot (2016), que obtiveram um aumento no diâmetro de poros e do volume de poros com a técnica aplicada de moldagem supramolecular.

#### 4.3.6 Distribuição do tamanho de poros (BJH)

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as zeólitas estudadas. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 62.

Figura 62. Comparação da distribuição do tamanho de poros das zeólitas: (a) CBV; (b) CBV-100; (c) CBV-720; (d) ER-ZeoY.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

É possível observar que as zeólitas submetidas aos tratamentos (dessilicação, desaluminação e líquido iônico) apresentaram um maior tamanho de poro, quando comparadas com as zeólitas puras (sem tratamento).

A distribuição se mostrou similar entre as zeólitas CBV/CBV-DeSi e CBV-100/CBV-100-DeAl (Figura 62- a, b). As amostras quase não apresentaram picos representativos de distribuição de tamanho de poros. O que se observa é a presença de um relevo demonstrando uma distribuição desordenada e poros que variam entre meso e macroporos de diversos tamanhos no decorrer de toda a dispersão de diâmetros.

Na Figura 62 (c), observa-se que a zeólita comercial CBV-720 exibiu um pico de distribuição de tamanho de poros. O primeiro pico mostrou-se mais estreito e melhor distribuído, com variação entre 20 e 40 Å, seguido de uma saliência mais larga, revelando poros de diversos tamanhos e distribuídos de maneira menos regular numa faixa mesoporosa de 40 Å a 160 Å. O comportamento de distribuição foi similar para a zeólita CBV-720-LI, conferindo mesoporosidade na zeólita comercial CBV-720, efeito observado pelo aumento da intensidade do primeiro pico na CBV-720-LI.

Na Figura 62-d, observa-se que a zeólita ER-ZeoY-LI apresentou um elevado tamanho de poro, quando comparada com a zeólita sintetizada (ER-ZeoY).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NA ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA

Neste estudo, a zeólita natural clinoptilolita será utilizada para efeito de comparação com as zeólitas Y sem e com tratamento para obtenção de uma zeólita com poros direcionados e com propriedades adsorptivas especiais. Nesse sentido, serão apresentadas, a seguir, as análises de caracterização da amostra de zeólita natural clinoptilolita.

##### 4.4.1 Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 21 apresenta os resultados das análises químicas, realizadas por FRX, da zeólita natural clinoptilolita.

Tabela 21. Composição química por FRX na forma de óxidos da zeólita clinoptilolita.

<b>Composição</b>	<b>Teor (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	70,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,60
TiO <sub>2</sub>	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08
CaO	3,18
MgO	0,39
K <sub>2</sub> O	3,60
Na <sub>2</sub> O	0,18
MnO	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
Perda ao Fogo	9,96

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Através dos dados da Tabela 21, pode-se perceber que silício (SiO<sub>2</sub>) e alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são os componentes majoritários.

Os elementos, como Ca, K e Fe, também ocorreram em teores consideráveis, o que reflete o ambiente geológico de formação da zeólita que tende a favorecer a precipitação dos elementos supracitados. Resultados semelhantes foram encontrados por Shinzato *et al.* (2008) e Belviso *et al.* (2014).

A amostra estudada por Mansouri *et al.* (2013) mostra que SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO são os componentes principais em sua microestrutura, porém os elementos, como Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O, apresentaram menor valor do que os resultados da amostra deste estudo.

Baseada na técnica de FRX, a Tabela 22 apresenta as razões molares entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a relação de Si/Al da zeólita clinoptilolita.

Tabela 22. Razão molar entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e relação de Si/Al presente na zeólita.

<b>Tipo de zeólita</b>	<b>Clinoptilolita</b>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0
Si/Al	6,51

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Observa-se, também, que a quantidade de óxido de silício presente na composição da zeólita clinoptilolita é, consideravelmente, maior do que a quantidade de óxido de alumínio, isso faz com que a relação Si/Al da zeólita seja alta.

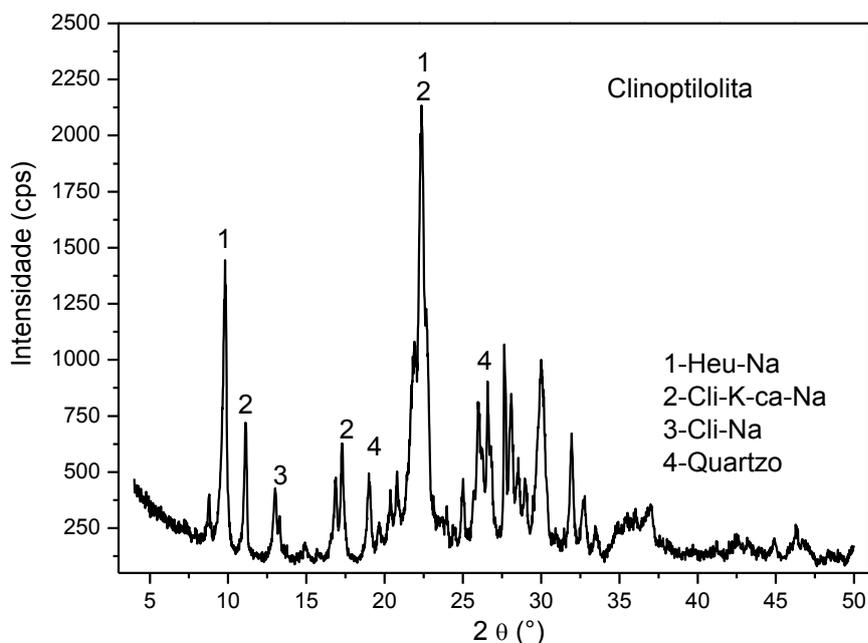
No presente estudo, a zeólita apresentou relação Si/Al de 6,51, valores típicos aos encontrados em outras amostras de clinoptilolita (SHINZATO *et al.*, 2008; RIBEIRO; RODRIGUES, 2010; BELVISO *et al.*, 2014).

De acordo com Chairman *et al.* (1997), a clinoptilolita pode ser diferenciada de outros minerais pela sua relação Si/Al que, normalmente, é maior ou igual a 4. Szostak (1992) afirma que a relação Si/Al desta zeólita se encontra, aproximadamente, entre 6 e 18, o que confirma o resultado encontrado.

#### 4.4.2 Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas zeólita clinoptilolita. Na Figura 63 está apresentado o difratograma da amostra da zeólita utilizada neste estudo.

