



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

Juliana De Gregori da Rocha

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA ASSISTIDA
POR BIOSURFACTANTE**

Florianópolis - SC
2021

Juliana De Gregori da Rocha

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA ASSISTIDA
POR BIOSSURFACTANTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Coorientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano José de Andrade

Florianópolis - SC

2021

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

da Rocha, Juliana De Gregori
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA
ASSISTIDA POR BIODISSURFACTANTE / Juliana De Gregori da
Rocha ; orientador, Cíntia Soares, coorientador, Natan
Padoin, coorientador, Cristiano José de Andrade, 2022.
105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Zeólita Y. 3. Síntese e
Caracterização. 4. Hierarquia de Poros. 5. Biodissurfactante.
I. Soares, Cíntia. II. Padoin, Natan. III. de Andrade,
Cristiano José IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Juliana De Gregori da Rocha

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA ASSISTIDA
POR BIOSSURFACTANTE**

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

Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvele
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof.^a Dr.^a Janaína Nones da Silveira
Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI)

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

Prof.^a Débora de Oliveira, Dr.^a
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Orientadora

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus pais que sempre me apoiaram na busca por meus sonhos e objetivos, aos meus familiares e a todos os meus colegas e equipe de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de concluir com êxito mais uma etapa da minha vida, por fazer parte de uma Universidade de excelência pela qual tenho grande admiração.

À minha mãe Leonete Raquel De Gregori da Rocha, e ao meu pai, Julio Cezar Paim da Rocha, que são meus alicerces e verdadeiros anjos de Deus na minha vida. Dedico todo meu amor e gratidão, por sempre me incentivar em seguir meus sonhos, pois uma vida sem sonhos é uma vida sem sentido.

A todos meus familiares e amigos que sempre torceram por mim e estiveram presentes na minha vida.

À professora Cíntia Soares, que além de minha orientadora, é um exemplo de profissional que me inspiro, e tenho profunda gratidão por todo apoio, orientação, carinho e incentivo a seguir a carreira que tanto almejo.

Aos professores Natan Padoin e Cristiano José de Andrade por toda força, paciência e aprendizado que agregaram na minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, ao qual tive a oportunidade de ingressar e por todo conhecimento obtido.

A toda equipe LABMAC, meus colegas e amigos queridos, por todo esse tempo de convivência, amizade, companheirismo e suporte.

A Universidade Federal de Santa Maria, a Universidade de Caxias do Sul e ao professor Guilherme Luiz Dotto pela parceria e auxílio nas análises e caracterizações realizadas.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que, de certa forma, contribuíram para esse trabalho e para conclusão dessa etapa tão importante na minha vida.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer (1860).

RESUMO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por tetraedros de silício e alumínio ligados a átomos de oxigênio. Podem ser obtidas de forma natural ou sintetizadas em laboratório com maior precisão e controle dos parâmetros. O processo convencional de síntese denomina-se processo hidrotermal, na qual ocorre a conversão de materiais sólidos amorfos, como silicato de sódio e aluminato de sódio, em uma estrutura cristalina de longo alcance. O método assemelha-se ao processo natural de obtenção de zeólitas formadas a partir de precipitações de fluidos contidos nos poros de algumas rochas sob condições adequadas de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água. As zeólitas possuem uma estrutura microporosa característica; porém, a presença exclusiva de microporos impõe restrições e limita a difusão de moléculas maiores que o diâmetro crítico da zeólita. Para contornar esse impasse, surge o desenvolvimento de zeólitas hierárquicas, cuja estrutura contempla, além dos microporos inerentes, outro nível de poro (meso ou macroporos), conferindo porosidade secundária à mesma. O processo para inserir porosidade adicional em zeólitas pode ser realizado através da abordagem *bottom-up*, o qual faz uso de um *template* durante a síntese hidrotérmica do material, posteriormente removido através da calcinação. Contrariamente, a rota *top-down* ou pós-síntese cria porosidade adicional através da remoção seletiva de átomos de silício ou alumínio da estrutura. No presente trabalho, sintetizou-se a zeólita Y hierárquica através do uso de um biossurfactante, utilizado como agente direcionador de estrutura. Para tal, utilizou-se um biossurfactante glicolípídico sintetizado pelo microrganismo *Pseudozyma tsukubaensis*, conhecido por MEL-B. A zeólita hierárquica foi caracterizada por uma série de técnicas, incluindo: difração de raios X (DRX), análise de área superficial específica (fisissorção de N₂) (BET), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados obtidos foram satisfatórios, tendo em vista que a zeólita Y apresentou picos muito próximos do padrão fornecido pela *International Zeolite Association* (IZA), comprovando a eficácia do processo hidrotermal. Além disso, pela análise de espectroscopia de infravermelho, obteve-se bandas características da zeólita Y, o incremento no diâmetro de poro pela análise BET foi significativo, obtendo-se hierarquia de poros e elevada área superficial. O MEL-B provou ser uma alternativa mais ecológica e promissora em relação aos métodos convencionais de hierarquização, pois é possível obter porosidade adicional com pequenas quantidades de agente direcionador de estrutura (0,3 g). Por fim, outra vantagem associada ao uso do MEL-B é a obtenção de hierarquia de poros utilizando menor temperatura de calcinação em relação aos surfactantes sintéticos, acarretando menor consumo de energia e maior economia no processo.

Palavras-chave: Zeólita Y. Biossurfactante. Hierarquia de poros. Caracterização.

ABSTRACT

Zeolites are hydrated aluminosilicates formed by silicon and aluminum tetrahedrons bonded to oxygen atoms. They can be obtained naturally or synthesized in the laboratory with greater precision and parameter control. The conventional synthesis process is called a hydrothermal process in which solid amorphous materials, such as sodium silicate and sodium aluminate, are converted into a long-range crystalline structure. The method is similar to the natural process for obtaining zeolites formed from precipitation of fluids contained in the pores of some rocks under suitable conditions of temperature, pressure, ionic species activity and partial water pressure. Zeolites have a characteristic microporous structure, but the exclusive presence of micropores imposes restrictions and limits the diffusion of molecules larger than the critical diameter of the zeolite. To get around this impasse, there is the development of hierarchical zeolites, whose structure includes, in addition to the inherent micropores, another level of pore (meso or macropores), giving it secondary porosity. The process to insert additional porosity in zeolites can be carried out through the bottom-up approach, which makes use of a template during the hydrothermal synthesis of the material, later removed through calcination. Conversely, the top-down or post-synthesis route creates additional porosity by selectively removing silicon or aluminum atoms from the structure. In the present work, the hierarchical Y zeolite was synthesized through the use of a biosurfactant, used as a structure-directing agent. For this purpose, a glycolipid biosurfactant synthesized by the microorganism *Pseudozyma tsukubaensis*, known as MEL-B, was used. The hierarchical zeolite was characterized by a number of techniques, including: X-ray diffraction (XRD), specific surface area analysis (N₂ physisorption) (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results obtained were satisfactory, considering that zeolite Y presented peaks very close to the standard provided by the International Zeolite Association (IZA), proving the effectiveness of the hydrothermal process. In addition, by infrared spectroscopy analysis, characteristic bands of zeolite Y were obtained, the increment in pore diameter by BET analysis was significant, obtaining pore hierarchy and high surface area. MEL-B proved to be a more ecological and promising alternative to conventional hierarchization methods, as it is possible to obtain additional porosity with small amounts of structure-directing agent (0.3 g). Finally, another advantage associated with the use of MEL-B is the achievement of a pore hierarchy using a lower calcination temperature compared to synthetic surfactants, resulting in lower energy consumption and greater economy in the process.

Keywords: Zeolite Y. Biosurfactant. Pore hierarchy. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura da zeólita. | 21 |
| Figura 2 – Unidades secundárias de construção | 22 |
| Figura 3 – Esquema representativo das propriedades das zeólitas | 23 |
| Figura 4 – Processo hidrotermal de síntese | 25 |
| Figura 5 – Etapas da formação de cristais. | 26 |
| Figura 6 – Estratégias de síntese de zeólitas hierárquicas | 28 |
| Figura 7 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo | 38 |
| Figura 8 – Estrutura química do Manosileritritol Lipídio (MEL)..... | 43 |
| Figura 9 – Estruturas de Alto Agregação- MEL. | 45 |
| Figura 10 – Reator hidrotermal utilizado na síntese da zeólita Y..... | 47 |
| Figura 11 – Fluxograma do processo de síntese da zeólita Y..... | 48 |
| Figura 12 – Procedimento para hierarquização da zeólita Y..... | 49 |
| Figura 13 – Comparação dos difratogramas da zeólita branca e o padrão IZA | 55 |
| Figura 14 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas. | 56 |
| Figura 15 – Espectro de FTIR das zeólitas Y branca e calcinadas a 450 °C | 60 |
| Figura 16 – Espectro de FTIR das zeólitas calcinadas a 550 °C..... | 61 |
| Figura 17 – Espectro de FTIR das zeólitas calcinadas a 650 °C..... | 61 |
| Figura 18 – Espectro de FTIR dos pontos centrais. | 62 |
| Figura 19 – Imagens de MEV da zeólita Y branca. | 63 |
| Figura 20 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 450 °C..... | 64 |
| Figura 21 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 550 °C..... | 65 |
| Figura 22 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 650 °C..... | 67 |
| Figura 23 – Imagens de MET da zeólita Y sem tratamento. | 69 |
| Figura 24 – Comparação das imagens de MET das zeólitas calcinadas a 450 °C. | 70 |
| Figura 25 – Comparação das imagens de MET das zeólitas calcinadas a 550 °C. | 71 |
| Figura 26 – Comparação das imagens de MET das zeólitas calcinadas a 650 °C. | 72 |
| Figura 27 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 450 °C | 76 |
| Figura 28 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 550 °C..... | 77 |
| Figura 29 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 650 °C. | 78 |
| Figura 30 – Diagrama de Pareto dos efeitos para a área superficial. | 81 |
| Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o diâmetro do poro. | 81 |
| Figura 32 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o volume do poro. | 82 |

| | |
|--|----|
| Figura 33 – Gráfico de valores observados por valores preditos. | 83 |
| Figura 34 – Gráfico de superfície de resposta para a área superficial..... | 83 |
| Figura 35 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o grau de cristalinidade..... | 86 |
| Figura 36 – Gráfico de valores observados por valores preditos..... | 86 |
| Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para o grau de cristalinidade..... | 87 |
| Figura 38 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o grau de cristalinidade..... | 89 |
| Figura 39 – Diagrama de Pareto dos efeitos para as Bandas do FTIR. | 92 |
| Figura 40 – Gráfico de valores observados por valores preditos. | 92 |
| Figura 41– Gráfico de superfície de resposta para as bandas do FTIR. | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Classificação das zeólitas de acordo com sua estrutura. | 22 |
| Tabela 2 – Comparação entre diferentes rotas de síntese de zeólitas hierárquicas. ... | 37 |
| Tabela 3 – Principais tipos de biossurfactantes e microrganismos envolvidos. | 41 |
| Tabela 4 – Variáveis do planejamento experimental do tipo Box-Behnken. | 50 |
| Tabela 5 – Nomenclatura das zeólitas hierárquicas sintetizadas. | 51 |
| Tabela 6 – Cálculo do grau de cristalinidade das zeólitas sintetizadas. | 57 |
| Tabela 7 – Bandas características das zeólitas sintetizadas. | 59 |
| Tabela 8 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas. | 73 |
| Tabela 9 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas. | 74 |
| Tabela 10 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas. | 74 |
| Tabela 11 – Variáveis de resposta do planejamento experimental. | 79 |
| Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo. | 80 |
| Tabela 13 – Grau de cristalinidade das zeólitas sintetizadas. | 84 |
| Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA): modelo com interações lineares e quadráticas. | 85 |
| Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA): modelo quadrático. | 88 |
| Tabela 16 – Bandas do FTIR das zeólitas sintetizada. | 90 |
| Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA): modelo sem interações. | 91 |
| Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA): modelo com interações lineares. | 91 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

BET – Técnica de caracterização de Brunauer, Emmett e Teller

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

DRX – Difração de raios X

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

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicado)

IZA – *International Zeolite Association* (Associação Internacional de Zeólita)

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LabMAC – Laboratório de Materiais e Computação Científica

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LCMIC – Laboratório Central de Microscopia

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SDA – *Structure Directing Agent* (Agente Direcionador de Estrutura)

UCS – Universidade de Caxias do Sul

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

USC – Unidades Secundárias de Construção

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 18 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 18 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 18 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 2.1 | ZEÓLITAS..... | 19 |
| 2.1.1 | Definição e histórico..... | 19 |
| 2.1.2 | Estrutura cristalina..... | 20 |
| 2.1.3 | Propriedade das zeólitas..... | 23 |
| 2.1.4 | Síntese de zeólitas..... | 24 |
| 2.1.4.1 | <i>Síntese hidrotérmica</i> | 25 |
| 2.1.4.1.1 | Etapa de indução..... | 26 |
| 2.1.4.1.2 | Etapa de nucleação | 27 |
| 2.1.4.1.3 | Etapa de crescimento dos cristais | 27 |
| 2.1.5 | Zeólitas hierárquicas | 27 |
| 2.1.6 | Metodologia de síntese de zeólitas hierárquicas | 28 |
| 2.1.6.1 | <i>Método bottom-up.....</i> | 29 |
| 2.1.6.1.1 | <i>Templates duros.....</i> | 29 |
| 2.1.6.1.2 | <i>Templates maleáveis</i> | 30 |
| 2.1.6.1.3 | <i>Sem Templates (template-free).....</i> | 32 |
| 2.1.6.2 | <i>Método Top-down.....</i> | 33 |
| 2.1.6.2.1 | Desaluminação | 33 |
| 2.1.6.2.2 | Dessilicação..... | 35 |
| 2.2 | SURFACTANTES | 38 |
| 2.2.1 | Surfactantes sintéticos | 38 |
| 2.2.1.1 | <i>Classificação dos surfactantes sintéticos.....</i> | 39 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 2.2.2 | Surfactantes naturais..... | 40 |
| 2.2.2.1 | <i>Classificação e natureza química.....</i> | 40 |
| 2.2.2.2 | <i>Vantagens dos surfactantes naturais em relação aos sintéticos.....</i> | 42 |
| 2.2.3 | Manosileritritol Lipídio (MEL)..... | 43 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 46 |
| 3.1 | MATERIAIS DE PARTIDA..... | 46 |
| 3.2 | SÍNTESE DA ZEÓLITA Y PELO PROCESSO HIDROTERMAL..... | 46 |
| 3.2.1 | Síntese da Solução A..... | 46 |
| 3.2.2 | Síntese da Solução B..... | 47 |
| 3.2.3 | Síntese do gel geral de formação da zeólita Y..... | 47 |
| 3.3 | SÍNTESE DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA..... | 48 |
| 3.4 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 50 |
| 3.4.1 | Nomenclatura para zeólitas..... | 51 |
| 3.5 | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 52 |
| 3.5.1 | Difração de raios X..... | 52 |
| 3.5.2 | Área superficial, diâmetro médio de poro e volume dos poros..... | 52 |
| 3.5.3 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... | 53 |
| 3.5.4 | Microscopia eletrônica de varredura - MEV..... | 53 |
| 3.5.5 | Microscopia eletrônica de transmissão – MET..... | 54 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 55 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NA ZEÓLITA Y ASSISTIDA POR BIOSURFACTANTE..... | 55 |
| 4.1.1 | Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)..... | 55 |
| 4.1.2 | Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)..... | 58 |
| 4.1.3 | Análise morfológica – MEV..... | 63 |
| 4.1.4 | Análise morfológica – MET..... | 69 |
| 4.1.5 | Análise de área específica BET..... | 73 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 4.1.6 | Distribuição do tamanho de poros (BJH) | 75 |
| 4.2 | ANÁLISE ESTATÍSTICA dos parâmetros de reação | 79 |
| 4.2.1 | Análise Estatística: Área Superficial, Diâmetro de Poro e Volume de Poro . | 79 |
| 4.2.2 | Análise Estatística do Grau de Cristalinidade..... | 84 |
| 4.2.3 | Análise Estatística do Deslocamento das Bandas do FTIR | 90 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 95 |
| | REFERÊNCIAS..... | 96 |

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais promissores utilizados em diversas aplicações, como na catálise heterogênea (CORMA, 2003), na adsorção, na purificação, na troca iônica, dentre outras (INGLEZAKIS, 2005). A grande aplicabilidade desse material é devido a suas propriedades únicas, tais como diâmetro regular de poro, alta seletividade, estabilidade hidrotérmica, elevada área superficial, elevada acidez, capacidade de troca iônica e também devido a um complexo sistema de cavidades que permite articular sua estrutura interna (DAVIS; LOBO, 1992; SMIT; MAESEN, 2008).