Figura 63. Difratograma de raios X da zeólita clinoptilolita.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

No difratograma da amostra da zeólita natural estudada (Figura 63), a análise de DRX mostrou padrões de difração mais intensos, característicos de heulandita Na (Heu-Na) e de clinoptilolita (Cli) ligadas a sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca). Apesar de esses dois minerais apresentarem estruturas semelhantes, a clinoptilolita difere da heulandita, pois esta apresenta relação Si/Al (óxidos) menor que 4, enquanto aquela apresenta relação Si/Al maior ou igual a 4 (COOMBS *et al.*, 1997). A presença dos dois minerais juntos é, frequentemente, citada na literatura, uma vez que o ambiente geológico responsável pela sua formação é semelhante (COOMBS *et al.*, 1997; JOHAN *et al.*, 2015). Ambos se formam,

predominantemente, em ambientes salinos com elevados teores de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

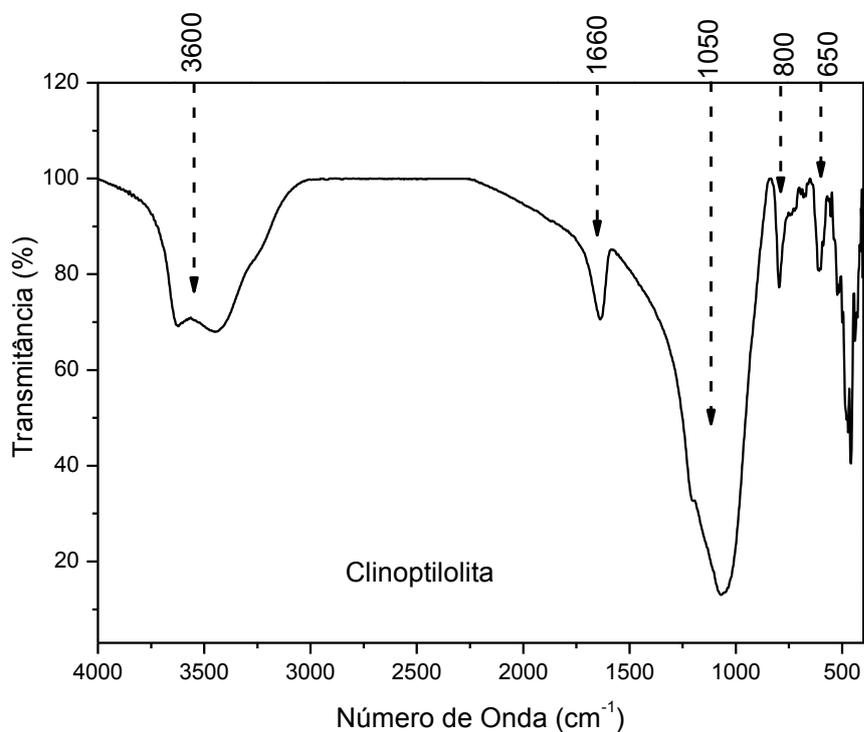
Pode-se, também, observar, na amostra em estudo, a presença de quartzo (Q), que, por sua vez, não é tão desejável, devido ao seu caráter inerte, garantido pela sua estrutura cristalina compacta e a falta de uma clivagem perfeita.

Os resultados obtidos no difratograma (Figura 63) são semelhantes aos encontrados por outros autores, referente aos picos característicos da clinoptilolita (MANSOURI *et al.*, 2013; ZAYED *et al.*, 2013; JOHAN *et al.*, 2015).

#### 4.4.3 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

Na Figura 64, observa-se o espectro obtido através da aplicação da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) à amostra de zeólita clinoptilolita.

Figura 64. Espectro de FTIR da zeólita clinoptilolita.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A partir do espectro vibracional de infravermelho, pode-se avaliar os grupos funcionais presentes na amostra de zeólita.

O espectro (Figura 64) de FTIR da zeólita apresentou bandas na região de 3600-1660  $\text{cm}^{-1}$  que são características da absorção de água, comprovando que se trata de um material hidratado. Segundo a Wilson (1994), bandas centradas entre 3420-3620  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes ao grupo OH (hidroxilas) e em 1660  $\text{cm}^{-1}$  referem-se à água associada com moléculas de Na e Ca nos canais e cavidades, na estrutura da zeólita.

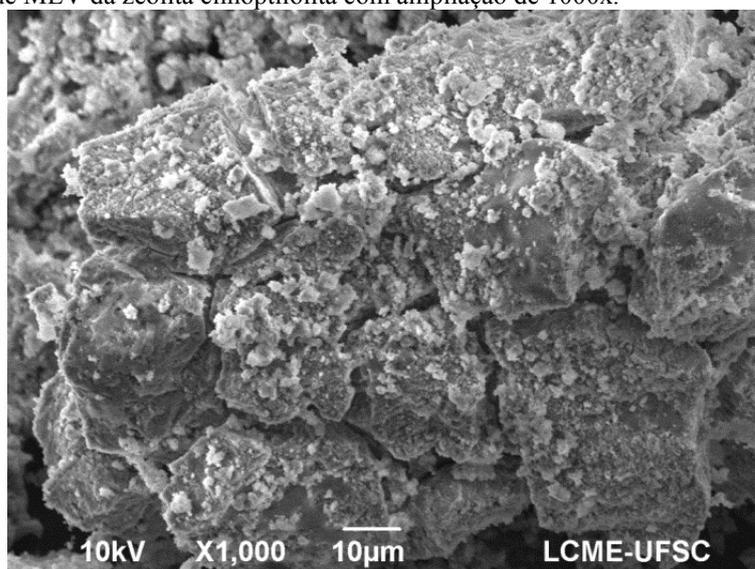
As bandas características da estrutura de uma zeólita se encontra na região de 1050-650  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 1050  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento assimétrico da vibração de ligações Si-O internas em tetraedros  $\text{SiO}_4$ . As bandas em 800  $\text{cm}^{-1}$  e em 650  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações angulares das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente.

O espectro da zeólita apresentou características de clinoptilolita. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores (TANAKA, 2003; PERRAKI; ORFANOUDAKI, 2004; OLAD; NASERI, 2010; MANSOURI, 2013).

#### 4.4.4 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varedura (MEV)

Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), avaliou-se a morfologia da zeólita clinoptilolita, como é apresentada na Figura 65.

Figura 65. Imagem de MEV da zeólita clinoptilolita com ampliação de 1000x.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

A imagem do MEV mostra que a clinoptilolita é um material de textura lamelar, com partículas de tamanhos variados, aglomerados e policristalinos (Figura 65). O resultado obtido

contém características da clinoptilolita semelhantes às micrografias obtidas por Mansouri, 2013 e Margeta *et al.*, 2013.

Pode-se verificar, também, que a zeólita clinoptilolita apresenta uma superfície irregular rugosa, o que, provavelmente, proporciona uma elevada quantidade de fendas e cavidades na estrutura, favorecendo o uso desta zeólita como adsorvente, em virtude da facilidade de acesso dos íons aos sítios de troca iônica (OLIVEIRA, 2011; ZANIN, 2013).

#### 4.4.5 Análise de área específica (BET)

Na Tabela 23, será apresentado o valor da área específica (BET) e o volume de poros (BJH) da zeólita natural clinoptilolita.

Tabela 23. Análise de área específica superficial para a zeólita aplicada neste estudo.

<b>Tipo de Zeólita</b>	<b>Área BET (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume de Poros BJH (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>
Clinoptilolita	35,84	0,1

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Os resultados das análises de área específica (BET) e volume de poros (BJH) da zeólita clinoptilolita foram, respectivamente,  $35,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Os valores obtidos para essas propriedades estão próximos às faixas comumente reportadas para as zeólitas naturais encontradas em depósitos em todo o mundo, visto que essas, normalmente, apresentam área específica entre  $11$  e  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros que varia de  $0,10$  a  $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (AKGÜL, 2006; SWENSON *et al.*, 2012; ATES, 2014; ATES; AKGÜL, 2016).

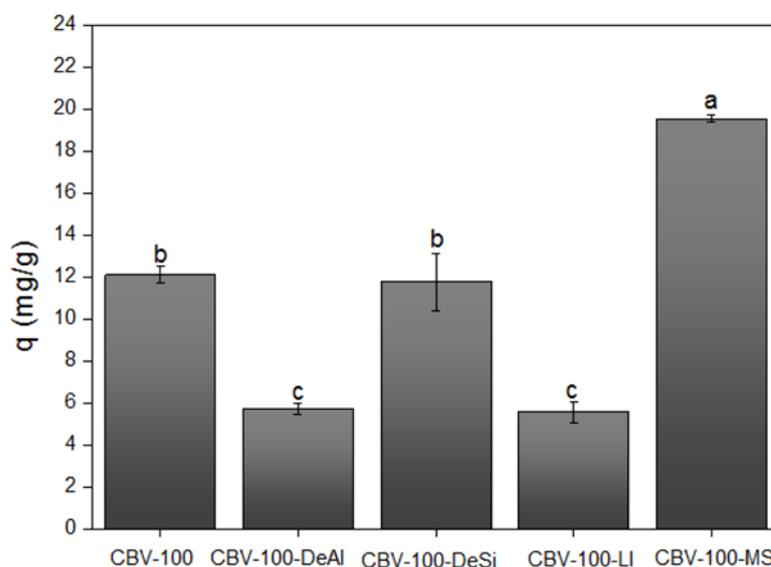
A elevada área específica superficial contribui para a alta capacidade de troca iônica e alta eficiência de adsorção devido à presença de cavidades espaçosas na estrutura cristalina (YATES, 1968). Desse modo, a zeólita clinoptilolita, avaliada neste trabalho, apresenta características adequadas para serem utilizadas como adsorventes, como será confirmado posteriormente.

#### 4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FASE LÍQUIDA

A capacidade de remoção de poluentes em fase líquida foi avaliada para cada zeólita testada neste trabalho, tanto para os materiais tratados para a criação de mesoporosidade quanto para aquelas não tratadas (comerciais e sintetizada).

Em particular, escolheu-se o corante azul de metileno como poluente modelo. Na Figura 66, são apresentadas as capacidades de adsorção obtidas para a zeólita comercial CBV-100 sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-100-DeAl), dessilicação (CBV-100-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-100-LI) e moldagem supramolecular (CBV-100-MS) para a criação de mesoporosidade.

Figura 66. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV-100 sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-100-DeAl), dessilicação (CBV-100-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-100-LI) e moldagem supramolecular (CBV-100-MS) para a criação de mesoporosidade.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

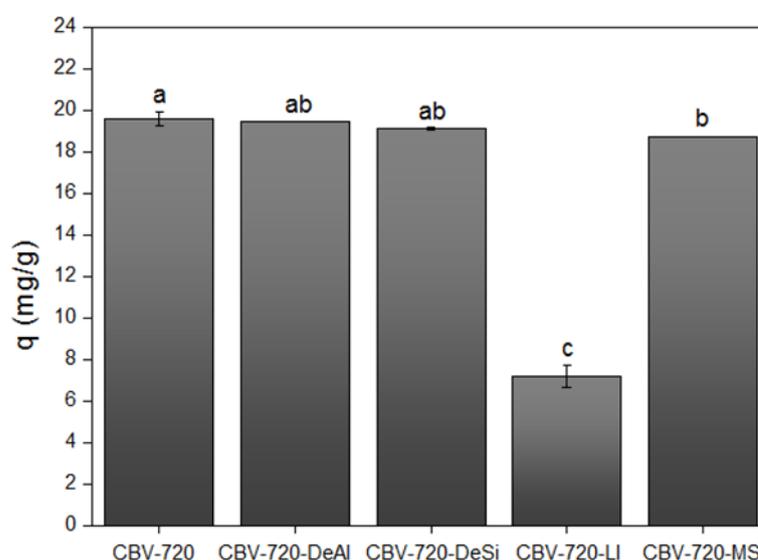
Claramente, nota-se que a maior capacidade de adsorção foi obtida nas zeólitas tratadas por meio da técnica de moldagem supramolecular. Em termos quantitativos, a capacidade de adsorção da amostra CBV-100-MS foi 1,6 vezes maior do que o material sem qualquer tratamento (CBV-100). Enquanto a remoção foi de 19,5 mg de azul de metileno/g de sólido para a zeólita CBV-100-MS, removeu-se 12,1 mg de corante/g de sólido no caso da amostra CBV-100. Assim, alcançou-se o nível de, aproximadamente, 98% de remoção do teor de azul de metileno, originalmente, dissolvido no meio líquido com a zeólita CBV-100-MS, enquanto a remoção obtida com a amostra CBV-100 foi de, aproximadamente, 60,5%.

Quando o tratamento químico de dessilicação foi aplicado, obteve-se um nível de remoção de azul de metileno, estatisticamente, idêntico em relação ao material sem tratamento. Curiosamente, no entanto, observou-se que a remoção de azul de metileno do meio líquido foi menor do que aquela obtida com a amostra padrão (CBV-100), quando se aplicaram os

tratamentos de desaluminação (CBV-100-DeAl) e direcionamento de estrutura por líquido iônico (CBV-100-LI), a um mesmo nível de significância estatística, com redução de, aproximadamente, 50% da capacidade de referência, alcançando-se cerca de 5,7 mg de corante/g de sólido no equilíbrio.

Semelhantemente, avaliou-se o desempenho da zeólita comercial CBV-720 para a remoção de azul de metileno em meio aquoso. A Figura 67 apresenta os resultados obtidos.

Figura 67. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV-720 sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-720-DeAl), dessilicação (CBV-720-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-720-LI) e moldagem supramolecular (CBV-720-MS) para a criação de mesoporosidade.



Fonte: elaborada pela autora (2019).

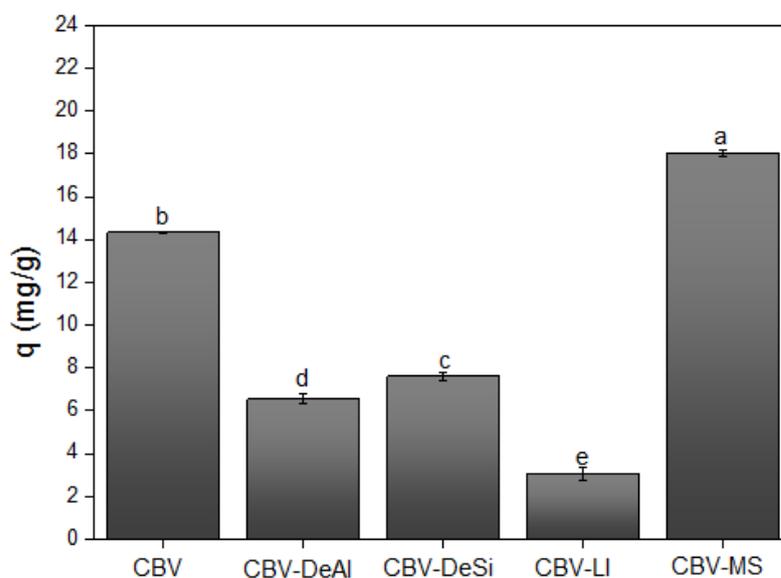
É importante destacar que níveis de adsorção superiores foram obtidos para a zeólita CBV-720 em comparação com a zeólita CBV-100, tanto nos cenários de ausência de tratamento quanto após a aplicação de técnicas de tratamento para a criação de mesoporosidade nesse material. Para a amostra padrão e sem tratamento obteve-se um carregamento de cerca de 19,6 mg de azul de metileno/g de sólido, representando uma remoção de, aproximadamente, 98% da quantidade de corante, originalmente, dissolvida no meio líquido. Níveis de remoção semelhantes foram obtidos, quando se utilizaram as zeólitas tratadas por desaluminação (CBV-720-DeAl) e dessilicação (CBV-720-DeSi) (na faixa de 96% a 97%).