Também são conhecidas como peneiras moleculares devido à capacidade do material de reter moléculas de forma seletiva. Esse processo está baseado na exclusão por tamanho em virtude da estrutura microporosa uniforme (diâmetro < 2 nm), que restringe o acesso das espécies químicas que entram e saem dos canais. O processo convencional de síntese das zeólitas microporosas denomina-se síntese hidrotermal, onde ocorre a conversão de sólidos amorfos em uma estrutura cristalina a longo alcance sob condições adequadas de reação (PANG et al., 2010).

As zeólitas são caracterizadas pela estrutura microporosa convencional. Porém, a presença única de microporos impõe limitações em relação ao processo difusivo de moléculas maiores. A difusão limitada acarreta menor acesso aos sítios ativos, menor desempenho catalítico, menor taxa de reação e conversão, podendo levar a desativação catalítica (GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012; MÖLLER; BEIN, 2013). Tal impasse motivou pesquisas com o intuito de investigar o processo difusivo em zeólitas e de desenvolver métodos para otimizá-lo (HARTMANN; SCHWIEGER; MARTIN, 2016; KORTUNOV et al., 2005; MÖLLER; BEIN, 2013).

Por essa razão, diversas estratégias foram desenvolvidas, como a síntese de materiais mesoporosos ordenados, conhecidos como família M41S (MCM-48, MCM-50 e MCM-41). Esses materiais apresentam área superficial elevada e maior tamanho de poro em relação às zeólitas microporosas. Porém, apresentam baixa estabilidade hidrotérmica, baixa acidez e uso limitado (INAGAKI et al., 2004; TAGUCHI; SCHU, 2005).

Outra estratégia desenvolvida é a síntese de zeólitas com poros extralargos utilizando materiais orgânicos como *template*. O problema associado a esse tipo de material está no uso de *templates* complexos, gerando materiais com menor acidez, menor estabilidade e pouco

incremento no tamanho do poro (BURTON et al., 2003; LARLUS; MINTOVA; BEIN, 2006; TAGUCHI; SCHU, 2005; TOSHEVA; VALTCHEV, 2005; ZI et al., 2019).

Por fim, surge o desenvolvimento de zeólitas com hierarquia de poros, abordagem muito difundida na literatura, caracterizada pela presença de, pelo menos, dois níveis de poros (macro ou mesoporos), além da microporosidade intrínseca característica (KERSTENS et al., 2020).

As zeólitas com porosidade adicional permitem melhor desempenho catalítico, atribuído, principalmente, a difusão sem impedimento de grandes compostos nos sítios ativos presentes. O desempenho catalítico é superior, pois o caminho da difusão é reduzido, minimizando a limitação de transferência de massa por difusão. Com isso, busca-se articular a estrutura interna das zeólitas para melhorar sua performance e otimizar seu sistema de poros (HOLM et al., 2011; VAN DONK et al., 2003).

As abordagens comumente usadas para esse fim classificam-se em *bottom-up* e *top-down*. A primeira envolve a criação da hierarquia de poros por meio da inserção de *templates* durante o processo de síntese (JIA et al., 2019). Esses *templates* podem ser rígidos, como os materiais carbonáceos, ou suaves, como polímeros, surfactantes e organossilanos, promovendo maior controle dos parâmetros e das propriedades finais do material (ZHANG; OSTRAT, 2016).

A rota *top-down* ou pós-síntese envolve a criação de poros adicionais por meio da desmetalização, isto é, remoção seletiva de átomos da estrutura. O processo é feito através do tratamento ácido para remoção de átomos de alumínio da estrutura (desaluminação) ou por meio de tratamento básico para a remoção de átomos de silício, denominado dessilicação (BONILLA; BAUDOUIN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; LEE; REES, 1987).

Existem ainda tratamentos mais refinados, como vaporização a alta temperatura (> 500 °C) e irradiação, nos quais criam-se espaços vazios na estrutura e que se tornam os caminhos mesoporosos da zeólita. A rota em questão é caracterizada por ser uma rota de fácil aplicabilidade, reprodutibilidade e menor custo. Porém, o controle sobre as propriedades finais do material é menor (ZHENG et al., 2019).

Dessa forma, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas visando aliar a síntese de zeólitas hierárquicas, com seu sistema de poros otimizado, com processos mais ecológicos e com menor impacto ambiental (VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2014). Pesquisas envolvendo síntese verde de zeólitas hierárquicas vêm ganhando espaço e diversas estratégias nesse âmbito estão sendo desenvolvidas (MAGHFIRAH et al., 2020; PAN; WU; YIP, 2019).

Estratégias promissoras, como reciclagem de águas residuais, redução de efluentes líquidos, reciclagem de resíduos de aluminossilicatos e uso de materiais de partida alternativos (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016), como casca de arroz (ZHANG; LI; BAO, 2018), caulim (YUE et al., 2020a), diatomita (ZENG et al., 2016) e rectorita (YUE et al., 2020b) estão sendo empregadas. Além disso, metodologias envolvendo a síntese na ausência de *templates* (livre de mesoporogênio, *template-free*) (NG et al., 2012), a síntese na ausência de solventes (REN et al., 2012) e o uso de *templates* orgânicos têm sido consideradas.

Diversas estruturas de zeólitas são conhecidas por meio da *International Zeolite Association* (IZA). Dentro da classe das faujasitas, destaca-se a zeólita Y, uma das zeólitas mais importantes empregadas na catálise, como no craqueamento catalítico fluido, no hidrocraqueamento, na alquilação, no refino de petróleo e na síntese petroquímica (DE JONG et al., 2010; VAN DONK et al., 2003). Tamanha aplicabilidade é justificada por suas características peculiares, como elevada estabilidade hidrotérmica, cristalinidade, elevada acidez, capacidade de troca iônica e alta seletividade.

Uma estratégia inovadora consiste em proceder a hierarquização de zeólitas por meio do uso de biossurfactantes como agentes direcionadores de estrutura (SDA). Esses tensoativos formam estruturas de alto agregação com geometrias e tamanhos distintos (HAJIMOHAMMADI et al., 2016; XIE; YE; LIU, 2007) que irão se moldar dentro dos vazios e cavidades internas da zeólitas e formar poros adicionais após a calcinação em alta temperatura.

Biossurfactantes são compostos de origem microbiana que exibem propriedades tensoativas, sendo as principais classes as dos lipopeptídeos (surfactina, iturina), dos glicolipídeos (ramnolípidos, soforolípidos, trealose-lípidos), dos ácidos graxos, incluindo lipídios neutros e fosfolipídios e as dos surfactantes polimérico e particulado (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Manosileritritol lipídeo (MEL) é um biossurfactante glicolipídeo produzido pelo membro do gênero *Pseudozyma* e com grande potencial devido ao seu alto rendimento, grande versatilidade no uso e excelente atividade superficial (ARUTCHELVI et al., 2008). Dentre os tipos de MEL, o MEL-B é produzido exclusivamente por *Pseudozyma tsukubaensis*, enquanto diferentes espécies de *Pseudozyma* produzem outros tipos de MEL (ARUTCHELVI et al., 2008).

Um surfactante comumente utilizado como *soft template* em zeólitas é o CTAB, cuja temperatura de calcinação está em torno de 550 °C (IMBACHI-GAMBA; VILLA, 2021; XU; CHE, 2014).

Sendo assim, o MEL-B foi testado de forma inédita como agente direcionador de poro na hierarquização da zeólita Y, utilizando uma temperatura inferior ao do surfactante sintético, a fim de avaliar o desempenho e a eficácia de um surfactante natural na geração da porosidade adicional. Com isso, busca-se aliar a pesquisa e a ciência no desenvolvimento e aprimoramento de processos convencionais sob uma ótica da química mais verde.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Síntese da zeólita Y e hierarquização da mesma empregando um biossurfactante visando a criação da porosidade adicional por meio de meso ou macroporos, além do sistema microporoso inerente da estrutura.

1.1.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- síntese da zeólita Y através do processo hidrotermal;
- avaliação da rota desenvolvida para hierarquização das zeólitas sintetizadas;
- investigação das propriedades morfológicas das zeólitas sintetizadas e grupos funcionais constituintes;
- verificação da influência da massa de biossurfactante (SDA) e da temperatura de calcinação na hierarquização das zeólitas sintetizadas;
- otimização das condições experimentais para obtenção de hierarquia de poros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados os principais tópicos relevantes para o entendimento do trabalho com base na literatura. Nesse sentido, realizou-se um levantamento a respeito das principais características das zeólitas, tais como: estrutura, definição e as estratégias de hierarquização, baseadas nos métodos *top-down* e *bottom-up*.

Além disso, as características e definições dos surfactantes sintéticos e naturais e seu papel na síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas são elencados.

2.1 ZEÓLITAS

2.1.1 Definição e histórico

O emprego de zeólitas se consolidou no século XX e décadas seguintes como catalisadores na indústria química e no manejo ambiental devido a sua capacidade adsorvente, permitindo articular sua estrutura interna e condições de síntese de acordo com a aplicação requerida (FELICZAK-GUZYK, 2018).

A palavra zeólita é a união das palavras gregas *zeo* e *lithos* que significa “pedra que ferve”. Este termo foi utilizado inicialmente em 1756 pelo mineralogista Cronsted, ao verificar que o material aparenta ebulir e ferver de forma simultânea quando aquecido, com intensa liberação de vapor d'água (RIVIN, 2006).

As zeólitas são conhecidas também como peneiras moleculares. Devido a capacidade do material em reter moléculas de forma seletiva, por um processo baseado na exclusão por tamanho em virtude da estrutura microporosa uniforme (diâmetro <2 nm), restringe o acesso das espécies químicas que entram e saem dos canais (JIA et al., 2019).

A união de propriedades, tais como distribuição regular de poro, estrutura cristalina estável, possibilidade de articular propriedades superficiais, capacidade de troca iônica seletiva, capacidade de reter moléculas em sua estrutura, dentre outras, faz com que as zeólitas se tornem materiais promissores para aplicação na catálise heterogênea, na adsorção de contaminantes, além de outros propósitos (PETKOV et al., 2005).

2.1.2 Estrutura cristalina

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, cuja estrutura é composta pelo encadeamento tridimensional de átomos de silício e alumínio ligados de forma tetraédrica a quatro átomos de oxigênio (SiO_4 , AlO_4) (JIA et al., 2019).

Os átomos de oxigênio, por sua vez, compõem os vértices da estrutura, enquanto o centro da estrutura tetraédrica comporta átomos de silício e alumínio, compartilhando entre si ligações SiO_4 e AlO_4 e orientados para gerar poros e canais. A substituição de átomos de Si^{+4} por átomos de Al^{+3} gera, por conseguinte, um desequilíbrio eletrônico na estrutura, tornando a zeólita carregada negativamente. A fim de minimizar a energia livre do sistema e conservar a neutralidade eletrônica, utilizam-se íons de carga positiva denominados cátions de compensação, dentre os quais pode-se citar o Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016).

A estrutura da zeólita é muito estável e as ligações de íons e moléculas nos poros são fracas e podem ser rompidas sem danificar sua estrutura. Em função de sua carga superficial negativa e de suas propriedades singulares, as zeólitas apresentam uma gama de aplicações em processos de separação, na filtração, na troca iônica, na catálise e na adsorção (YOLDI et al., 2019).

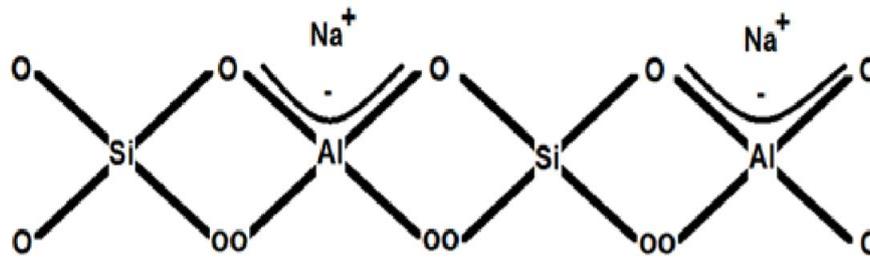
A Equação (1) apresenta a fórmula estrutural da célula unitária de uma zeólita (JIA et al., 2019):



onde M é o cátion trocável alcalino ou alcalino terroso, cuja valência é representada por n , x é o número de tetraedros de silício, enquanto y é o número de tetraedros de alumínio. Por fim, w representa o número de moléculas de água (JIA et al., 2019).

Devido à valência do alumínio, a carga gerada ao redor da estrutura é negativa, sendo compensada por cátions (Figura 1) a fim de neutralizá-la e diminuir a energia livre do sistema (SMITH, 1984).

Figura 1 – Estrutura da zeólita.



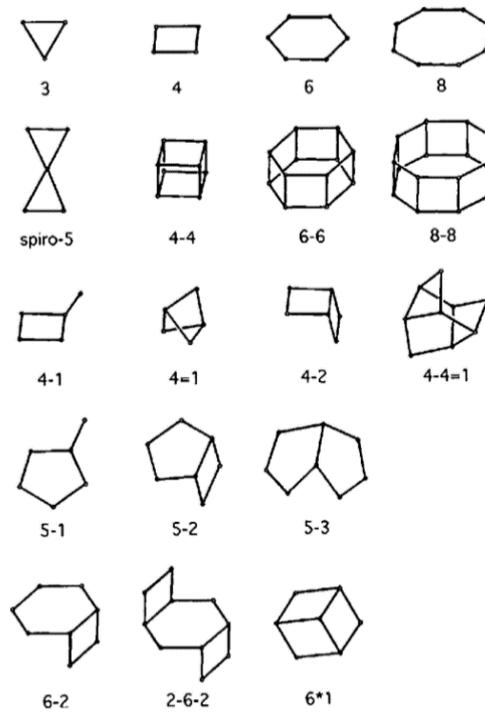
Fonte: Yang (2003).

Os átomos de silício e alumínio encontram-se alternados na estrutura. Porém, de acordo com a regra de Lowenstein, dois átomos de alumínio não podem se ligar entre si, ou seja, não existem ligações do tipo alumínio-oxigênio-alumínio (FLETCHER; LING; SLATER, 2017).

A ligação entre tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ compartilhando oxigênios em comum compõe a estrutura das zeólitas. Assim sendo, esses tetraedros unidos por átomos de oxigênio em comum formam blocos de construção que se repetem ao longo da estrutura, gerando a rede cristalina. Nesse viés, em vez de célula unitária, utiliza-se a nomenclatura unidades secundárias de construção (SBUS) para designar todas as estruturas de zeólitas conhecidas, totalizando 18 SBUS (PANG et al., 2010).

As unidades TO_4 são representadas por arestas e vértices, os quais fazem parte do esqueleto do aluminossilicato. A forma como os tetraedros TO_4 estão dispostos gera as diferentes Unidades Secundárias de Construção (SBUS - *Secondary Building Units*), que permitem classificar todas as estruturas conhecidas de zeólitas em 18 SBUS (Figura 2). Cada unidade contém até 16 átomos coordenados de forma tetraédrica, sendo que uma célula unitária contém um número inteiro de SBUS (PANG et al., 2010).

Figura 2 – Unidades secundárias de construção.



Fonte: PANG *et al.* (2010).

A classificação das zeólitas em sete grupos conforme sua estrutura está ilustrada na Tabela 1 (LUZ, 1994).

Tabela 1 – Classificação das zeólitas de acordo com sua estrutura.

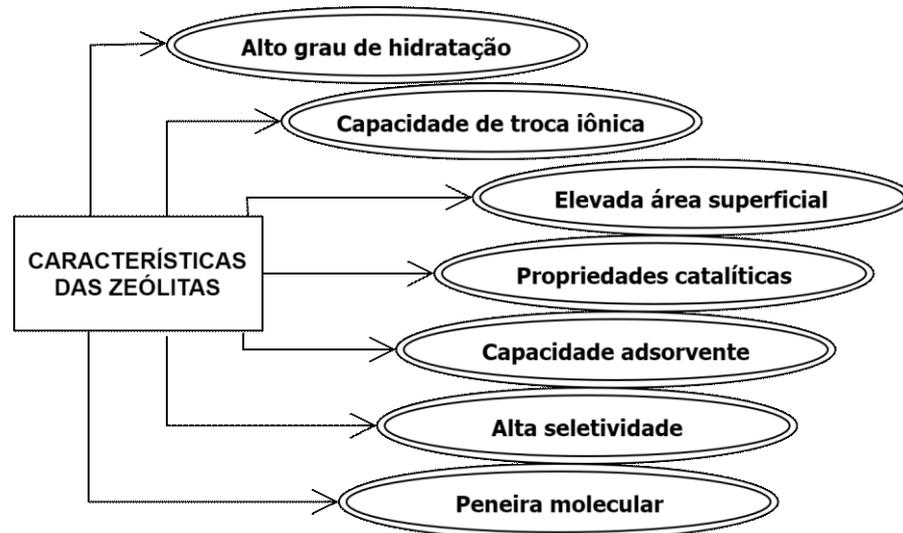
| Grupo | Unidade Secundária de Construção | Tipo de Zeólita |
|-------|------------------------------------|------------------------|
| 1 | Anel simples de 4 tetraedros (S4R) | analcima, phillipsita |
| 2 | Anel simples de 6 tetraedros (S6R) | erionita, offerita |
| 3 | Anel duplo de 4 tetraedros (D4R) | zeólita A e P |
| 4 | Anel duplo de 6 tetraedros (D6R) | faujasita, chabazita |
| 5 | Complexa 4-1 T_5O_{10} | natrolita, thomsonita |
| 6 | Complexa 5-1 T_8O_{16} | modernita, epistilbita |
| 7 | Complexa 4-1 $T_{10}O_{20}$ | heulandita, stilbita |

Fonte: Luz (1994).