Ao se aplicar o tratamento de moldagem supramolecular para a criação de mesoporosidade na zeólita CBV-720 (CBV-720-MS), obteve-se, contraditoriamente ao que foi anteriormente observado, um nível de remoção, ligeiramente, inferior ao material tomado como

padrão (CBV-720). No equilíbrio, removeram-se cerca de 93,6% da quantidade de azul de metileno, originalmente, dissolvida no meio aquoso, quando se aplicou a zeólita CBV-720-MS. Não obstante, em consonância ao que foi anteriormente observado, o tratamento da zeólita CBV-720, por meio da técnica de direcionamento da estrutura por líquido iônico, resultou em uma redução significativa da capacidade de adsorção, quando comparada com a amostra padrão. Convém, porém, salientar que a capacidade de adsorção da amostra CBV-720-LI foi, ligeiramente, superior, quando comparada àquela observada para a zeólita CBV-100-LI, implicando um nível de remoção de corante cerca de 8% superior.

Avaliou-se, ainda, o desempenho da zeólita Y comercial CBV, cedida pela Petrobrás, para a remoção do corante azul de metileno em meio aquoso. O resultado obtido está reportado na Figura 68.

Figura 68. Capacidade de adsorção da zeólita comercial CBV sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (CBV-DeAl), dessilicação (CBV-DeSi), direcionamento por líquido iônico (CBV-LI) e moldagem supramolecular (CBV-MS) para a criação de mesoporosida.



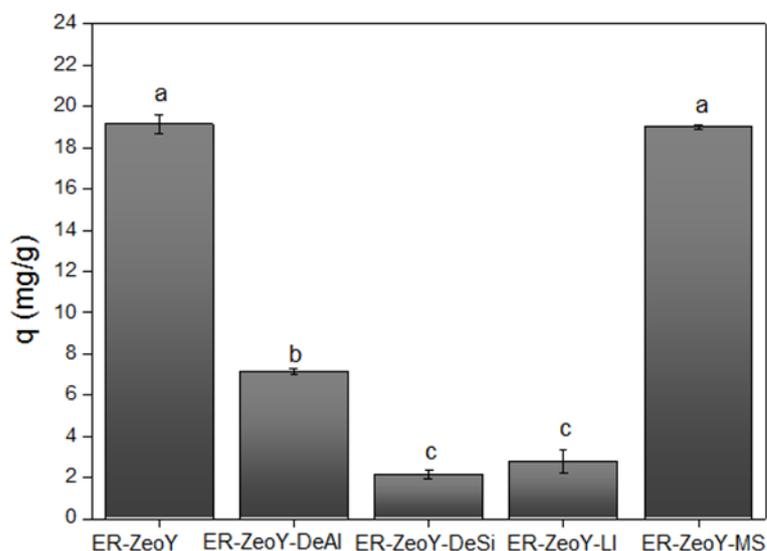
Fonte: elaborada pela autora (2019).

Nota-se que, para o caso da zeólita comercial CBV, assim como se observou no caso da zeólita CBV-100, houve um aumento significativo da capacidade de adsorção de azul de metileno em meio aquoso, quando se aplicou a técnica de moldagem supramolecular para a criação de mesoporosidade, quando comparada à amostra padrão (sem qualquer tratamento). Em termos quantitativos, obteve-se um carregamento de, aproximadamente, 18 mg de corante/g de sólido no caso da amostra CBV-MS, ao passo que o carregamento de cerca de 14,3 mg de

corante/g de sólido foi observado para o material de referência (CBV). Removeram-se, então, aproximadamente, 90% do corante, originalmente, dissolvidos no meio aquoso, quando se aplicou a zeólita CBV-MS, enquanto que cerca de 72% do conteúdo, originalmente, dissolvidos de corante, foram removidos, quando se aplicou a amostra CBV (sem tratamento). No caso da zeólita CBV, os tratamentos por desaluminação (CBV-DeAl), dessilicação (CBV-DeSi) e direcionamento de estrutura por líquido iônico (CBV-LI) resultaram, todos, em redução da capacidade de adsorção, quando tais amostras foram comparadas com o material de referência (CBV, sem qualquer tratamento). Diferentes níveis de carregamento (e conseqüente remoção de corante) foram obtidos para cada cenário avaliado, de modo que a seguinte hierarquia foi observada para o desempenho dos materiais:  $CBV-MS > CBV > CBV-DeSi > CBV-DeAl > CBV-LI$ . Curiosamente, nota-se, novamente, que o tratamento por líquido iônico resultou em um material com inferior desempenho para a adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso dentre as alternativas avaliadas.

No caso da zeólita sintetizada neste estudo (ER-ZeoY), obteve-se capacidades de adsorção, estatisticamente, iguais, quando se compara o material de referência (sem qualquer tratamento) com aquele submetido ao tratamento por moldagem supramolecular para a criação de mesoporosidade (ER-ZeoY-MS). Em ambos os cenários, alcançaram-se níveis de remoção de cerca de 95% do teor de azul de metileno, originalmente, dissolvidos no meio aquoso (correspondendo a um carregamento de, aproximadamente, 19 mg de corante/g de sólido). O tratamento da zeólita sintetizada, por meio da técnica de desaluminação, resultou em uma significativa redução da capacidade de adsorção do material (atingindo o nível de, aproximadamente, 35,7% - carregamento de cerca de 7 mg de corante/g de sólido). Capacidades de remoção ainda menores, quando comparadas ao material de referência (sem tratamento) mas, estatisticamente, iguais entre si, foram obtidas, quando a zeólita sintetizada foi tratada por meio das técnicas de dessilicação e direcionamento da estrutura por meio de líquido iônico. A Figura 69 suporta tais observações.

Figura 69. Capacidade de adsorção da zeólita sintetizada ER-ZeoY sem tratamento e tratada pelas técnicas de desaluminação (ER-ZeoY-DeAl), dessilicação (ER-ZeoY-DeSi), direcionamento por líquido iônico (ER-ZeoY-LI) e moldagem supramolecular (ER-ZeoY-MS) para a criação de mesoporosidade.

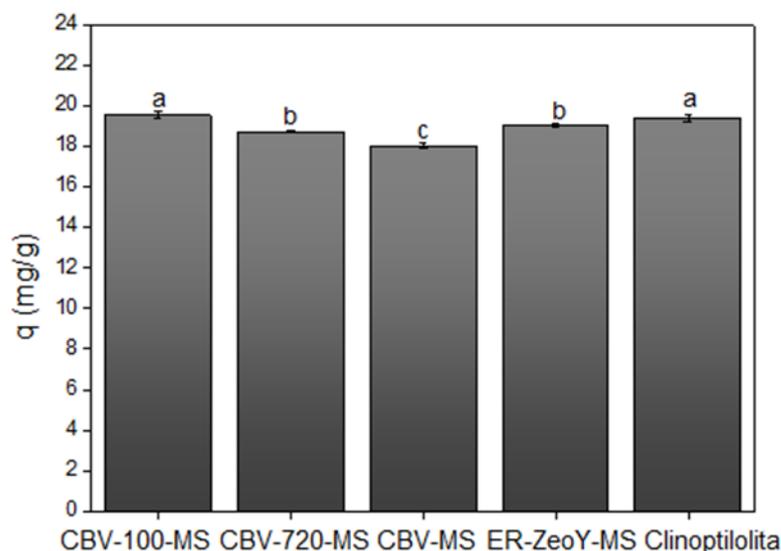


Fonte: elaborada pela autora (2019).

Por fim, comparou-se o desempenho dos materiais tratados por meio da técnica de moldagem supramolecular para a criação de porosidade (zeólitas comerciais CBV-100-MS, CBV-720-MS, CBV-MS e zeólita sintetizada ER-ZeoY-MS) com a zeólita natural clinoptilolita na adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso, tomado como poluente modelo. Os resultados obtidos estão sumarizados na Figura 70.

A zeólita natural clinoptilolita permitiu a obtenção de elevado nível de remoção do teor de azul de metileno, originalmente, dissolvido no meio aquoso (cerca de 97% - carregamento de, aproximadamente, 19,4 mg de corante/g de sólido).

Figura 70. Capacidade de adsorção da zeólita natural clinoptilolita comparada com os materiais tratados pela técnica de moldagem supramolecular (CBV-100-MS, CBV-720-MS, CBV-MS e ER-ZeoY-MS) para criação de mesoporosidade.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tal nível de remoção é, estatisticamente, igual àquele observado para o caso da zeólita comercial CBV-100 tratada por meio da técnica de moldagem supramolecular (CBV-100-MS). Níveis, ligeiramente, inferiores de adsorção, porém, estatisticamente, iguais entre si, foram observados para as amostras de zeólita comercial CBV-720 e sintética ER-ZeoY, tratadas por meio da técnica de moldagem supramolecular (CBV-720-MS e ER-ZeoY-MS). A zeólita comercial CBV, tratada por meio da técnica de moldagem supramolecular, resultou no menor nível de remoção do corante azul de metileno, embora ainda superior a 90%.

Desse modo, observou-se que as zeólitas avaliadas, quando tratadas por meio da técnica de moldagem supramolecular para a criação de mesoporosidade, apresentam excelente desempenho para a adsorção de contaminantes em meio líquido, tomando o corante azul de metileno em meio aquoso como estudo de caso (poluente modelo). A aplicação da técnica de direcionamento de estrutura por meio de líquido iônico apresentou-se ineficiente do ponto de vista da utilização do material em processos adsorptivos. Além disso, as técnicas de tratamento químico por desaluminação e dessilicação tiveram, de modo geral, com exceção da zeólita CBV-720, efeito negativo sobre o desempenho do material em adsorção.

## 5 CONCLUSÕES

Através das sínteses e caracterizações dos materiais obtidos, a partir das amostras de zeólitas Y, foi possível obter materiais diferenciados e com propriedades específicas para a aplicação no tratamento de contaminantes que necessitam de maior porosidade para serem adsorvidos.

Dentre as principais características e conclusões deste trabalho, destacam-se as que serão discutidas abaixo.

A partir da síntese de zeólita Y com reagentes analíticos e da incorporação do líquido iônico, foi possível verificar que:

- o método de síntese, baseado na IZA, mostrou-se eficiente para a obtenção da fase faujasita (zeólita Y);
- através dos difratogramas de DRX, observou-se um alto grau de cristalinidade;
- a zeólita Y sintetizada apresentou características semelhantes às das zeólitas Y comerciais;
- o líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio sintetizado, experimentalmente, de acordo com os resultados de FTIR, apresentou propriedades intrínsecas próprias para estes materiais.

Os processos realizados para a obtenção e aumento da mesoporidade das zeólitas Y (CBV, CBV-100, CBV-720 e ER-ZeoY) indicaram que:

- os tratamentos de desaluminação e dessilicação para algumas zeólitas não apresentaram desempenho satisfatório, possivelmente, devido à relação sílica/alumina das zeólitas. Os difratogramas de DRX mostraram a ausência de picos cristalinos, ou seja, houve uma desintegração da estrutura zeolítica. A técnica de BET indicou que, em algumas amostras, houve aumento dos tamanhos de poros;
- através da síntese das zeólitas hierarquizadas com líquido iônico, foi observado, pela técnica de FTIR, que houve a incorporação do LI na microestrutura das zeólitas. Os difratogramas confirmaram que a estrutura cristalina foi mantida. O processo apresentou bons resultados, pois, de acordo com a análise de BET, em algumas amostras avaliadas, o tamanho dos poros foi otimizado;
- os ensaios realizados, via moldagem supramolecular, apresentaram ótimos resultados, visto que houve um aumento expressivo no tamanho de poros das zeólitas sintetizadas. Através das técnicas de DRX, FTIR, BET, MEV E MET, foi possível confirmar as alterações que ocorreram na microestrutura das zeólitas.

Para a avaliação do potencial adsorptivo dos materiais obtidos, ensaios de adsorção para a remoção de contaminantes, em fase líquida, foram realizados desta forma:

- o corante azul de metileno foi aplicado como poluente modelo. Notou-se, claramente, que a maior capacidade de adsorção dos materiais processados ocorreu nas amostras obtidas via moldagem supramolecular, nas quais se alcançaram níveis de remoção na faixa de 98% do contaminante.

O estudo de adsorção comparou o desempenho do material com uma zeólita natural do tipo clinoptilolita. A clinoptilolita adsorveu 97% do teor azul de metileno, ou seja, resultado inferior ao obtido pela zeólita sintetizada para este estudo.

Sugere-se que novos ensaios podem ser realizados com outros poluentes, com o objetivo de avaliar o potencial dos materiais sintetizados, uma vez que os resultados indicaram que os tratamentos realizados nas zeólitas são promissores e podem contribuir para a área de tratamentos através de processos adsorptivos.