2.1.3 Propriedade das zeólitas

As zeólitas possuem diversas características que as tornam interessantes para o uso industrial. Dentre essas, pode-se elencar a distribuição regular de poros, a alta área superficial específica, elevada seletividade devido às dimensões das cavidades e canais da estrutura, capacidade de troca iônica, dentre outras apresentadas na Figura 3 (FELICZAK-GUZIK, 2018).

Figura 3 – Esquema representativo das propriedades das zeólitas.



Fonte: adaptado de Feliczak-Guzik (2018).

As zeólitas, pela sua própria definição, são aluminossilicatos hidratados, ou seja, além de átomos de silício e alumínio ligados de forma tetraédrica com quatro átomos de oxigênio, há outros componentes na estrutura, dentre esses, moléculas de água. Os canais internos da estrutura possuem íons e moléculas de água que se desprendem facilmente da estrutura, conferindo alto grau de desidratação (YAN et al., 2019).

Além disso, a capacidade de troca iônica (número de cátions por unidade de volume ou massa) é oriunda do desequilíbrio de cargas na estrutura, visando manter a neutralidade. Esse desbalanço de cargas é devido a substituições isomórficas, ligações clivadas nas arestas da estrutura ou, ainda, devido às interações dos íons hidrônio com as cargas presentes (YAN et al., 2019).

A fim de conferir neutralidade à estrutura, há cátions com propriedades trocáveis que se encontram entre os canais de sua conformação. Quanto maior a valência, maior será a capacidade de troca do cátion. Conseqüentemente, íons com valência maior são atraídos de

forma mais intensa em comparação com íons de menor valência, cuja propriedade de troca é função da relação Si:Al.

Dessa forma, o uso das zeólitas em processos catalíticos também se torna pertinente devido às superfícies ativas da estrutura, vazios internos, diâmetro de poro e capacidade de troca iônica, levando a reações catalíticas por seleção de forma em seus microporos, sendo essas seletividade de reagente, produto ou estado de transição (SMIT; MAESEN, 2008).

A estrutura interna constituída por essas grandes cavidades e canais possibilita, também, o uso deste material em processos que envolvem transferência de massa devido à elevada área superficial. Por essa razão, justifica-se o seu uso em operações que envolvam a separação de componentes, como, por exemplo, o fenômeno de adsorção. Dessa forma, as zeólitas são conhecidas como peneiras moleculares, termo esse que se refere a existência de diâmetro regular de poro e distribuição uniforme do mesmo em sua estrutura, tornando-as capaz de segregar moléculas em seu tamanho e forma, diferindo-as dos demais adsorventes (JIANG et al., 2020).

2.1.4 Síntese de zeólitas

A rota convencional de síntese das zeólitas é chamada de processo hidrotermal, no qual ocorre a conversão de materiais amorfos, como aluminato de sódio e silicato de sódio, em uma estrutura com ordenação de longo alcance (estrutura cristalina).

Nesse meio, ocorre adição de uma base ativadora, geralmente hidróxido de sódio, às fontes de alumínio e silício sob condições controladas. É importante ressaltar que durante a síntese de zeólitas vários parâmetros, tais como temperatura, concentração de reagentes, tempo de reação, pressão, agitação, dentre outros, podem influenciar no processo, levando à formação de diferentes estruturas zeolíticas (CUNDY; COX, 2003).

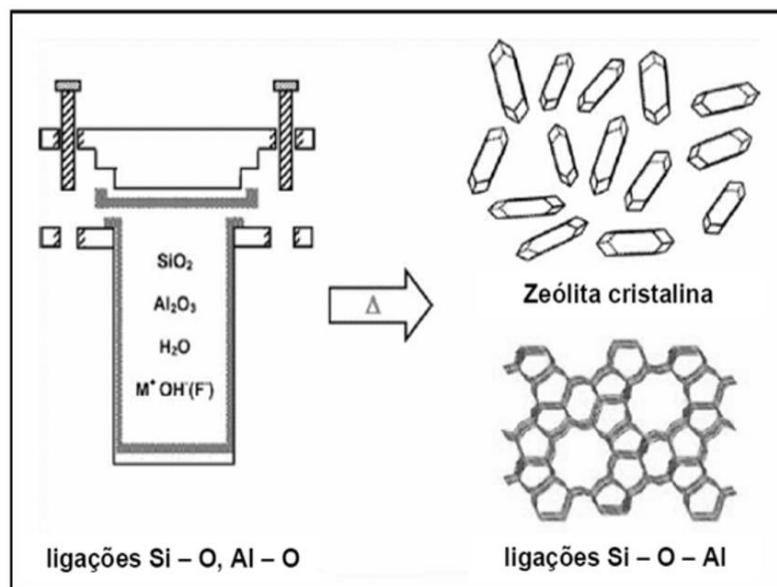
2.1.4.1 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica de zeólitas ocorre através da formação do gel de síntese, que consiste em uma mistura de aluminatos e silicatos (fonte de alumínio e silício, respectivamente) em meio alcalino e com temperatura controlada, variando na faixa de 80 °C a 200 °C.

Desta forma, o processo de síntese (Figura 4) baseia-se no fato de um sólido amorfo ser capaz de gerar uma estrutura cristalina por meio da transformação de materiais de partida e através do uso de agentes mineralizantes (OH^- e/ou F^-) em uma estrutura cristalina com ligações características de silício-oxigênio-alumínio (CUNDY; COX, 2005).

Nessa perspectiva, diferentes tipos de zeólitas podem ser cristalizadas no sistema e diversas delas envolvem fases metaestáveis.

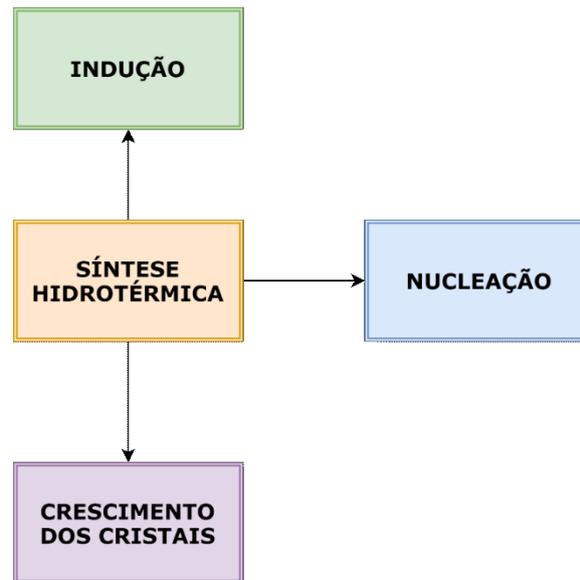
Figura 4 – Processo hidrotérmico de síntese.



Fonte: Cundy e Cox (2005).

O mecanismo de formação dos cristais envolve três etapas: indução, nucleação e crescimento dos cristais (Figura 5).

Figura 5 – Etapas da formação de cristais.



Fonte: adaptado de Pang *et al.* (2010).

2.1.4.1.1 Etapa de indução

A primeira etapa denomina-se indução, na qual ocorre a formação dos primeiros núcleos com os íons presentes no meio e a formação do gel amorfo a partir dos precursores. Esse, por sua vez, dará origem ao material cristalino nas etapas subsequentes. A fase amorfa nessa etapa de indução divide-se em fase amorfa primária e secundária.

A fase primária pode ser observada na etapa de mistura dos reagentes, dando origem a um gel ou a uma fase coloidal em função da transição de ambiente químico, sobretudo pelo aumento de pH. Ocorre, então, a formação de aluminossilicatos amorfos, sílica e alumina precipitados e se observa também a presença de reagentes que não sofreram transformação devido às reações de hidrólise e condensação. Durante a formação da fase amorfa primária ocorre alteração intensa e pronunciada do ambiente químico, fazendo com que o processo não ocorra em equilíbrio (CUNDY; COX, 2005).

Decorrido determinado intervalo de tempo, a fase amorfa primária dá origem à fase amorfa secundária, um ponto intermediário entre as fases amorfa e cristalina que se observa em estado pseudo-estacionário. Nessa etapa, a relação entre a fase sólida e a solução se aproxima do equilíbrio de espécies de silicatos e aluminossilicatos, iniciando a etapa de nucleação zeolítica, onde ocorre controle do pH do meio.

2.1.4.1.2 Etapa de nucleação

A nucleação pode ser denominada como uma fase de transição de um gel semi-ordenado para uma estrutura com efetiva ordenação, na qual a rede cristalina pode crescer e se disseminar a longo alcance (CUNDY; COX, 2003).

Nessa etapa ocorre a formação dos primeiros cristais em tamanho pequeno, os quais sofrem influência da supersaturação do meio reacional, cuja variável representa a diferença entre a concentração em certo instante e a concentração no equilíbrio.

2.1.4.1.3 Etapa de crescimento dos cristais

A etapa de crescimento, ou cristalização, ocorre através da transferência da fase líquida para a fase cristalina recém-formada. As espécies são transferidas para a rede cristalina e incorporam-se na estrutura. Após isso, ocorre incremento das dimensões e, por consequência, o crescimento dos cristais (CUNDY; COX, 2003).

2.1.5 Zeólitas hierárquicas

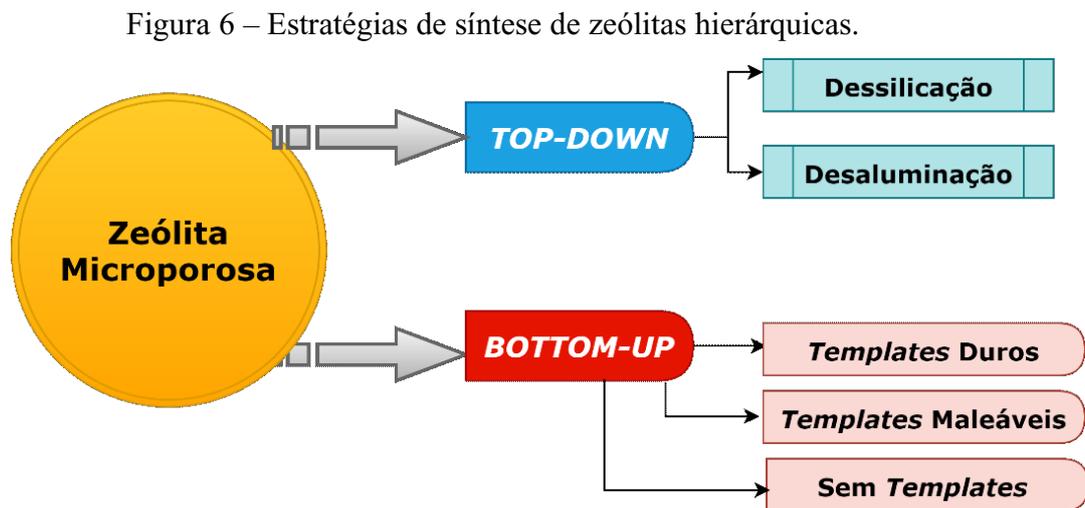
A presença exclusiva de microporos na estrutura da zeólita impõe limitações em relação ao transporte difusivo de reagentes e espécies químicas volumosas. Para contornar tal empasse surge o desenvolvimento de zeólitas hierarquicamente estruturadas, caracterizadas pela presença de um nível adicional de poros, ou seja, além dos microporos característicos, possuem mesoporos (2 nm - 50 nm) ou macroporos (> 50 nm) (LIU et al., 2013).

O sistema de poros otimizados permite a difusão de moléculas maiores, apresentando melhor performance catalítica em relação às convencionais, atribuído, principalmente, a difusão sem impedimento de grandes compostos nos sítios ativos presentes, maiores taxas de reação e conversão e melhor acesso aos sítios ativos (ZHENG et al., 2019).

As zeólitas são materiais muito versáteis, uma vez que permitem que sua estrutura interna seja articulada de forma a potencializar seu uso. Diversos estudos foram desenvolvidos a fim de propor metodologias para gerar porosidade adicional nas zeólitas em nível molecular, cujas abordagens são conhecidas, como rota *bottom-up* e *top-down* (KERSTENS et al., 2020; MÖLLER; BEIN, 2013; MUMTAZ; IRFAN; USMAN, 2021).

2.1.6 Metodologia de síntese de zeólitas hierárquicas

Muitas estratégias têm sido desenvolvidas para sintetizar zeólitas hierárquicas a fim de ampliar suas aplicações. Dentre essas, destacam-se os métodos *top-down* e *bottom-up*, (Figura 6), que envolvem tratamento pós-síntese e modificações hidrotérmicas através do uso de *templates*, respectivamente.



Fonte: adaptado de JIA *et al.* (2019).

O método *bottom-up* consiste basicamente no encapsulamento de modelos ou *templates*, rígidos (materiais carbonáceos) ou flexíveis (polímeros, surfactantes, dentre outros), durante o processo de cristalização, com sucessiva calcinação com o intuito de gerar mesoporosidade na estrutura. Com isso, é possível um maior controle dos parâmetros durante o processo de síntese e das propriedades do material de acordo com as necessidades (SUÁREZ *et al.*, 2019).

Contrariamente, o método *top-down*, intitulado como mecanismo pós-síntese, envolve a remoção seletiva das espécies de alumínio (desaluminação) e silício (dessilicação), introduzindo mesoporos nos poros existentes.

Dessa forma, preservam-se parâmetros importantes das zeólitas, como a acidez de Brönsted-Lowry e a estabilidade hidrotérmica. Contudo, sua principal desvantagem reside no fato de gerar menor domínio das propriedades finais do material. Além disso, interfere no controle da distribuição de mesoporos (ZHENG *et al.*, 2019). Nesse caso, o controle da

formação das espécies amorfas é dificultado, podendo levar à redução da taxa de reações catalíticas (VANDONK et al., 2003).

Como consequência dessas abordagens, as zeólitas hierárquicas possuem algumas vantagens, tais como: aumento da difusão intercrystalina, pois reduz o problema relacionado ao transporte; seletividade de produto; redução da formação de coque; menor limitação estérica; estabilidade hidrotermal; dentre outras que as fazem ser interessantes para uso em larga escala (JIA et al., 2019).

2.1.6.1 Método *bottom-up*

Como anteriormente mencionado, o método *bottom-up* envolve a utilização de *templates* e permite o controle de parâmetros durante a síntese para gerar hierarquia de poros.

2.1.6.1.1 *Templates* duros

Para esse processo é necessário inserir um material sólido, com alta rigidez no gel principal (gel mãe), para promover a meso e macroporosidade durante o processo de cristalização. Para proceder a síntese utilizando *templates* rígidos (duros) seguem-se as seguintes etapas: primeiramente é introduzido o gel precursor da zeólita na matriz do *template*; posteriormente, ocorre o envelhecimento do licor mãe por determinado intervalo de tempo a temperatura ambiente ou abaixo de 100 °C, seguido da cristalização em atmosfera controlada. Por fim, ocorre a remoção do *template* por combustão ou dissolução (ZHANG; OSTRAT, 2016).

O uso desses modelos para sintetizar zeólitas hierárquicas vem sendo estudado nas últimas décadas, sendo os materiais carbonáceos um dos pesquisados (ZHU; EGEBLAD; CHRISTENSEN, 2007). Dentre esses, pode-se elencar nanopartículas de carbono, nanotubos, nanofibras, aerogéis, dentre outros, cujas características, como diversidade estrutural, estabilidade química e fácil remoção, tornam sua aplicação ainda mais interessante (SCHMIDT et al., 2001).

2.1.6.1.2 *Templates* maleáveis

Os *templates* maleáveis oferecem vantagens, como flexibilidade e diversidade, fazendo uso de novos modelos, como organossilanos, polímeros catiônicos modificados com silano e organossilanos anfifílicos, a fim de gerar porosidade secundária em zeólitas.

Contudo, além desses, os polímeros e os surfactantes constituem os *templates* maleáveis mais utilizados (JIA et al., 2019).

- Modelo utilizando surfactante:

Kresge et al. (1992) foram os responsáveis pela primeira tentativa em sintetizar zeólitas mesoporosas utilizando surfactante. Os autores constataram que o silicato forma uma barreira inorgânica entre as micelas do surfactante, levando à formação de mesoporos após a calcinação. Todavia, os sólidos produzidos por esse método apresentaram picos de difração em ângulos baixos e suas paredes eram amorfas. Conseqüentemente, não foram considerados material zeolítico, já que é esperado alto grau de cristalinidade.

As moléculas de surfactante tendem a formar micelas em solução aquosa. Esse é o mecanismo implícito que ocorre para gerar zeólitas mesoporosas. Micelas são estruturas globulares formadas por moléculas anfifílicas, isto é, compostos que possuem características hidrofílicas e hidrofóbicas de forma conjunta em uma mesma molécula.

As micelas podem ser globulares, elipsóides, cilíndricas ou em camadas, dependendo da geometria do surfactante e das condições do meio, especificamente da concentração, do pH, da temperatura e da força iônica. A força de interação presente na estrutura é do tipo van der Waals, interações oriundas da proximidade entre os segmentos hidrofóbicos das moléculas anfifílicas (ADZHEMYAN et al., 2019).

A adsorção do surfactante na superfície depende de sua concentração na fase fluida. Quando a concentração é baixa, a distribuição do surfactante na superfície é de forma paralela orientada. À medida em que ocorre o aumento da concentração do surfactante, a área disponível reduz e, conseqüentemente, há o início de uma ligeira ordenação das moléculas na superfície dependente da natureza química da superfície, isto é, se é hidrofílica ou hidrofóbica (ADZHEMYAN et al., 2019).

Em altas concentrações, ocorre a formação de uma camada unidimensional, cuja concentração denomina-se concentração micelar crítica (CMC). Dessa forma, para que ocorra

a formação das micelas é necessário atingir essa concentração mínima específica (CUI et al., 2008). Essa é uma peculiaridade que depende do surfactante e de suas características, de forma que, após atingir esse valor crítico, a tensão superficial da solução não será afetada de forma substancial, mesmo com o aumento da concentração do surfactante (CUI et al., 2008).

Em posse disso, as micelas atuam como direcionadores de poros durante a cristalização e são removidas através do processo de calcinação, de forma que o espaço ocupado pelo surfactante se converte em mesoporos (ZHENG et al., 2019). Nesta perspectiva, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de fornecer outras formas de sintetizar zeólitas com porosidade secundária, utilizando de forma conjunta agentes direcionadores de estrutura (SDAs) e diversos surfactantes no gel precursor de síntese (primeira etapa), conhecido como método de modelo duplo (JIA et al., 2019).

Nesse procedimento, os surfactantes são responsáveis por modelar a mesoestrutura, ao passo que os agentes direcionadores agem de forma a construir a zeólita ao longo das paredes dos poros da mesoestrutura. Esse método foi utilizado pela primeira vez para produzir zeólitas hierárquicas. Porém, a porosidade secundária não foi alcançada com êxito devido à segregação de fase dos cristais e porções amorfas na estrutura (HUANG et al., 2000; PETKOV et al., 2005).

Outros estudos envolveram o controle cinético do crescimento dos núcleos das zeólitas (LIU; ZHANG; PINNAVAIA, 2000), o uso de polímeros catiônicos (MÖLLER et al., 2011) e a otimização das condições de reação para obter uma estrutura hierárquica (JIN et al., 2012).

Contudo, esses métodos apresentam desvantagens, tais como, a criação de uma quantidade desprezível de microporos, produzindo uma estrutura rica em defeitos e demandando longos intervalos de tempo ou apresentando muita dependência em relação às condições de síntese. Estudos de Choi et al. (2009) abordaram a utilização de um surfactante porogênico duplo $C_{22}H_{45}-N^+(CH)_2-C_6H_{12}N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ para sintetizar nanofolhas de zeólita em escala meso e microporosa (CHOI et al., 2009).

Na sequência, o mesmo grupo de pesquisa relatou o uso de um surfactante duplo porogênico, representado por 18 – N3 – 18, para sintetizar uma zeólita hierárquica (ZSM-5), o qual possui um grupo principal de três amônios quaternários e duas caudas hidrofóbicas, funcionando tanto como direcionador de estrutura (SDA) quanto como agente promotor de mesoestrutura. Como consequência, as estruturas produzidas apresentaram padrões elevados de mesoporosidade, situando-se na faixa de 3,8 nm a 21 nm e alto padrão de cristalinidade.

- Silanização

Esse mecanismo de síntese foi motivado por pesquisas nas quais constatou-se unidades proto-zeolíticas de tamanho reduzido, em torno de 2 nm a 5 nm, nas etapas iniciais de cristalização. Diante disso, a adição de organossilanos nos estágios iniciais do processo de cristalização impede o crescimento de grandes cristais na estrutura devido ao suporte e ancoragem dos núcleos na superfície externa (ZHANG; OSTRAT, 2016).

Incremento na área superficial, aumento de porosidade e atividade catalítica são as principais vantagens do método para gerar hierarquia de poros em zeólitas (JIA et al., 2019).

O método em questão envolve as seguintes etapas:

- pré-cristalização do gel de síntese para formação dos núcleos (sementes);
- funcionalização da superfície externa dos núcleos com um organossilano, como por exemplo, fenilamino-propil-trimetoxissilano;
- tratamento hidrotérmico dos núcleos funcionalizados para proceder ao processo de cristalização;
- calcinação dos produtos a fim de remover os agentes direcionadores de estrutura, bem como o organossilano.

2.1.6.1.3 Sem *Templates* (*template-free*)

Zeólitas hierárquicas também podem ser sintetizadas sem utilizar modelos, cuja metodologia é fundamentada em três mecanismos: mesoporosidade intercrystalina gerada pela aglomeração de nanocristais (HOLLAND, 2006), mesoporosidade intracrystalina formada pelo controle da cristalização de géis amorfos e mesoporosidade criada a partir do crescimento rotacional de zeólitas (LI et al., 2014).

Contudo, apesar da mesoporosidade gerada, a instabilidade causada devido à aglomeração entre os nanocristais é um aspecto negativo que se pode elencar no presente método (SCHWIEGER et al., 2016). Para solucionar tal impasse, pode-se incorporar mesoporos intercrystalinos que permanecem durante o processo de gel de síntese realizado a seco (LI et al., 2014).

Somado a isso, verifica-se uma gama de pesquisas envolvendo essa metodologia, sendo uma delas um estudo no qual se investigou zeólitas EMT com tamanho reduzido de poro, especificamente de 6 nm a 15 nm, utilizando esse mecanismo de síntese. Os autores relatam a

importância de controlar a cristalização da zeólita nas etapas iniciais do processo, com o intuito de obtê-las em nanoescala com mesoporosidade inter-cristalina (NG et al., 2012).

Ademais, outra estratégia utilizada no método *template-free* é a preparação de nanofolhas de zeólitas relatada nos estudos de Ataban *et al.*(2001), onde se utilizou intercrescimentos rotacionais para produzir nanofolhas de zeólitas MFI com mesoporos. Nesse viés, o mesmo grupo de pesquisa utilizou esse mecanismo de crescimento rotacional para sintetizar zeólitas hierárquicas do tipo FAU/EMT (KHALEEL et al., 2014).

O método sem *template* é efetivo e de fácil operação. Entretanto, um aspecto negativo da técnica é que o preparo de moléculas orgânicas é mais difícil na maioria dos casos e requer tratamento posterior para eliminá-las.

O método de intercrescimento é considerado uma alternativa eficaz de síntese em camadas utilizando agentes modificadores, porém está restrito a algumas zeólitas. Quando os cristais formados são organizados em configuração de empilhamento, obtém-se a meso e a macroporosidade entre as camadas (LUPULESCU; RIMER, 2012). Dessa forma, o método sem *template* é uma abordagem simples e efetiva na geração de hierarquia de poros.

2.1.6.2 Método *Top-down*

Também conhecido como método pós-síntese, envolve a formação de hierarquia de poros através da desmetalização, isto é, a remoção seletiva de átomos de alumínio e de silício da estrutura.

2.1.6.2.1 Desaluminação

O método em questão tem sido utilizado para aumentar a razão Si/Al em zeólitas, bem como para obter estruturas mais estáveis. Porém, estudos têm observado que essa estratégia pode gerar mesoporos aleatórios nas mesmas (CHAL et al., 2011).

A desaluminação é uma das formas mais efetivas para eliminar metal de uma estrutura, metodologia essa muito aplicada para sintetizar zeólitas com alta relação de Si/Al, estáveis e que possuem mesoporosidade aprimorada (SASAKI et al., 1998). As principais formas para proceder a eliminação do alumínio da estrutura através da clivagem (hidrólise) da ligação Al – O – Si são: utilização de vapor, calcinação e lixiviação ácida.

O processo utilizando vapor normalmente é realizado em temperaturas superiores a 500 °C, onde a elevada temperatura promove o rompimento das ligações Al – O – Si e leva à perda do átomo de alumínio e defeitos na estrutura. A movimentação do silício (menos estável) para posições antes ocupadas por átomos de alumínio resulta na formação majoritária de silanol, resultando na formação de muitos mesoporos na estrutura. (JIA et al., 2019).

Essa metodologia é descrita por Sheng *et al.* (2013), onde os autores constataram que o aumento da temperatura do vapor causou modificações na zeólita HZSM-5, como: formação conjunta de micro e mesoporos, perda de sítios ácidos e melhor desempenho catalítico na reação de desidratação do etanol para a produção de etileno.

O tratamento em questão é comumente utilizado de forma combinada com o tratamento ácido devido aos resíduos gerados ao longo do processo, que podem se depositar na superfície ou no interior dos canais da zeólita, levando ao bloqueio desses. Os ácidos mais utilizados para remoção desses resíduos são os seguintes: ácido nítrico e clorídrico, além de ácidos orgânicos, como os ácidos oxálico, acético e tartárico (SASAKI et al., 1998).

Outro mecanismo utilizado é a calcinação, onde há na literatura estudos comparativos que abordam esse método de desaluminação para diferentes tipos de zeólitas, dentre as quais: beta, mordenita, ZSM-5 e ferrierita (MÜLLER; HARVEY; PRINS, 2000). Nesse viés, é imprescindível aplicar algum ácido moderado após o processo de calcinação para garantir a eliminação de eventuais resíduos gerados, a exemplo do ácido oxálico (MARQUES et al., 2004). Com isso, resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) identificaram que a remoção do alumínio na estrutura levou ao aumento de sítios ácidos de Brønsted e também à geração de defeitos. A estrutura tornou-se mais flexível, fazendo com que houvesse interação entre os átomos de oxigênio e os sítios ácidos de Brønsted dentro da rede zeolítica.

Por fim, a lixiviação ácida também é um mecanismo para remover alumínio. Como visto, no tratamento térmico ou com vapor empregam-se ácidos leves ou moderados para posterior remoção de resíduos. Contudo, ácidos aquosos concentrados possuem potencial de desaluminação através da hidrólise das ligações Si – O – Al, resultando na formação de mesoporos na estrutura (MÜLLER; HARVEY; PRINS, 2000).

As principais variáveis que afetam o processo de remoção de alumínio são o tipo de zeólita, a natureza do ácido e o pH (LEE; REES, 1987). O método de desaluminação gera hierarquia de poros em zeólitas, porém, concomitantemente a isso, resulta em algumas desvantagens, tais como: redução da acidez, ampla faixa de distribuição de tamanho de poro e

surgimento de poros não ligados à superfície externa, cuja contribuição é insignificante para aprimorar a transferência de massa.

2.1.6.2.2 Dessilicação

Diferentemente do método anterior, cujo objetivo era extrair átomos de alumínio, a estratégia em questão é sintetizar zeólitas com hierarquia de poros através da remoção seletiva de átomos de silício presentes na estrutura (VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011).

A zeólita ZSM-5 pode ser convertida em hierárquica através do tratamento aquoso com carbonato de sódio em meio alcalino quente, o qual permite sua dissolução (DESSAU; VALYOCSIK; GOEKE, 1992). Em conformidade com as pesquisas de Ogura *et al.* (2000), o tratamento alcalino de zeólitas tem potencial de gerar mesoporosidade. No entanto, essa formação, impreterivelmente, resulta na diminuição de mesoporos em aproximadamente 40% (OGURA *et al.*, 2000).

No processo de dessilicação através do tratamento alcalino, o alumínio presente na estrutura é um fator imprescindível para gerar mesoporosidade. Nesse sentido, observou-se que a remoção do silício poderia ser dificultada pela presença de átomos de alumínio vizinhos na estrutura. Em particular, a razão silício/alumínio inicial da zeólita é uma variável importante a ser controlada para direcionar de forma efetiva as ligações Si – O – Si e, assim, desenvolver a mesoporosidade.

Como exemplo disso, Groen *et al.* (2004) testaram várias zeólitas comerciais ZSM – 5, onde variaram a proporção silício/alumínio de 15 a 1000, e como resultado observaram que a porcentagem de alumínio dentro da estrutura desenvolveu papel imprescindível na formação de mesoporos da zeólita MFI através do tratamento alcalino.

Quando a razão Si/Al é inferior a 15, a alta concentração de átomos de alumínio presentes na estrutura da zeólita impossibilita a remoção de silício, fazendo com que a geração de mesoporos seja limitada. Por outro lado, quando a mesma razão é superior a 200, o excesso de silício é removido de forma não seletiva, conduzindo a formação de grandes poros. Por fim, a razão de 50 foi o valor ótimo encontrado para formar mesoporos e preservar a cristalinidade da zeólita (GROEN *et al.*, 2004).

Além disso, muitas pesquisas foram realizadas fazendo uso da rota de dessilicação utilizando meio alcalino e também soluções aquosas de hidróxidos orgânicos (ABELLÓ; BONILLA; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009). Constatou-se que a base orgânica torna esse processo

altamente controlável, contrastando com a cinética rápida de lixiviação de silício em meio alcalino (hidróxido de sódio) em virtude da menor reatividade das bases orgânicas em comparação com as inorgânicas. Somado a isso, o uso de hidróxidos orgânicos insere diretamente o próton na estrutura mesoporosa sem necessitar de tratamento com troca iônica de nitrato de amônio, essencial quando se utiliza hidróxido de sódio. Todavia, a inconveniência do uso de hidróxidos orgânicos como agentes de dessilicação é o alto custo comparado ao hidróxido de sódio, mesmo sem utilizar nitrato de amônio para proceder a troca iônica.

Dessa forma, devido à grande diversidade de métodos para sintetizar zeólitas hierarquicamente estruturadas, é fundamental entender as limitações de cada técnica antes da implementação. Sendo assim, a Tabela 2 reporta as principais vantagens e desvantagens de cada metodologia apresentada (JIA et al., 2019).

Tabela 2 – Comparação entre diferentes rotas de síntese de zeólitas hierárquicas.

| Estratégia | Rota de síntese | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------|------------------------|---|---|
| <i>Bottom-up</i> | <i>Template</i> rígido | Diversidade estrutural, inerte quimicamente, remoção simples, distribuição ampla de mesoporos e possibilidade de articular tamanho da estrutura | Hidrofobicidade, contribuição insignificante da mesoporosidade secundária, baixa estabilidade térmica, baixa resistência mecânica e maior custo |
| | <i>Template</i> macio | Diversidade, tamanho de poro e mesoporosidade ajustável e incremento na área superficial e porosidade | Defeitos estruturais, demanda mais tempo de processo, alto custo e indisponibilidade do modelo comercial |
| | Sem <i>template</i> | Baixo custo, ambientalmente menos agressivo | Porosidade secundária, menos ajustável e limitado a algumas zeólitas |
| <i>Top-down</i> | Desaluminação | Alta razão Si/Al, boa estabilidade, menor custo, maior mesoporosidade e possibilidade de <i>scale up</i> | Ampla distribuição de tamanho de poro, limitado a zeólitas ricas em alumínio |
| | Dessilicação | Aplicável a diversos tipos de zeólitas e melhor interconectividade poro-superfície | Alto custo se utilizar modelos orgânicos e menor porosidade secundária |

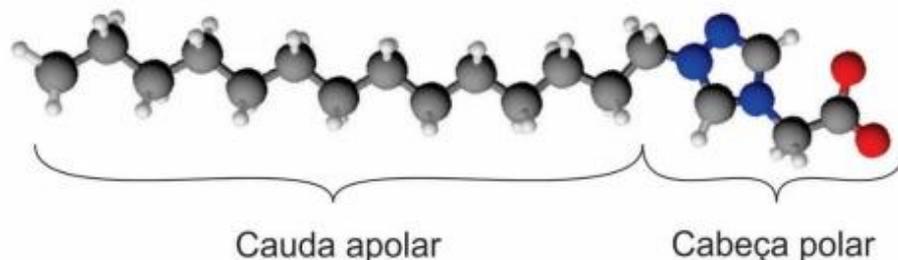
Fonte: adaptado de Jia *et al* (2019).