## REFERÊNCIAS

- AHMADPOUR, J.; TAGHIZADEH, M. Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 8, p. 834–847, 2015.
- AHMED, M. H. M. et al. Effect of multi-step desilication and dealumination treatments on the performance of hierarchical EU-1 zeolite for converting methanol to olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 79–88, 2016.
- AKGÜL, M. et al. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 99–104, 2006.
- ANDÉRA, V. et al. Aluminium-to-silicon ratio on the surface of zeolites dealuminated using silicon tetrachloride vapour and acid leaching. **Zeolites**, v. 5, n. 2, p. 67–69, mar. 1985.
- AOUALI, L. et al. Structural evolution of dealuminated Y zeolites during various chemical treatments. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 517–522, 1988.
- ARMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 13–27, 2001.
- ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 264, p. 86–95, 2014.
- ATES, A.; AKGÜL, G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. **Powder Technology**, v. 287, p. 285–291, 2016.
- ATKINS, P. & PAULA, J. D. Físico-Química; Editora LTC. Rio de Janeiro, RJ, cap 4-5, v.2, 2008.
- AUGUSTINE, R. L.; Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist, 647 p., 1996.
- BARRER, R. M.; MAKKI, M. B. Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 42, p. 1481–1487, 1964.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834, 1992.
- BELVISO, C.; CAVALCANTE, F.; SPARTACO, D.; PALMA, A.; RAGONE, P.; FIORE, S. Mobility of trace elements in fly ash and in zeolitised coal fly ash. **Fuel**, v. 144, p. 369–379, 2014.
- BERNARDI, Alberto C. de Campos. **Potencial de uso de zeólitas na agropecuária**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos – SP, 2008.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170–180, 2009.

BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólita Y desaluminizadas: Investigação das interações fluido-sólido**. 163 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2011.

BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C. Properties and Catalytic Applications of Carbon Nanotubes. **Current Topics in Catalysis**, v. 10, p. 57, 2012.

BORTOLATTO, L. B. **Síntese e caracterização de zeólita Y com fontes alternativas de silício e alumínio**. 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2014.

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.

BOSCO, S.M.D.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO, W.A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v.29, n. 1, p. 47-56, 2004.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178, 2007.

BRANCO, L. C. Líquidos iônicos: aplicações e perspectivas futuras. **Química**. v. 139, p. 1-8, 2015.

BRECK, D. W. Zeolite molecular siever. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1984.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. Wiley, 1974.

BROYER, M.; VALANGE, S.; BELLAT, J. P.; BERTRAND, O.; WEBER, G.; GABELICA, Z. Influence of Aging, Thermal, Hydrothermal and Mechanical Treatments on the Porosity of MCM-41 Mesoporous Silica. **Langmuir**, v. 18, p. 5083-5091, 2002.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Spontaneous Nucleation and Growth of Pure Silica Zeolite- $\beta$  Free of Connectivity Defects. **J. Chem. Commun.**, p. 2365-2366, 1996.

CAMPOS, P. A. P. **Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos**. 207 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos- SP, 2015.

CARLIN, R. T.; Wilkes, J. S.; In Advances in Nonaqueous Chemistry; Eds.; VCH Publishing, New York, 1994.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 107 p. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo-SP, 2010.

CHAIRMAN, D. S. C. et al. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **The Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571-1606, 1997.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, p. 67-81, 2011.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A. & CHATER, M. Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. **C. R. Chim.**, v. 16, n. 3, p. 222, 2013.

CHO, K.; RYOO, R.; ASAHINAB, S.; XIAO, C.; KLINGSTEDT, M.; UMEMURA, A.; ANDERSON, M. W.; TERASAKI, O. Mesopore Generation by Organosilane Surfactant During LTA Zeolite Crystallization, Investigated by High-Resolution SEM and Monte Carlo Simulation. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 750, 2011.

COELHO, J. A. **Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas: Experimentos e simulação molecular**. 80 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2012.

COOMBS, D. S.; ALBERTI, S.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J. A.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **Canadian Mineralogist**, v. 35, p.1571-1606, 1997.

COOPER, E. R.; ANDREWS, C. D.; WHEATLEY, P. S.; WEBB, P. B.; WORMALD, P.; MORRIS, R. E. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. **Nature**, v. 430, p. 1012, 2004.

CORMA, A. State of the Art Future Challenges of Zeolites as Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298, 2003.

CORTEZ, K. **Zeólitas com maior acessibilidade para a conversão de cargas pesadas de petróleo**. 260 p. Tese de Doutorado. Pós-graduação e pesquisa de engenharia (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2016.

CUNDY, C.A.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, intermediates and reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeólitas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H.; ZHU, K.; KUSTOVA, M. and CHRISTENSEN, C.H.; Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. **Micropor. Mesopor. Mater**, v.101 p.214–223, 2007.

- ERTUGRUL, S.; BAKIR, M.; DONMEZ, G. Treatment of dye-rich wastewater by an immobilized thermophilic cyanobacterial strain: *Phormidium* sp. **Ecological Engineering**, v. 32, p. 244-248, 2008.
- FALCÃO, G.F.; PAIVA, P.R.P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$** . XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.
- FILHO, C. R. **Obtenção de zeólita  $\beta$  mesoporosa por síntese direta**. 77 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2011.
- FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 58, p. 13–34, 1991.
- FREEMANTLE, M. Na Introduction to Ionic Liquids, RSC Publishing, 2009.
- FU, X. et al. One-step synthesis of hierarchical aluminosilicates using alkoxy-functionalized ionic liquid as a novel template. **New J. Chem.**, v. 40, p. 6036-6045, 2016.
- GIANETTO, G. P.; MONTES, A.R.; RODRÍGUES, G.F.; Zeólitas - Características, propiedades y aplicaciones industriales; Ed. Caracas 2000.
- GIANETTO, G.; Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Ed. Caracas, 1990.
- GIUDICI, R. Synthesis, dealumination, and adsorption behavior of mordenite extrudates, 140 p., 1999.
- GOLEDZINOWSKI, M.; BIRSS, V. I.; GALUSZKA, J. Oligomerization of low-molecular-weight olefins in ambient temperature molten salts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 8, p. 1795–1797, 1993.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.
- GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 13062-13065, 2004.
- GU, F. N., WEI, F., YANG, J. Y., LIN, N., LIN, W. G., WANG, Y., ZHU, J. H. New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2442-2450, 2010.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; Zeólitas: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004, p.36-78.
- HOFF, T. C. et al. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 68–78, 2017.

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; DONG, L.; ZAN, Q.; LI, R. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 359, p. 363-372, 2019.

HTAY, M. M.; OO, M. M. Preparation of zeolite  $\gamma$  catalyst for petroleum cracking. **World Academy of Science - Engineering and Technology**, v. 24, p. 108-114, 2008.

HUNER, P. **Desenvolvimento de filmes de gelatina contendo zeólita clinoptilolita impregnada com íons prata e avaliação das propriedades antimicrobianas**. 119 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2017.

HUO, Z. et al. Thermal study of  $\gamma$  zeolite with different morphologies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 365-369, 2013.

HURLEY, F. H. WIER, T. P. J. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **Electrochem. Soc.**, v. 98, p. 203-206, 1951.

ILYAS, A.; MUHAMMAD, N.; GILANI, M. A.; VANKELECOM, I. F. J.; KHAN, A. L. Effect of zeolite surface modification with ionic liquid [APTMS][Ac] on gas separation performance of mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 205, p. 176-183, 2018.

IZA. IZA Synthesis Commission - FAU Linde Type Y. janeiro 2019. D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>.