2.2 SURFACTANTES

2.2.1 Surfactantes sintéticos

Tensoativos ou surfactantes (contração do termo em inglês *surface-active agents*), são moléculas que possuem características anfifílicas, ou seja, são substâncias que apresentam em sua estrutura porções totalmente distintas. A estrutura dos surfactantes é composta por uma região hidrofílica e outra hidrofóbica (solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras), cuja função é permitir sua interação com moléculas polares e apolares, concomitantemente (Figura 7). A parte polar também denominada de cabeça, é a região hidrofílica da molécula, responsável pela interação com a água, já a parte apolar também denominada de cauda, é a responsável pela interação da molécula com o meio apolar (FELIPE, 2018).

Figura 7 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.



Fonte: Diniz (2019).

Cadeias carbônicas, independentemente de sua estrutura linear, ramificada ou cíclica, compõem a parte hidrofóbica da molécula, pois as mesmas não apresentam formação de carga eletrostática (SOLAIRAJ et al., 2012).

Contrariamente, a parte polar é composta por átomos que apresentam concentração de carga e conseqüente desenvolvimento de polos eletrostáticos na molécula. Esses, por sua vez, apresentam solubilidade em água, posto que as cargas exibem interação com as moléculas vizinhas, já que possuem cargas positivas e negativas concomitantemente na molécula. A solubilidade em água, portanto, depende dessas cargas na molécula, seja qual for sua natureza. A exemplo disso, um tensoativo muito conhecido e amplamente empregado é o sabão, que exibe as características mencionadas anteriormente. Assim sendo, a principal função do

surfactante é reduzir a tensão superficial da interface líquido-gás ou a tensão entre duas fases líquidas imiscíveis, aumentando, com isso, a molhabilidade. Além de modificar a tensão superficial, os surfactantes alteram também as características da interface (ZHANG et al., 2011).

2.2.1.1 Classificação dos surfactantes sintéticos

Dependendo do grupo que estiver presente na estrutura hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros. De forma simplificada, tem-se:

- **Catiônicos:** representam uma pequena parcela dos tensoativos e sua disponibilidade está relacionada ao nitrogênio quaternário (sais de amônio) e ésteres sulfatados. Sua molécula apresenta grupos funcionais que se ionizam em solução aquosa, fornecendo íons orgânicos com carga positiva. Esses, na maioria dos casos, não são compatíveis com os tensoativos aniônicos, apresentando maior toxicidade e maior capacidade de aderência em superfícies sólidas. São empregados como lubrificantes, amaciantes, anticorrosivos, dentre outras finalidades.

- **Aniônicos:** possuem grupos funcionais que se ionizam em solução, gerando íons orgânicos com densidade de carga negativa como, por exemplo, o dodecanoato de sódio.

- **Não-iônicos:** são tensoativos que possuem grupos polares sem carga ligada à cadeia graxa (FELIPE, 2018).

- **Anfóteros:** esses agentes tensoativos exibem comportamento tanto aniônico quanto catiônico quando se encontram em solução. Exemplos típicos abrangem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina, além do álcool amino fosfatidil e ácidos (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Neste contexto, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de promover a síntese de zeólitas com hierarquia de poros utilizando surfactantes sintéticos como agentes direcionadores, fornecendo uma alternativa ambientalmente correta aos métodos convencionais de hierarquização (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

2.2.2 Surfactantes naturais

Os surfactantes sintéticos comerciais, em sua maioria, são oriundos de derivados do petróleo. Contudo, com o advento de novas políticas de minimização de danos ambientais, busca-se cada vez mais utilizar surfactantes naturais em detrimento dos sintéticos, constituídos por uma natureza mais branda e com menor risco ambiental (BORDOLOI; KONWAR, 2008).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, estudos vêm sendo desenvolvidos para sintetizar surfactantes de origem biológica e, assim, utilizá-los em aplicações industriais (ALEXANDRE et al., 2016).

Surfactantes naturais, também denominados biossurfactantes, são espécies químicas de origem microbiana que dispõem de alta capacidade emulsificante e possuem a função de reduzir a tensão superficial da interface, como explanado anteriormente (TRIPATHY et al., 2018). Nesse sentido, uma gama de compostos tensoativos são produzidos por organismos vivos, tais como plantas (saponinas), microrganismos (glicolípídios), arqueobactérias procariontes e pelo próprio corpo humano, cabendo mencionar os sais biliares, constituindo os surfactantes naturais

2.2.2.1 Classificação e natureza química

A classificação dos biossurfactantes se baseia em sua composição química, bem como em sua origem microbiana. Os biossurfactantes são estruturados por uma porção lipofílica, constituída por uma cadeia carbônica e ácidos graxos (saturados, insaturados, ramificados), conectada à parte hidrofílica da molécula (éster, grupo hidróxi, fosfato, dentre outros) (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Contrariamente aos surfactantes sintéticos, em relação à carga, os surfactantes naturais são classificados em neutros ou aniônicos, variando desde ácidos graxos até extensas cadeias poliméricas (TRIPATHY et al., 2018). Dessa forma, dividem-se em lipossacarídeos, lipopeptídeos, fosfolipídeos e ácidos graxos/lipídeos neutros, poliméricos, dentre outros (Tabela 3).

Tabela 3 – Principais tipos de biossurfactantes e microrganismos envolvidos.

| Tipo de biossurfactante | Microrganismo |
|--|---|
| Glicolipídios | |
| - Ramnolipídios | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| - Soforolipídios | <i>Candida bombicola</i> |
| -Trehalolipídios | <i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> |
| Lipopeptídios e lipoproteínas | |
| - Peptídeo-lipídio | <i>Bacillus licheniformis</i> |
| - Viscosina | <i>Pseudomonas fluorescens</i> |
| - Serrawetina | <i>Serratia marcescens</i> |
| - Surfactina | <i>Bacillus subtilis</i> |
| - Subtilisina | <i>Bacillus subtilis</i> |
| - Gramicidina | <i>Bacillus brevis</i> |
| - Polimixina | <i>Bacillus polymyxa</i> |
| Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios | |
| - Ácidos graxos | <i>Corynebacterium lepus</i> |
| - Lipídios neutros | <i>Nocardia erythropolis</i> |
| - Fosfolipídios | <i>Thiobacillus thiooxidans</i> |
| Surfactantes poliméricos | |
| -Emulsan | <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> |
| -Biodispersan | <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> |
| -Liposan | <i>Candida lipolytica</i> |
| - Carboidrato-lipídio-proteína | <i>Pseudomonas fluorescens</i> |
| Surfactantes particulados | |
| - Vesículas | <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> |
| - Células | <i>Várias bactérias</i> |

Fonte: Nitschke e Pastore (2002).

2.2.2.2 Vantagens dos surfactantes naturais em relação aos sintéticos

Os biossurfactantes apresentam diversas propriedades que se caracterizam como vantagens em relação aos surfactantes sintéticos. Podem ser utilizados, por exemplo, como agentes complexantes na remoção de metais pesados de água contaminada (SINGH; CAMEOTRA, 2004). O seu uso para remediação de ambientes contaminados é promissor devido a sua baixa toxicidade e biodegradabilidade, sendo possível promover a remoção de metais pesados em concentração inferior à concentração micelar crítica (CMC).

Em relação à atividade superficial, os biossurfactantes apresentam maior eficiência em relação aos sintéticos (detergentes aniônicos sulfatados), pois são capazes de produzir menor tensão interfacial em concentrações baixas de biossurfactante. Diante disso, sua concentração micelar varia entre 1 mg/L e 2000 mg/L, sua tensão superficial gira em torno de 30 mN/m e, com isso, a tensão da interface apresenta valores próximos de 1 (BOGNOLO, 1999).

Além disso, apresentam elevada termotolerância, resistindo a condições mais rigorosas de temperatura, pH, além de suportar maiores concentrações de sais (em torno de cinco vezes mais em relação aos sintéticos), visto que esses tornam-se inativos em concentrações de NaCl em torno de 2% a 3% (BOGNOLO, 1999).

O lipopeptídeo de *B. licheniformis* JF-2 é estável em temperaturas em torno de 75 °C por aproximadamente 140 h, resistindo a uma faixa de pH entre 5 e 12 (HOROWITZ; GILBERT; GRIFFIN, 1990).

Outro aspecto favorável no uso de surfactantes naturais é sua fácil degradação na natureza (águas e solos), tornando-os aptos para tratamento de contaminantes e biorremediação em função de sua biodegradabilidade (ALEXANDRE et al., 2016).

Nessa perspectiva, os biossurfactantes apresentam menor toxicidade, permitindo seu uso em diversas aplicações, como em produtos farmacêuticos, cosméticos, dentre outros (HOROWITZ; GILBERT; GRIFFIN, 1990).

Somado a isso, os mesmos podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis com alta disponibilidade e diversidade química, facilitando sua síntese e tornando-os propícios para serem empregados conforme requerido (TRIPATHY et al., 2018).

Além disso, apresentam alta eficiência devido às suas propriedades e características estruturais, permitindo alterá-las por meio de manipulações genéticas e bioquímicas em prol do desenvolvimento de produtos com usos específicas.

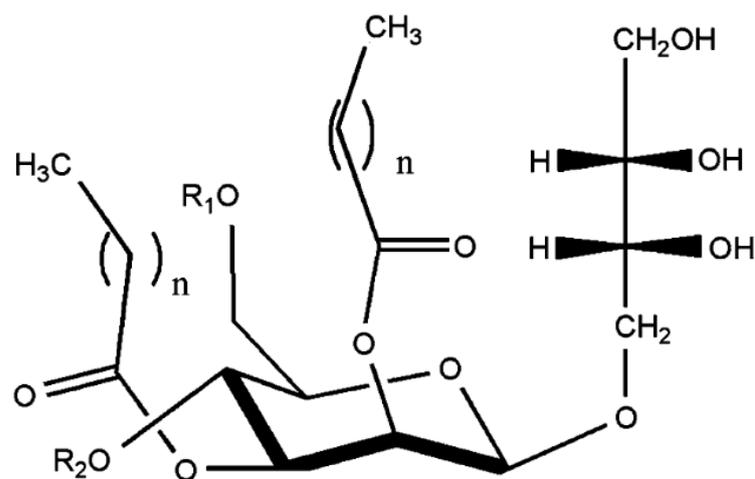
2.2.3 Manosileritritol Lipídio (MEL)

Conforme mencionado anteriormente, os biossurfactantes podem ser classificados em cinco classes principais: lipopeptídeos (surfactina, iturina), glicolipídios (ramnolipídios, soforolipídios, trealose-lipídios), ácidos graxos, incluindo lipídios neutros e fosfolipídios, além dos poliméricos e particulados. Lipopeptídeos e glicolipídios são amplamente utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Manosileritritol Lipídio (MELs) é um biossurfactante glicolipídico produzido pelo membro do gênero *Pseudozyma*, cujo potencial será testado como agente direcionador de poro para promover a porosidade secundária em zeólita do tipo faujasita. O uso desse tipo de tensoativo natural como *template* para geração de porosidade adicional em zeólitas não foi ainda reportado na literatura, caracterizando o presente estudo como uma estratégia inovadora e mais ecológica em relação aos métodos tradicionais de hierarquização.

MELs são sintetizados por microorganismos como *Schizonella melanogramma*, *Pseudozyma sp*, *Ustilago sp* e *Kurtzmanomyces sp* e contêm 4-O-β-D-manopiranosil-meso-eritritol como o grupo hidrofílico e um ácido graxo e/ou um grupo acetil como a porção hidrofóbica (Figura 8). O MEL-B é produzido exclusivamente por *Pseudozyma tsukubaensis*, enquanto outras espécies de *Pseudozyma* produzem diferentes tipos de MEL (FUKUOKA et al., 2008).

Figura 8 – Estrutura química do Manosileritritol Lipídio (MEL).



Fonte: Arutchelvi et al. (2008).

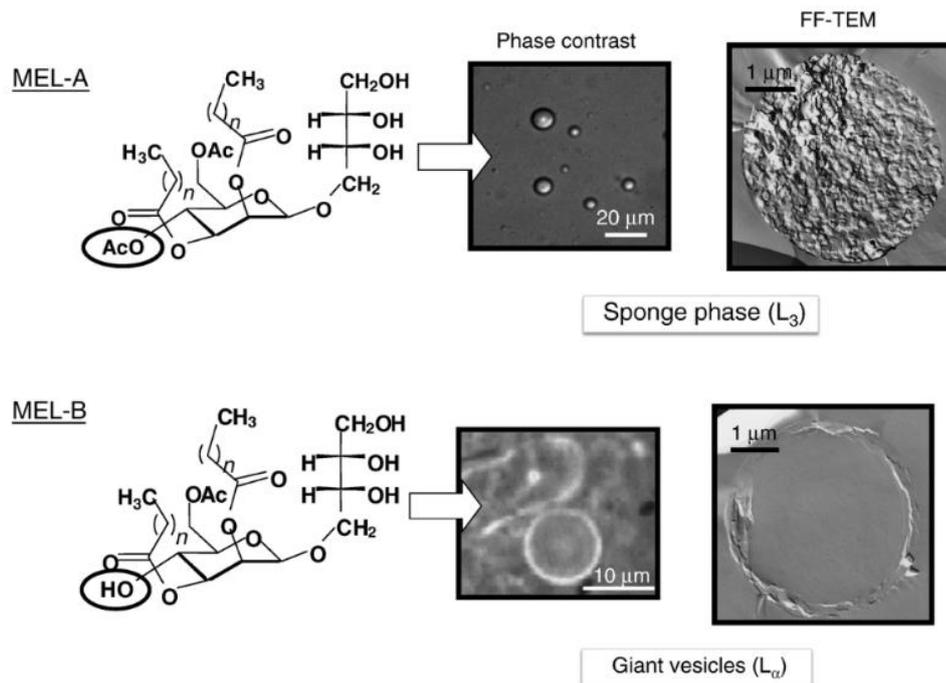
O tipo de MEL produzido varia de acordo com as cepas e espécies de *Pseudozyma*, podendo ser secretado por diferentes microrganismos. Diferentes variantes podem ser produzidas dependendo de fatores, como número e posição do grupo acetil na manose ou eritritol, número de acilação na manose, comprimento da cadeia de ácido graxo e saturação da respectiva cadeia. De acordo com o grau de acetilação nas posições C4 e C6, os MELs (de *P. aphidis*) são divididos em quatro categorias: MEL-A (composto diacetilado), MEL-B (monoacetilado), MEL-C (monoacetilado) e MEL D (desacetilado) (ARUTCHELVI et al., 2008).

Dessa forma, o uso de biossurfactante como proposta inovadora para hierarquizar zeólitas é uma estratégia promissora com grande potencial a ser investigado. Esses tensoativos formam estruturas de agregação com uma variedade de geometrias e tamanho de partículas, sendo favorável a remodelagem em nível molecular da estrutura zeolítica para acomodar essas estruturas.

Estudos apresentam diversos tamanhos e geometrias das estruturas de algo agregação, como esferas com tamanho de 9 nm (ISA et al., 2007), vesículas com tamanho de 30 nm a 50 nm (DAI et al., 2012), micelas com tamanhos variáveis de 8 nm a 18 nm (JAUREGI et al., 2013), dentre outros exemplos.

O MEL pode ser classificado em estruturas de alto agregação, como esponja, estrutura cúbica bicontínua e lamelas (KITAMOTO et al., 2009). O MEL-A pode formar estruturas do tipo esponja e o MEL-B estruturas do tipo vesículas, como na Figura 9.

Figura 9 – Diferentes estruturas de alto agregação do Manosileritritol Lipídio (MEL).



Fonte: Kitamoto *et al.* (2009).

O biossurfactante irá atuar como um *template* alternativo, exercendo a função de agente direcionador de poro que será removido ao final do processo com a calcinação. Dessa forma, o espaço ocupado por essa estrutura irá gerar um nível adicional de poros, hierarquizando a zeólita e favorecendo o transporte difusivo de moléculas maiores.