JAMAL, F.; QIDWAI, T.; PANDEY, P. K.; SINGH, D. Catalytic potential of cauliflower (*Brassica oleracea*) bud peroxidase in decolorization of synthetic recalcitrant dyes using redox mediator. **Catal. Commun.**, v. 15, p. 93-98, 2011.

JIANG, T.; QI, L.; MEIRU, J.; HAIHUI, D.; YANHUI, L.; ZHANGFEN, T.; QIAN, Z. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property. **Applied Clay Science**. v. 62-63, p. 32-40, 2012.

JOHAN, E.; YAMADA, T.; MUNTHALI, M. W.; CORNER, P. K.; AONO, H.; MATSUE, N. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. **Procedia Environmental Sciences**, v. 28, p. 52-56, 2015.

KARLSSON, A.; STOCKER, M.; SCHMIDT, R. Composites of Micro- and Mesoporous Materials: Simultaneous Syntheses of MFI/MCM-41 like Phases by a Mixed Template Approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 181, 1999.

KIM, H. S.; YOON, K. B. Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite  $\gamma$  and their applications for nonlinear optical materials and solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 263-264, p. 239-256, 2014.

KIM, S.; SHAH, J.; PINNAVAIA, J. T. Colloid-Imprinted Carbons as Templates for the Nanocasting Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 1664-1668, 2003.

KLOETSTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN J. C.; VAN BEKKUM H. Overgrowth of Mesoporous MCM-41 on Faujasite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 6, p. 287, 1996.

KOEKKOEK, A. J. J.; TEMPELMAN, C. H. L.; DEGIRMENCI, V.; GUO, M.; FENG, Z.; LI, C.; HENSEN, E. J. M. Hierarchical Zeolites Prepared by Organosilane Templating: A Study of the Synthesis Mechanism and Catalytic Activity. **Catalysis Today**, v. 168, p. 96, 2011.

KOKORIN, A. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, Intech, 2011.

KOWALSKA-KUS, J. et al. Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 205–212, 2017.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KULPRATHIPANJA, S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Germany: Wiley-VCH, 2010.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. **Water research**, v. 43 n. 16, p. 4079-4091, 2009.

LI, P.; XIONG, G.; LIU, L.; WANG, L. Investigation on the effect of zeolite precursor on the formation process of MCM-41 containing zeolite Y building units. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, p. 218-226, 2013.

LI, X.; PRINSA, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 257, 2009.

LIU, B.; CHEN, Z.; HUANG, J.; CHEN, H.; FANG, Y. Direct synthesis of hierarchically structured MFI zeolite nanosheet assemblies with tailored activity in benzylation reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 235–242, 2019.

LIU, S.; CAO, X.; LI, L.; LI, C.; JI, Y.; XIAO, F.S.; Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, p. 269, 2008.

LIU, X.; YANG, T.; BAI, P.; HAN, L. Y/MCM-41 composites assembled from nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 116-122, 2013.

LIU, Y.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 8791, 2000.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. 95 p. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2006.

LOVÓN, A. S. P. **Estudo cinético do craqueamento catalítico de moléculas modelo de hidrocarbonetos em catalisadores de FCC.** 193 p. Tese de Doutorado. Departamento de Processos Químicos - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2009.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPq, (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995.

MA, J.; HUANG, D.; ZOU, J.; LI, L.; KONG, Y.; KOMARNENI, S. Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **J. Porous Mater.**, v. 22, p. 301-311, 2015.

MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; PANAH, H. A.; ATABI, F.; SHAHRAKI, B. K, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. 39, n. 1, 2013.

MARCILLY, C. R. *Petrole et Techniques*, v. 328, p. 12, 1986.

MARGETA, K.; LOGAR, N. Z.; ŠILJEG, M.; FARKAŠ, A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. In *Tech*, cap. 5, 2013.

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, n. 1, p. 340-346, 2010.

MELO, Fernanda C., DE SOUZA, Roberto F., COUTINHO, Paulo L. A. SOUZA, Michèle O. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 25, n. 12, p. 2378-2384, 2014.

MELO, J. H. de S. **Diferentes rotas para promoção de mesoporosidade em zeólita y para aplicação em catálise.** 100 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2017.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura : síntese e reatividade.** 168 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2012.

MONTEIRO, D. F. J.; ZOTIN, F. M. Z. Análise preliminar da estabilidade térmica de Zeólitas Y modificadas com diferentes elementos de terras raras. In: *JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA CETEM/MCT*, Rio de Janeiro-RJ, 1999.

MOREIRA, J. C., BOCA SANTA, R. A. A., MIRAGLIA, G. M., SOARES, C., RIELLA, H. G. Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reversemicroemulsion, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 262–270, 2019.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminação para Desidratação de Alcoóis.** 107 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2013.

MÜLLER, M.; HARVEY, G.; PRINS, R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment

with  $\text{SiCl}_4$  by  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, p. 135-147, 2000.

MUMPTON, F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, n. 7, p. 3463-3470, 1999.

NAMCHOT, W.; JITKARNKA, S. Catalytic pyrolysis of waste tire using HY/MCM-41 core-shell composite. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 297-306, 2016.

NASCIMENTO, T. L. P. M. **Criação de mesoporos em zeólita ZSM-5, mordenita e ferrierita e análise de seu efeito na reação de hidroisomerização do n-pentano**. 137 p. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2010.

OLAD A., NASERI B., Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite, **Prog. Org. Coatings**, v. 67, p. 233, 2010.

OLIVEIRA, A. P. M. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. **Iniciação Científica Tecnológica e Artística**, v. 4, p. 1-19, 2014.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Estudo da adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, T.G. et. al. Adsorção de  $\text{CO}_2$  em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Quím. Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-614, 2014b.

OVIEDO, A. J. **Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina**. 93 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química - Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga-Colômbia, 2010.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer, In; AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolites Science and Technology, New York: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 1.

PÉREZ-PARIENTE, J.; DÍAZ, I.; AGÚNDEZ, J. Organising Disordered Matter: Strategies for Ordering the Network of Mesoporous Materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 569, 2005.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilization of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 2530-2542, 2008.

PERRAKI T., ORFANOUDAKI A., Mineralogical study of zeolites from Pentafos area. **Appl. Clay Sci.**, v. 25, p. 9-16, 2004.

PIRES, J.; CARVALHO, A.; CARVALHO, M. B. Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.43, p. 277, 2001.

POLAT, E. et al. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. **Journal of Fruit and Ornamental Plant Research**, v. 12, p. 183-189, 2004.

QI, R. et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 191-199, 2017.

QIN, Z.; SHEN, B.; YU, Z.; DENG, F.; ZHAO, L.; ZHOU, S.; YUAN, D.; GAO, X.; WANG, B.; ZHAO, H.; LIU, H. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 102-111, 2015.

RASHED, M.N. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. INTECH Open Access Publisher. 2013, cap 7.

REN, N.; SUBOTIĆ, B.; BRONIĆ, J. Crystallization of Sub-Micrometer Sized ZSM-5 Zeolites in SDA-Free Systems. **Advances in Crystallization Processes**. v. 26. p. 260-284, 2012.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 5-6, 2010.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria uv-vis. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.