Assim, é imprescindível investir cada vez mais em novas metodologias e recursos mais verdes como alternativas aos processos já existentes, reinventando-os sob uma perspectiva mais sustentável. Métodos convencionais de gerar porosidade secundária em zeólitas têm sido bastante discutidos na literatura, porém é necessário testar formas nunca utilizadas, a exemplo da síntese baseada em biossurfactantes, e explorar suas peculiaridades para otimizar o potencial das zeólitas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes e a metodologia empregada para a síntese da zeólita Y com hierarquia de poros através do uso do biossurfactante. Aliado a isso, será apresentado o planejamento experimental utilizado para a síntese, o fluxograma com as etapas discriminadas do processo e as técnicas de caracterização utilizadas. Ressalta-se que todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Para proceder a síntese da zeólita, utilizou-se como fonte de silício o silicato de sódio, com grau de pureza de 12% fornecido pela empresa Alphatec. Como fonte de alumínio, empregou-se o aluminato de sódio, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, com grau de pureza de 56% da marca Sigma-Aldrich. Como fonte de metal alcalino (sódio), utilizou-se hidróxido de sódio em micropérolas com grau de pureza de 97% da marca Vetec. Água deionizada foi utilizada como solvente para o presente processo e o biossurfactante Manosileritritol Lipídio, MEL-B, foi fornecido pela empresa japonesa Toyobo.

3.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA Y PELO PROCESSO HIDROTERMAL

A síntese da zeólita Y, a partir de reagentes analíticos, foi realizada seguindo o procedimento da International Zeolite Association - IZA (2021), cuja etapas metodológicas estão descritas na sequência.

Para isso, realizou-se o preparo de duas soluções separadamente (solução A e solução B) e na sequência misturou-se as duas soluções para sintetizar o gel geral de síntese.

3.2.1 Síntese da Solução A

Para proceder a síntese da solução A, dissolveu-se 20 mL de água em 4,07 g de hidróxido de sódio sob agitação constante para posterior mistura com 2,09 g de aluminato de sódio. Na sequência, adicionou-se 22,72 g da solução de silicato de sódio, (28,7% SiO_2 , 8,09%

Na₂O), e manteve-se sob agitação constante por 30 min, utilizando um agitador magnético até a completa dissolução. Posteriormente, manteve-se a solução em repouso a temperatura ambiente por 24 h.

3.2.2 Síntese da Solução B

Nessa etapa, uma nova solução foi preparada (solução B), na qual adicionou-se 0,14 g de hidróxido de sódio e 13,09 g de aluminato de sódio em 130,97 g de água deionizada até completa homogeneização. Por fim, adicionou-se 142,43 g da solução de silicato de sódio (28,7% SiO₂, 8,09% Na₂O) com a obtenção de um gel viscoso. Para proceder a mistura dessa nova solução utilizou-se um agitador mecânico de alto cisalhamento devido a viscosidade elevada da solução de silicato de sódio, onde permaneceu sob agitação por 30 min.

3.2.3 Síntese do gel geral de formação da zeólita Y

O gel geral foi formado pela solução B (gel de consistência uniforme e coloração branca) com a adição de 16,50 g da solução A. Na sequência, o gel geral de síntese foi submetido ao repouso por um período de 24 h e temperatura de 25 °C (etapa de envelhecimento necessário para formação da zeólita Y), conforme recomendado pela IZA (2021). Essa etapa de repouso é imprescindível para o envelhecimento e posterior formação da zeólita em questão.

Transcorrido o período de repouso, procedeu-se a síntese hidrotermal convencional, na qual o gel foi devidamente transferido para uma autoclave (Figura 10) e levado a estufa por 6 h na temperatura de 100 °C.

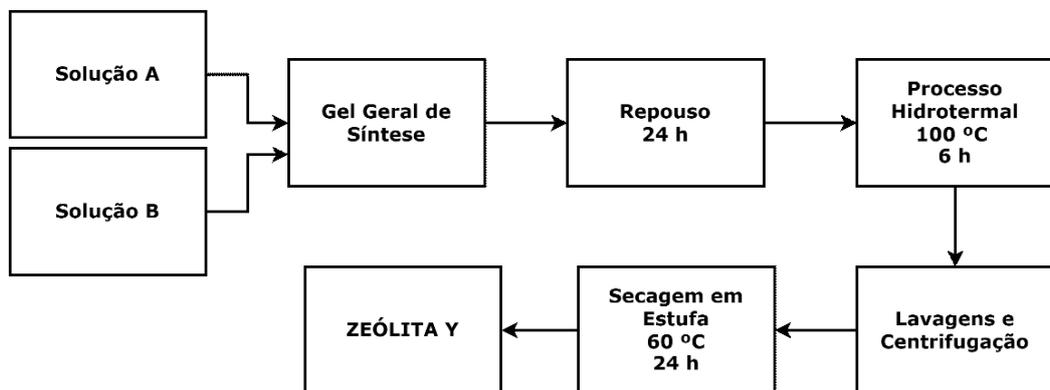
Figura 10 – Reator hidrotermal utilizado na síntese da zeólita Y.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Com isso, o produto sólido resultante foi submetido a lavagens com água deionizada e etapas sequenciais de centrifugação a fim de reduzir o pH até aproximadamente 9. Por fim, a amostra foi seca em estufa por 24 h a 60 °C e, na sequência, triturada em um almofariz. Como resultado, obteve-se a zeólita Y convencional. A Figura 11 ilustra as etapas do processo de síntese hidrotermal da zeólita Y seguindo o procedimento IZA (2021).

Figura 11 – Fluxograma do processo de síntese da zeólita Y.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Após obter a zeólita Y convencional, procedeu-se a hierarquização da sua estrutura, utilizando o biossurfactante produzido por espécies do gênero *Pseudozyma tsukubaensis*, conhecido por MEL-B, como agente direcionador.

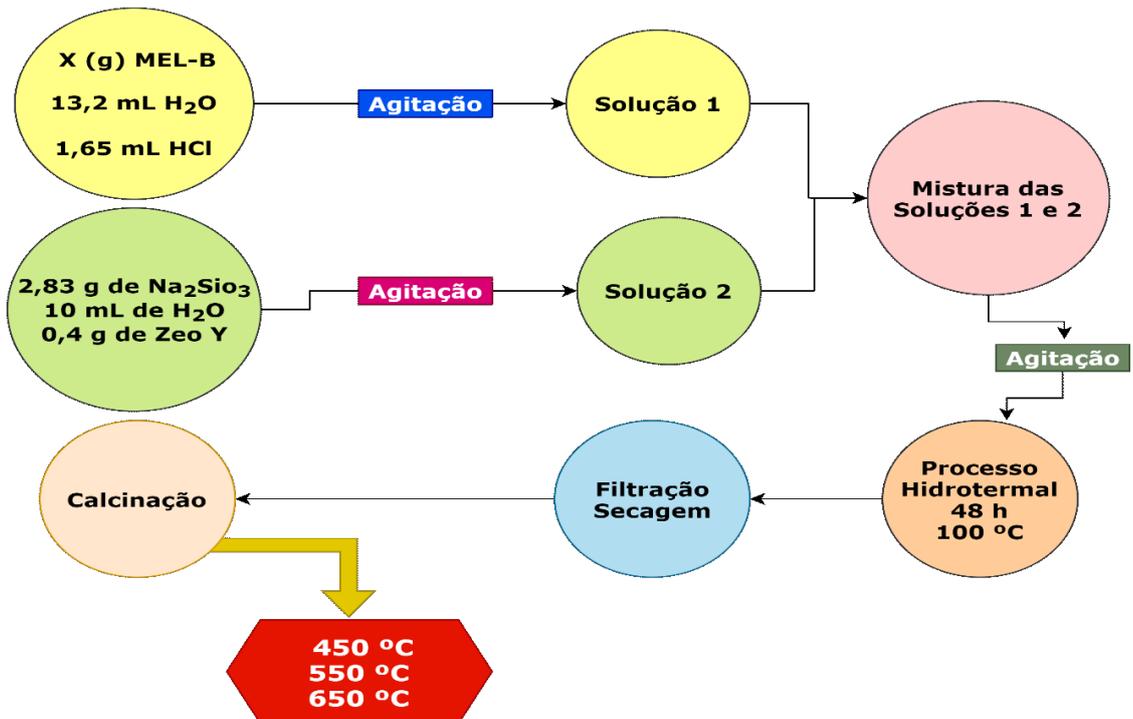
3.3 SÍNTESE DA ZEÓLITA Y HIERÁRQUICA

Após a síntese da zeólita Y, procedeu-se com as etapas apresentadas na Figura 12 para geração da porosidade secundária e obtenção da hierarquia de poros através da metodologia proposta por Wang *et al.* (2011), adaptada para o volume do reator hidrotermal utilizado (30 mL).

Primeiramente, empregou-se o processo pós-síntese, no qual se utilizou a zeólita pronta e procedeu-se a solubilização em meio ácido diluído e posterior tratamento hidrotermal. Para tal, preparou-se uma solução contendo 13,2 mL de água, 1,65 mL de ácido clorídrico 0,0025 M e uma quantidade variável de agente direcionador de estrutura (biossurfactante). Na sequência, uma nova solução foi preparada, composta por 2,83 g de silicato de sódio e 0,4 g de

zeólita Y dissolvidos em 10 mL de água. As soluções permaneceram sob agitação constante por 10 min e na sequência foram misturadas e mantidas em agitação por mais 2 h a temperatura ambiente, mantendo-se o pH em torno de 10. A homogeneização das soluções foi realizada utilizando-se um agitador magnético, mantendo-se a agitação constante para todas as soluções preparadas. Decorrido esse tempo, as amostras foram transferidas para um reator autoclavado para condensação à temperatura de cristalização hidrotérmica de 100 °C por 48 h. Posteriormente, as etapas de centrifugação, lavagem, secagem em estufa e calcinação por 3 h em diferentes temperaturas foram realizadas para gerar porosidade secundária na zeólita estudada.

Figura 12 – Procedimento para hierarquização da zeólita Y.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2011).

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste estudo realizou-se um planejamento experimental do tipo Box-Behnken, utilizando o *software* Statística versão 13.0 com duas variáveis independentes: a massa de biossurfactante e a temperatura de calcinação (Tabela 4) e três níveis com repetição no ponto central. Os valores das variáveis independentes basearam-se em trabalhos anteriores da literatura que utilizaram a rota com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (SUÁREZ et al., 2019; ZHANG et al., 2018; ZHENG et al., 2019).

Dessa forma, realizou-se uma análise estatística para avaliar as variáveis respostas relevantes nesse estudo, tais como: área superficial específica, diâmetro de poro, volume de poro e grau de cristalinidade. Para cada análise estatística foram considerados três modelos: modelo sem interações, modelo com interações lineares e modelo com interações linear e quadrática. Posteriormente, no capítulo de Resultados e Discussões, esses parâmetros foram avaliados e discutidos através da análise da variância (ANOVA), diagrama de Pareto, análise da superfície de resposta, gráfico dos valores observados e preditos e equação do modelo.

Tabela 4 – Variáveis do planejamento experimental do tipo Box-Behnken.

| Ensaio | Massa de Biossurfactante (g) | Temperatura (°C) |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,3 | 450 |
| 2 | 0,6 | 450 |
| 3 | 0,9 | 450 |
| 4 | 0,3 | 550 |
| 5 | 0,6 | 550 |
| 6 | 0,9 | 550 |
| 7 | 0,3 | 650 |
| 8 | 0,6 | 650 |
| 9 | 0,9 | 650 |
| 10 | 0,6 | 550 |
| 11 | 0,6 | 550 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

3.4.1 Nomenclatura para zeólitas

A síntese da zeólita Y hierárquica foi realizada variando-se a massa de biossurfactante e a temperatura de calcinação. Dessa forma, utilizou-se a nomenclatura especificada abaixo:

- *ZeoY a/b*: Zeólita Y obtida a partir de uma massa **a** de biossurfactante e uma temperatura **b** de calcinação.

Assim, *ZeoY 0,3/550* significa zeólita Y obtida a partir de 0,3 g de MEL-B e temperatura de calcinação de 550 °C.

A nomenclatura das zeólitas conforme o planejamento experimental se encontra na Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura das zeólitas hierárquicas sintetizadas.

| Ensaio | Nomenclatura | Massa de Biossurfactante (g) | Temperatura de Calcinação (°C) |
|---------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | <i>ZeoY 0,3/450</i> | 0,3 | 450 |
| 2 | <i>ZeoY 0,6/450</i> | 0,6 | 450 |
| 3 | <i>ZeoY 0,9/450</i> | 0,9 | 450 |
| 4 | <i>ZeoY 0,3/550</i> | 0,3 | 550 |
| 5 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 0,6 | 550 |
| 6 | <i>ZeoY 0,9/550</i> | 0,9 | 550 |
| 7 | <i>ZeoY 0,3/650</i> | 0,3 | 650 |
| 8 | <i>ZeoY 0,6/650</i> | 0,6 | 650 |
| 9 | <i>ZeoY 0,9/650</i> | 0,9 | 650 |
| 10 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 0,6 | 550 |
| 11 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 0,6 | 550 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A zeólita Y hierárquica foi caracterizada por um conjunto de técnicas de caracterização, a saber: difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As características de cada técnica, bem como o detalhamento do equipamento e parâmetros utilizados para tal, serão discriminados na sequência.

3.5.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização muito utilizada para identificação de fases mineralógicas presentes no material, sendo bastante aplicada em materiais como zeólitas a fim de identificar as fases cristalinas presentes.

A análise de DRX foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para tal, utilizou-se o difratômetro denominado Rigaku MiniFlex600 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1°.

As condições de análise foram passo de 0,02°, tempo de passo de 2 s e intervalo de medida em 2θ de 2° a 80°. Os resultados foram apresentados em forma de gráficos, contendo picos cristalinos posicionados no eixo 2θ , sendo estes representativos de cada amostra. Através da posição de cada pico foi possível identificar o material formado utilizando uma base de dados ou software adequado que continha as informações necessárias sobre o material em questão. No presente trabalho utilizou-se o *software* Origin 8.5 para elaboração das figuras, gráficos e para realizar os cálculos do tamanho do cristalito e do grau de cristalinidade

3.5.2 Área superficial, diâmetro médio de poro e volume dos poros

A análise da área específica é de extrema importância para materiais como as zeólitas, visto que se trata de uma variável relevante para processos catalíticos e adsorptivos. Com a referida técnica é possível obter informações sobre a área superficial específica, tamanho de poros e volume de poros devido à medição da área ocupada por uma determinada quantidade

de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material. Este processo é realizado pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou um gás não reativo) sobre a superfície de uma determinada amostra.

A área específica BET das zeólitas foi determinada em um equipamento Quantachrome Autosorb-1, utilizando-se o método multiponto a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K na faixa de pressões relativas de vapor entre 0,01 a 0,99. Antes da análise, as amostras foram mantidas por 2 h a 200 °C sob vácuo afim de promover a volatilização dos vapores de água e a dessorção de eventuais moléculas adsorvidas.

3.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de analisar os grupos funcionais presentes nas zeólitas sintetizadas, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A técnica de FTIR é utilizada para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos devido à propriedade dos átomos possuírem frequências específicas de vibração, que variam com a estrutura, composição e modo de vibração da amostra.

As análises foram realizadas para a zeólita Y, cuja técnica de preparação da amostra utilizada foi a pastilha de KBr (a amostra foi macerada juntamente com o KBr contendo 2% p/p de amostra e depois prensada para obtenção de uma pastilha circular).

Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21 por Transformada de Fourier no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) são muito utilizadas para caracterização de zeólitas, pois são capazes de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra. Com isso, é possível analisar a estrutura superficial das zeólitas, sua morfologia e outras características presentes no material.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que envolve a interação entre os elétrons e a matéria. Uma fonte geradora emite um feixe fino de elétrons com alta energia que será incidido sobre a superfície de uma amostra, realizando uma varredura sobre a superfície e interagindo com o material.

Dessa forma, utilizou-se a referida técnica com o objetivo de obter a caracterização morfológica da zeólita Y utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Sigma 300 VP disponível no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

3.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

As imagens de MET foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca JEM-1011, com resolução de 100 kV, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A preparação das amostras consistiu na diluição de uma pequena quantidade de zeólita em 10 mL de álcool isopropílico para desaglomeração em banho ultrassônico. O sobrenadante foi gotejado utilizando pipeta de precisão (100 μ L) em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo (GRIDS) apropriadas para análise de MET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

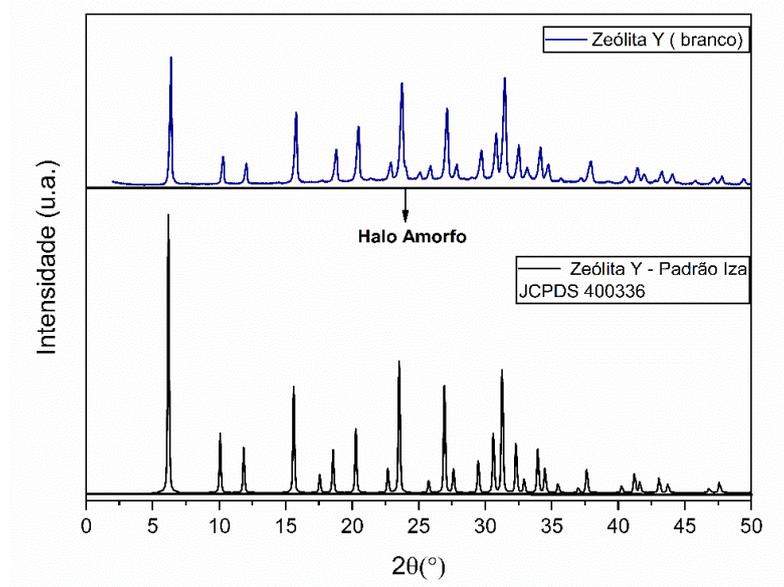
O presente capítulo abordará os resultados das caracterizações realizadas para avaliar o processo de hierarquização da zeólita Y através de um surfactante natural, bem como a discussão dos mesmos. A nomenclatura utilizada seguirá o padrão apresentado no capítulo anterior de Materiais e Métodos para facilitar a compreensão dos resultados experimentais em termos de massa de biosurfactante e de temperatura de calcinação, respectivamente.