SÁ COUTO, C.; MATIAS, P.; SANTOS, E. T.; FERNANDES, A.; GRAÇA, I.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, M. F. Towards a Deep Desilication/Dealumination of NU-10 Zeolite: Shape-Selectivity Regulation. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 26 p. 4190-4199, 2012.

SACHSE, A. et al. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 81-86, 2015.

SAKTHIVEL, A.; HUANG, S. J.; CHEN, W. H.; LAN, Z. H.; CHEN, K. H.; KIM, T. W.; RYOO, R.; CHIANG, A. S. T.; LIU, S. B. Replication of Mesoporous Aluminosilicate Molecular Sieves (RMMs) with Zeolite Framework from Mesoporous Carbons (CMKs). **Chemistry Materials**, v. 16, p. 3168, 2004.

SALIM, M, M.; MALEK, N. A. Z. N. Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 70-77, 2016.

SANTOS, C. M. F. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo Método de Rietveld**. 152 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2013.

SANTOS, C. O. P. **Estudos de cerâmica piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raio X**. 153 p. Tese de Doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 1990.

SANTOS, E.C. **Síntese e caracterização de AL-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno**. 83 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2015.

SANTOS, M. L. C. **Oxidação de Hidrocarbonetos em Fase Líquida Catalisada por Zeólitas de Poros Grandes Contendo Metais de Transição**. 131 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 1997.

SCHMIDT, I.; BOISEN, A.; GUSTAVSSON, E.; STAHL, K.; PEHRSON, S.; DAHL, S.; CARLSSON, A.; JACOBSEN, C. J. H. Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single. **Crystals Chemistry of Materials**, v.13, p. 4416, 2001.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; FRANCISCO DE ASSIS NEGRI, F. A.; YAMAMOTO, J. K.; ANDRADE, S., Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 3, p. 525–532, 2008.

SILAGHI, M.-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 82-96, 2014.

SILVEIRA, J. N. **Processamento de argilas visando o combate dos efeitos tóxicos causados pela aflatoxina B1**. 216 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2016.

SMITH, J. V. Topochemistry of Zeolites and Related Materials. **Topology and geometry Chem. Rev.**, v.88, p.149, 1988.

SONG, S. et al. Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 393–403, 2017.

SOUZA, M. J.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Thermal analysis applied to template removal from siliceous MCM-48 nanoporous material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 493-497, 2005.

SWENSON, P. et al. Pervaporative desalination of water using natural zeolite membranes. **Desalination**, v. 285, p. 68 72, 2012.

SZOSTAK, R. Handbook of Molecular Sieves. Nova York: Chapman and Hall, 1992.

TAN, Q.; BAO, X.; SONG, T.; FAN, Y.; SHI, G.; SHEN, B.; LIU, C.; GAO, X. Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macromeso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 69 79, 2007.

TANAKA H., YAMASAKI N., MURATANI M., HINO R., Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite, **Mater. Res. Bull.**, 38, 713, 2003.

TANEV, P. T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T. J. Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds. **Nature**, v. 368, p. 321, 1994.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization and applications. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 3, p. 896-910, 2006.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K.; Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications, **Chem. Rev.**, v.106, p.896-910, 2006.

TAO, Y.; KANO, H.; HANZAWA, Y.; KANEKO, K. Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 241, p. 75-80, 2004.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 6044, 2003.

TARACH, K. A. et al. Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 132–144, 2017.

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline zeolite y: Synthesis and characterization. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 1-6, 2011.

TEMPELMAN, C. H. L.; ZHU, X.; GUDUN, K.; MEZARI, B.; SHEN, B.; HENSEN, E. J. M. Texture, acidity and fluid catalytic cracking performance of hierarchical faujasite zeolite prepared by an amphiphilic organosilane. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 248 – 258, 2015.

THANG, Q.; XU, H.; ZHENG, Y.; WANG, J.; HANSHENG LI, ZHANG, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 36-42, 2012.

THOMAS, E.; THOMAS, D.; BHUVANESWARI, S.; VIJAYALAKSHMI, KP.; BENNY K. G. Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio: Estrutura, estabilidade térmica e mecanismo de decomposição. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 404–411, 2018.

TORRES, E.; BUSTOS-JAIMES, I.; LE BORGNE, S. Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 46, n. 1, p. 1-15, 2003.

TUEL, A.; CALDARELLI, S.; MEDEN, A.; MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C.; RISTIC, A.; RAJIC, N.; MALI, G.; KAUCIC, V.; NMR Characterization and Rietveld Refinement of the Structure of Rehydrated AlPO<sub>4</sub>-34. **J. Phys. Chem. B**, v.104, p.5697, 2000.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 286, p. 90-100, 2005.

VAN DONK, S. et al. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, p. 297–319, 2003.

VAN DONK, S.; BROERSMA, A.; GIJZEMAN, O. L. J.; van BOKHOVEN, J. A.; BITTER, J. H.; JONG, K. P.; Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of n-Hexane Hydroisomerization over Pt/H–Mordenite in an Oscillating Microbalance. **J. Catal.**, v.204, p.272, 2001.

VISHWANATHAN, V. et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether

over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1, p. 251–255, 2004.

WALDEN, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. **Bull. Acad. Imper. Sci.**, v. 8, p. 405–422, 1914.

WANG, H.; PINNAVAIA, T. J. MFI Zeolite with Small and Uniform Intracrystal Mesopores. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 7603, 2006.

WANG, Y.; CUI, D.; LI, Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 503-510, 2011.

WANG, Z. et al. NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2013.

WEI, Y.; PARMENTIER, T. E.; DE JONG, K. P.; ZEČEVID, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorg Chem.**, v. 21, n. 3, p. 1263-1264, 1982.

WILSON M. J., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman and Hall, New York, 1994.

WINICKE, W.D. et al. Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 108-112, 2013.

XIAO, F. S.; WANG, L.; YIN, C.; LIN, K.; DI, Y.; LI, J.; XU, R.; SU, D. S.; SCHLGL, R.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymer. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 3090, 2006.

XING, C.; YANG, G.; WU, M.; YANG, R.; TAN, L.; ZHU, P.; WEI, Q.; LI, J.; MAO, J.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 148, p. 48 - 57, 2015.

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

YANG, Z.; XIA, Y.; MOKAYA, R. Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template. **Advanced Materials**, v. 16, p. 727, 2004.

YATES, D. J. C. Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and x-ray crystallography. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 1695 - 1701, 1968.

ZANIN, E. **Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em**

**clinoptilolita**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Chapecó, 2013.

ZAYED, M.A.; SALAH, E.M.; EL-BEGAWY; HOSSAM, E.S. H. Mechanism study of stabilization of double-base propellants by using zeolite stabilizers (nano- and microclinoptilolite). **Arabian Journal of Chemistry**, p 1-9, 2013.

ZEOLYST. ZEOLYST International. Disponível em: <<https://www.zeolyst.com/>>. Acesso em: 02 de janeiro de 2019.

ZHANG, K. e OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolites synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3-15, 2015.

ZHANG, Y.; OKUBO, T.; OGURA, M. Synthesis of Mesoporous Aluminosilicate with Zeolitic Characteristics. **Chem. Comm.**, v. 0, p. 2719–2720, 2005.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p. 548, 1998.