4.1 CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NA ZEÓLITA Y ASSISTIDA POR BIOSSURFACTANTE

4.1.1 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas das diferentes zeólitas Y sintetizadas. A zeólita branca sem tratamento e o padrão IZA (JCPDS 40-0336) estão representados na Figura 13.

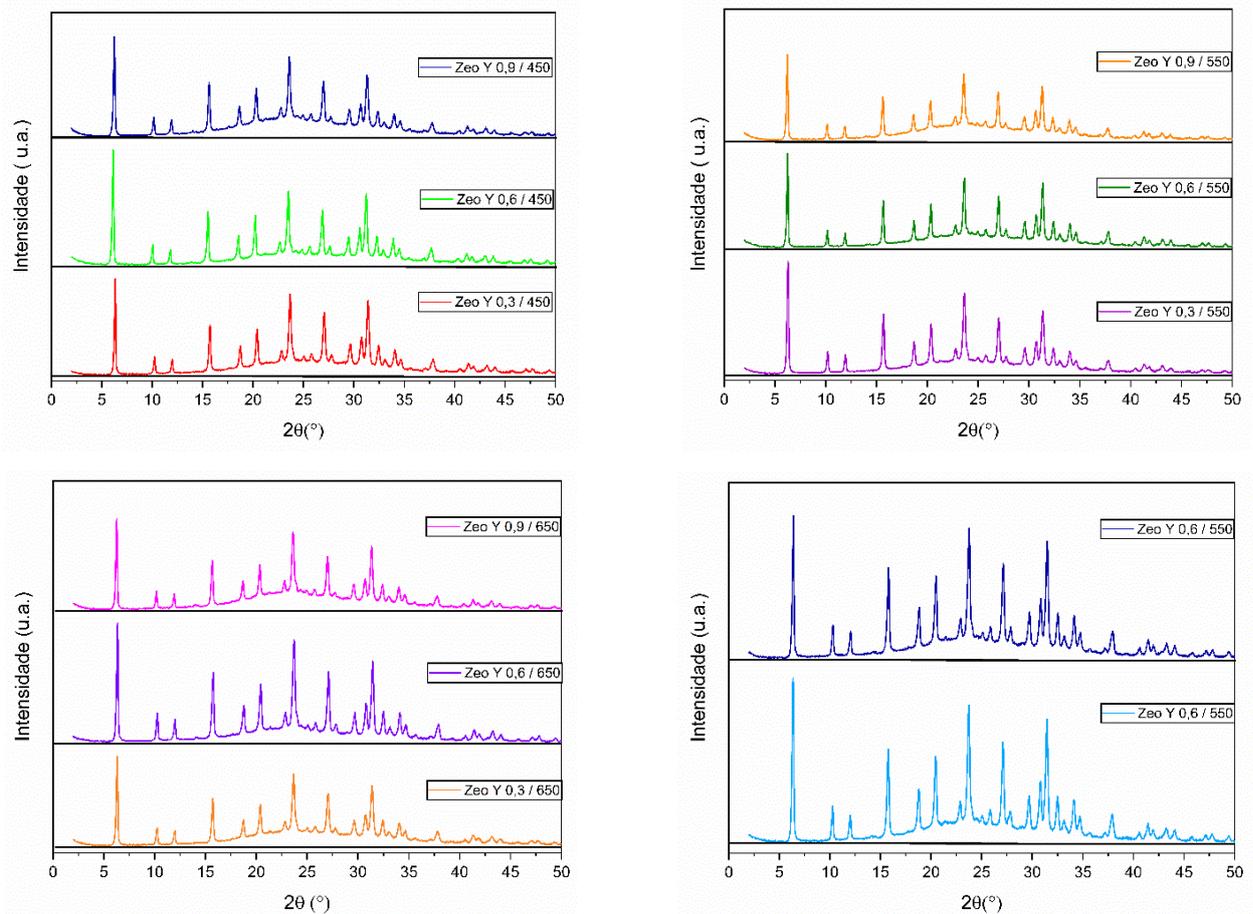
Figura 13 – Comparação dos difratogramas da zeólita branca e do padrão IZA.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A estrutura da zeólita sem tratamento exibiu picos próximos quando comparados ao padrão obtido na IZA (2021) com a ficha JCPDS 40-0336. Os difratogramas das zeólitas tratadas estão representados na Figura 14.

Figura 14 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Observou-se que, tanto a zeólita Y sem tratamento (branco), quanto as zeólitas com tratamento para obtenção de hierarquia de poros apresentaram picos com valores médios calculados em $2\theta (^{\circ}) = 6,20; 10,12; 11,85; 15,68; 18,60; 20,3; 23,55; 26,95; 31,29; 33,95$ e $37,73$. Comparando-se o difratograma das zeólitas obtidas experimentalmente, em relação ao padrão IZA, observa-se claramente que os picos estão próximos, correspondendo ao padrão característico da estrutura da faujasita.

As amostras sintetizadas exibiram menor cristalinidade, identificada pela presença do halo amorfo nas Figuras 13 e 14 quando comparadas com o padrão IZA com alto grau de cristalinidade. Possivelmente, a amorfização pode estar relacionada com a temperatura utilizada

no processo hidrotermal, que levou a cristalização incompleta da zeólita ou remoção incompleta do biossurfactante.

Wang *et al.* (2011), ao estudar o efeito da temperatura de cristalização na síntese da zeólita Y hierárquica, observou aumento na intensidade dos picos de difração em padrões de DRX de baixo ângulo quando elevou a temperatura de cristalização para 150 °C. Por essa razão, realizou-se uma análise estatística para averiguar com maior precisão a influência dessa variável na cristalinidade das zeólitas sintetizadas.

Dessa forma, analisando-se os padrões de difração apresentados, há similaridade entre os mesmos, sugerindo que o processo de tratamento com o biossurfactante não gerou mudança no padrão observado. Por fim, calculou-se o grau de cristalinidade utilizando-se o *software* Origin 2018 cujos valores estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Cálculo do grau de cristalinidade das zeólitas sintetizadas.

| Amostra | Nomenclatura | Grau de Cristalinidade (%) |
|---------|---------------------|----------------------------|
| 1 | <i>ZeoY</i> 0,3/450 | 20,55 |
| 2 | <i>ZeoY</i> 0,6/450 | 19,96 |
| 3 | <i>ZeoY</i> 0,9/450 | 16,63 |
| 4 | <i>ZeoY</i> 0,3/550 | 20,89 |
| 5 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 19,29 |
| 6 | <i>ZeoY</i> 0,9/550 | 16,74 |
| 7 | <i>ZeoY</i> 0,3/650 | 17,31 |
| 8 | <i>ZeoY</i> 0,6/650 | 23,34 |
| 9 | <i>ZeoY</i> 0,9/650 | 16,75 |
| 10 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 23,42 |
| 11 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 23,06 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

A cristalinidade apresentou valores baixos, como pode ser visto pelo halo amorfo identificado nos gráficos. A zeólita branca, sem tratamento hierárquico, apresentou grau de cristalinidade de 34,01%, valor superior ao das amostras tratadas. Segundo Travkina *et al.* (2017), é um grande desafio obter zeólitas hierárquicas com alto grau de cristalinidade, podendo

resultar em materiais menos cristalinos (grau de cristalinidade inferior a 70%) quando comparado às zeólitas microporosas convencionais.

A hierarquia de poros, apesar de trazer diversas vantagens, como melhor performance catalítica, melhor acesso aos sítios ativos, favorecimento da difusão de espécies químicas volumosas, dentre outros, representa um desafio, pois o tratamento para produzir porosidade adicional pode resultar em zeólitas com menor grau de cristalinidade quando comparadas com zeólitas não tratadas.

4.1.2 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada para as 11 amostras tratadas e para a zeólita branca sem tratamento hierárquico na varredura de número de onda de 4500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A presente técnica foi utilizada para analisar os grupos funcionais presentes na estrutura do material e avaliar as espécies químicas presentes através do conhecimento das bandas características de cada espécie química.

A estrutura da zeólita é composta pelo encadeamento tridimensional de átomos de silício e alumínio, TO_4 (SiO_4 , AlO_4), ligados de forma tetraédrica a quatro átomos de oxigênio, na qual a forma com que essas ligações ocorrem são caracterizadas por bandas específicas no espectro.

Conforme estudos de Zhao *et al.* (2016), espectros coletados na região de 1800 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} são utilizados para caracterizar as vibrações correspondentes à estrutura de materiais zeolíticos, pois as vibrações dos tetraedros TO_4 presentes em sua estrutura ocorrem nessa região. Em todas as amostras observou-se picos proeminentes nos números de onda 460 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 3472 cm^{-1} . A presença do material zeolítico foi comprovado através das bandas 1015 cm^{-1} e das bandas na região 1135 cm^{-1} a 1079 cm^{-1} , as quais estão localizadas próximas a 1000 cm^{-1} , característico da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 de unidades primárias (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011).

As principais bandas que aparecem em todas as amostras serão discutidas de forma geral na Tabela 7 e na sequência serão analisados os picos particulares de cada zeólita sintetizada, dividindo-as de acordo com a temperatura de calcinação utilizada para o processo.

Tabela 7 – Bandas características das zeólitas sintetizadas.

| Bandas Características (cm⁻¹) | Experimental (cm⁻¹) | Descrição | Referência |
|---|---------------------------------------|--|---|
| 3450-3472 | 3446-3472 | Grupos hidroxilas internos e externos (OH) na água estrutural | (WANG; CUI; LI, 2011) |
| 1650-1644 | 1640 | Moléculas de água na cavidade da zeólita | (ZHAO et al., 2016) |
| 1010 | 1015 | Vibrações de estiramento assimétrico das ligações de Si-O ou Al-O do tetraedro interno TO ₄ | (HOLMBERG et al., 2003; HUO et al., 2013) |
| 1170-1080 | 1135-1079 | Vibrações de estiramento assimétrico correspondentes à estrutura TO ₄ externa | (ZHAO et al., 2016) |
| 775 | 780 | Ligações internas de estiramento simétrico dos tetraedros característicos da estrutura | (HOLMBERG et al., 2003). |
| 720 | 711-726 | Estiramento simétrico de ligação externa | (LIU et al., 2013) |
| 565-582 | 574 | Vibração do anel duplo de seis membros característico da zeólita Y | (TAN et al., 2007; WANG; CUI; LI, 2011) |
| 570-710 | 570-717 | Estiramento simétrico das vibrações internas primárias T-O (Si, Al) | (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011) |
| 466-454 | 460 | Estiramento simétrico da ligação O-Si-O | (HUO et al., 2013) |

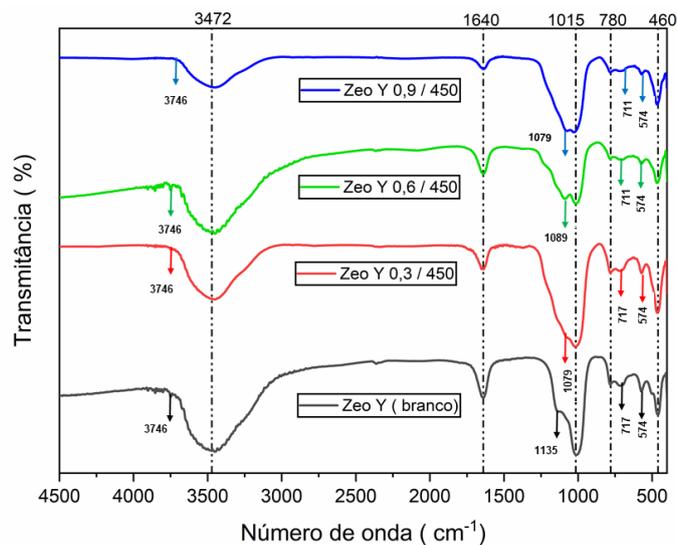
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Os agrupamentos hidroxilas (O-H) presentes na estrutura apresentam diversas vibrações que podem ser combinações de estiramento simétrico, assimétrico ou flexões.

As vibrações na região de 3600 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} são caracterizadas de diferentes formas, a citar: grupos silanol de terminação de rede (3745 cm^{-1} e 3739 cm^{-1}), grupos hidroxilas em locais de defeitos estruturais (3720 cm^{-1}), grupos hidroxilas ligados a cátions de compensação (3695 cm^{-1}), grupos hidroxilas ligados a átomos de alumínio (3675 e 3695 cm^{-1}) e grupos OH referentes a locais de alta acidez de Bronsted (3630 cm^{-1} e 3560 cm^{-1}) (MAKAROVA; DWYER, 1993).

A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho para a zeólita branca e as zeólitas hierárquicas calcinadas na temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, nas quais observa-se o surgimento de bandas em torno de 3746 cm^{-1} , caracterizadas pela presença dos agrupamentos hidroxilas referentes aos grupos silanol de terminação de rede (MAKAROVA; DWYER, 1993).

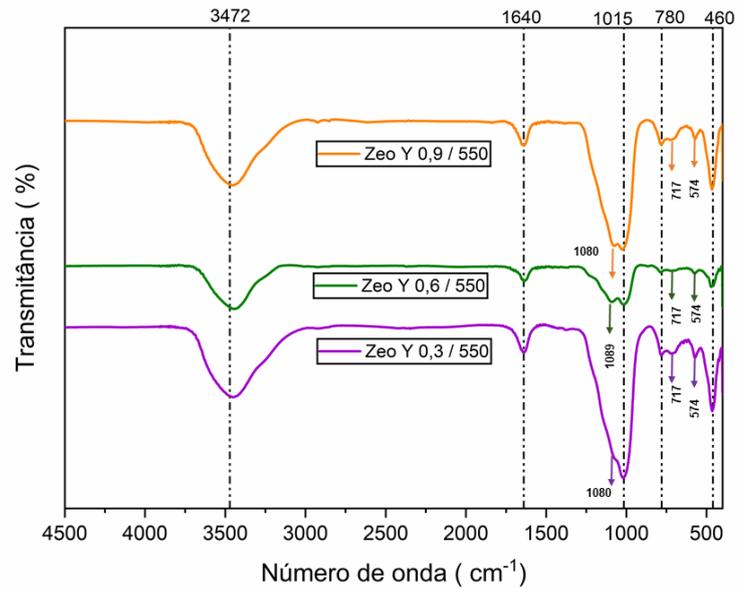
Figura 15 – Espectro de FTIR das zeólitas Y branca e calcinadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

De forma semelhante, as zeólitas calcinadas a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram bandas próximas em relação às amostras anteriores. Porém, observa-se o desaparecimento da banda na região de 3746 cm^{-1} , justificado por uma possível descarboxilação em função do aumento de temperatura, conforme observa-se na figura a seguir.

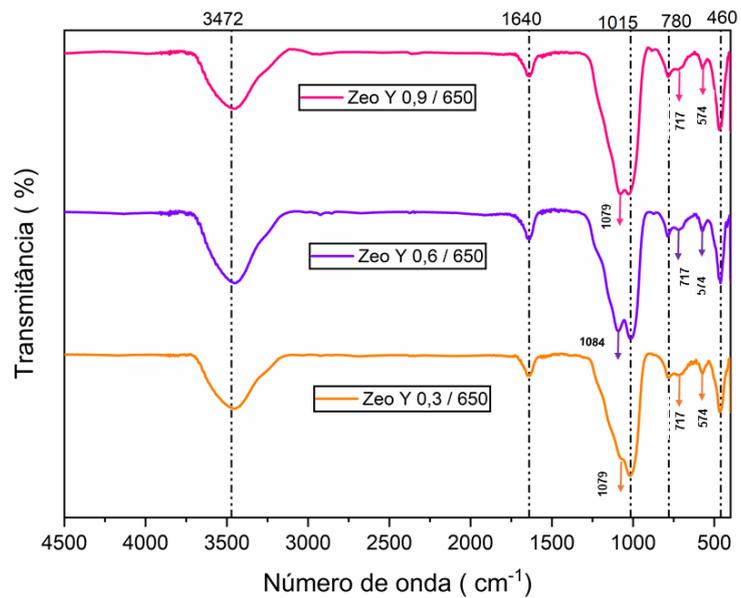
Figura 16 – Espectro de FTIR das zeólitas calcinadas a 550 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

De forma equivalente, as amostras tratadas a 650 °C apresentaram picos muito próximos em relação às amostras anteriores, confirmando a manutenção das espécies químicas presentes, mesmo com aumento gradual da temperatura (Figura 17).

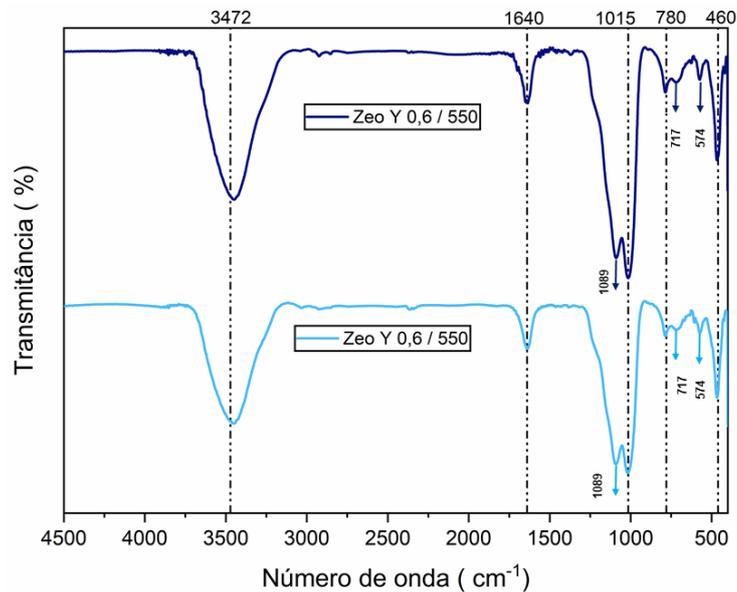
Figura 17 – Espectro de FTIR das zeólitas calcinadas a 650 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Por fim, tem-se os espectros dos pontos centrais, cuja temperatura de calcinação foi de 550 °C e a massa de biossurfactante de 0,6 g, conforme se observa nos espectros de FTIR da Figura 18.

Figura 18 – Espectro de FTIR dos pontos centrais.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Após a análise de todos os espectros de infravermelho das amostras, é possível inferir que, apesar do processo de solubilização da zeólita Y ocorrer em meio ácido, não ocorreu desaluminação nas zeólitas Y sintetizadas. Utilizou-se uma pequena quantidade de HCl para fins de correção de pH, mantendo-o em torno de 9, que é o pH recomendando pela IZA (2021) para síntese da zeólita Y. A banda referente às interações entre átomos de alumínio e de oxigênio (Al-O), próxima à região de 800 cm^{-1} foi mantida e não houve deslocamento dessa banda em nenhum dos espectros observados, confirmando que o processo de hierarquização utilizando biossurfactante não levou a desaluminação das zeólitas (BORTOLATTO et al., 2017).

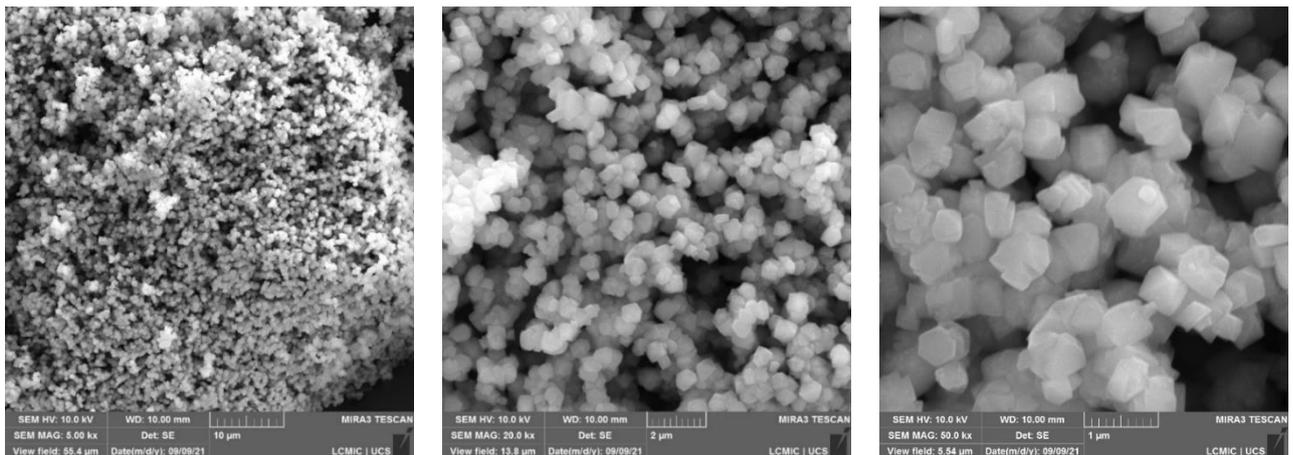
Portanto, com base na a literatura, conclui-se que a hierarquização da zeólita Y não levou à desmetalização por remoção de alumínio, visto que não houve deslocamento de bandas características, tampouco o surgimento de outras bandas, quando comparado com a zeólita sem tratamento. Ao se comparar as bandas das zeólitas com tratamento hierárquico e as bandas da zeólita branca observa-se que, em geral, as bandas estão próximas entre si, correspondendo ao padrão esperado para a zeólita Y. Porém, é necessário avaliar as bandas na região de 1135 cm^{-1} a 1089 cm^{-1} que mostrou uma variação e deslocamento considerável. Por isso,

posteriormente será realizado uma análise estatística para analisar qual variável influencia diretamente nesse deslocamento e qual a relação desse comportamento com o grau de cristalinidade das zeólitas obtidas.

4.1.3 Análise morfológica – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia da zeólita Y branca, sem tratamento hierárquico, e compará-la com as zeólitas Y submetidas ao tratamento de hierarquização a partir do uso do biossurfactante. A Figura 19 apresenta a morfologia da zeólita Y sintetizada sem tratamento, onde é possível observar sua morfologia e estrutura característica.

Figura 19 – Imagens de MEV da zeólita Y branca.



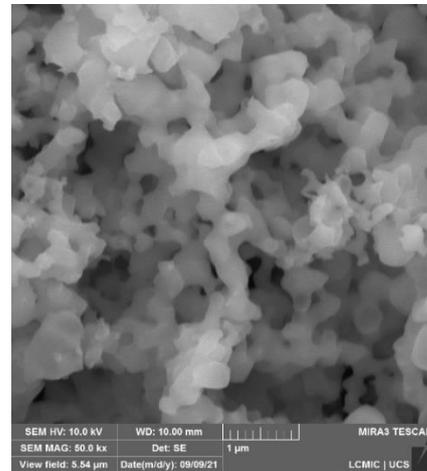
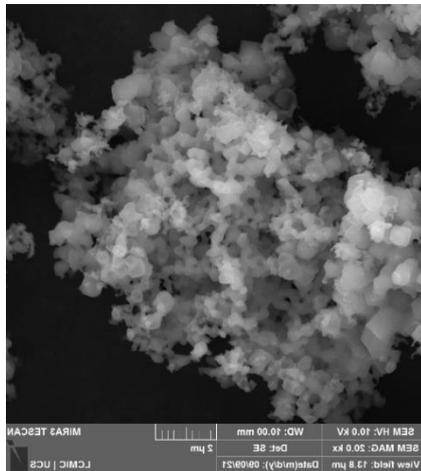
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Através das micrografias apresentadas na Figura 19 pode-se observar a aglomeração de partículas oriundas do crescimento simultâneo dos núcleos (WANG; CUI; LI, 2011). A zeólita Y sem tratamento é composta por uma estrutura cúbica com cantos arredondados e morfologia octaédrica característica (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011).

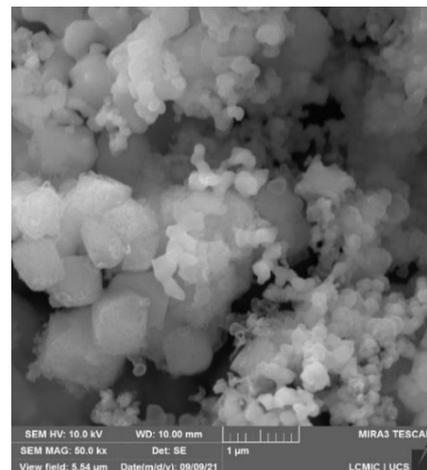
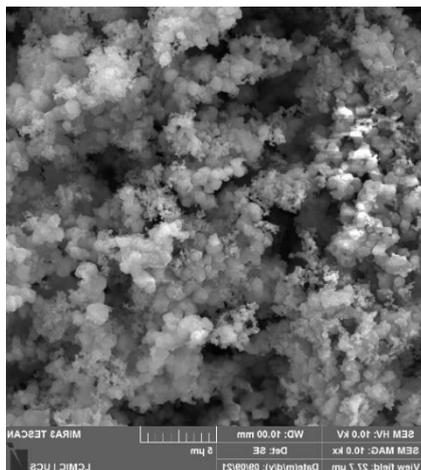
A Figura 20 apresenta as amostras calcinadas a 450 °C com quantidades variadas de agente direcionador de estrutura. Possivelmente, as amostras sintetizadas correspondem a um material heterogêneo, composto por mais de uma fase, sendo essas a estrutura cristalina da faujasita e materiais que não reagiram, ou que reagiram parcialmente, com tamanho de partícula médio de 243 nm obtido através do *software Image J*.

Figura 20 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 450 °C.

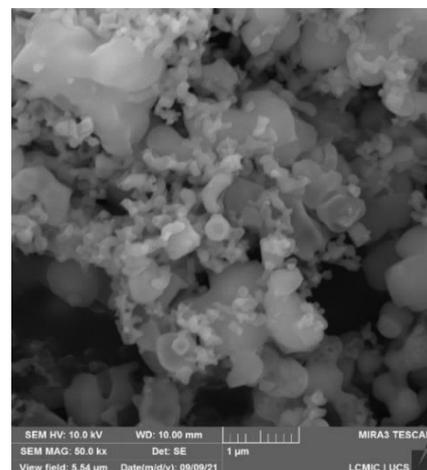
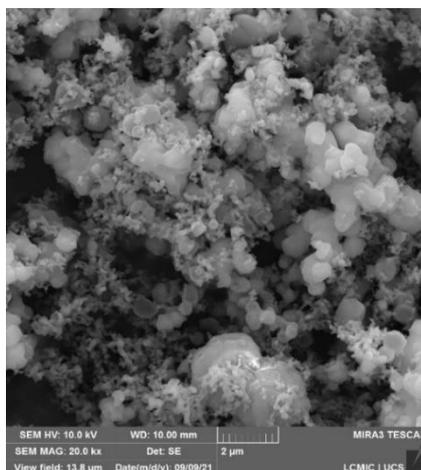
(a) ZeoY 0,3/450



(b) ZeoY 0,6/450



(c) ZeoY 0,9/450

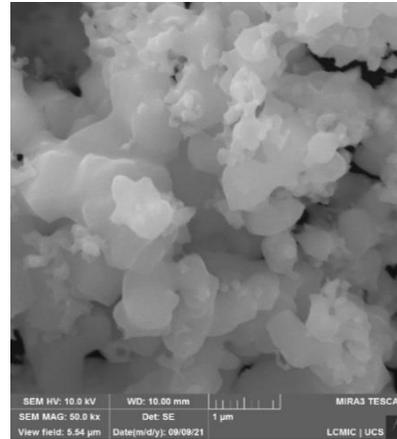
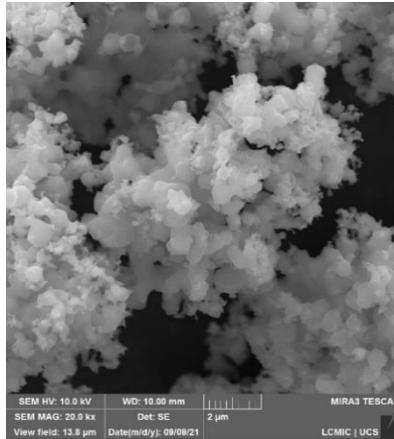


Fonte: elaborado pela autora (2021).

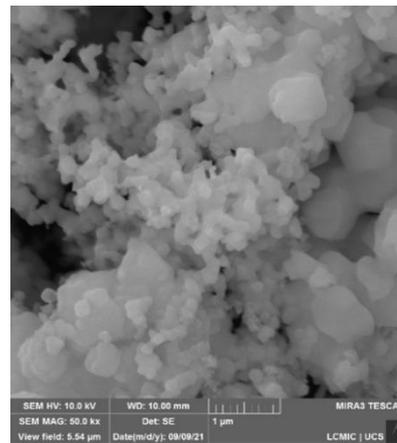
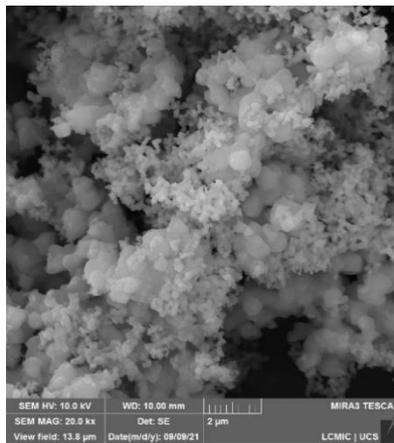
A Figura 21 apresenta a morfologia das zeólitas Y calcinadas a 550 °C com variações na proporção utilizada de biossurfactante.

Figura 21 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 550 °C.

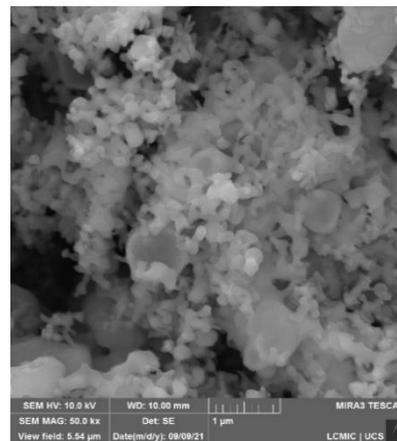
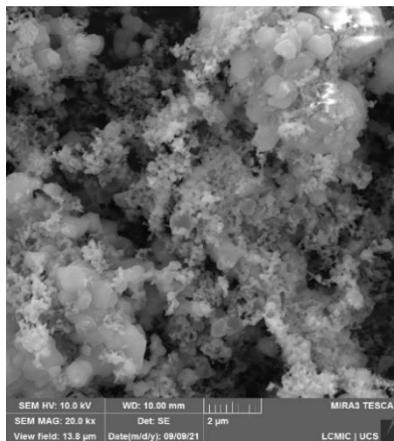
(a) ZeoY 0,3/550



(b) ZeoY 0,6/550



(c) ZeoY 0,9/550



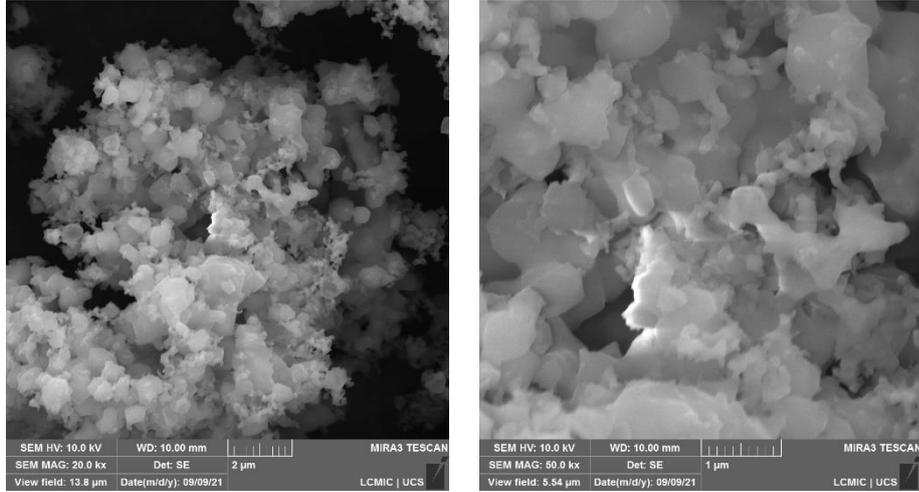
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Na micrografia da Figura 21 também foram observadas partículas cúbicas da faujasita cobertas por partículas irregulares que não reagiram, com tamanho médio de partícula de 248 nm.

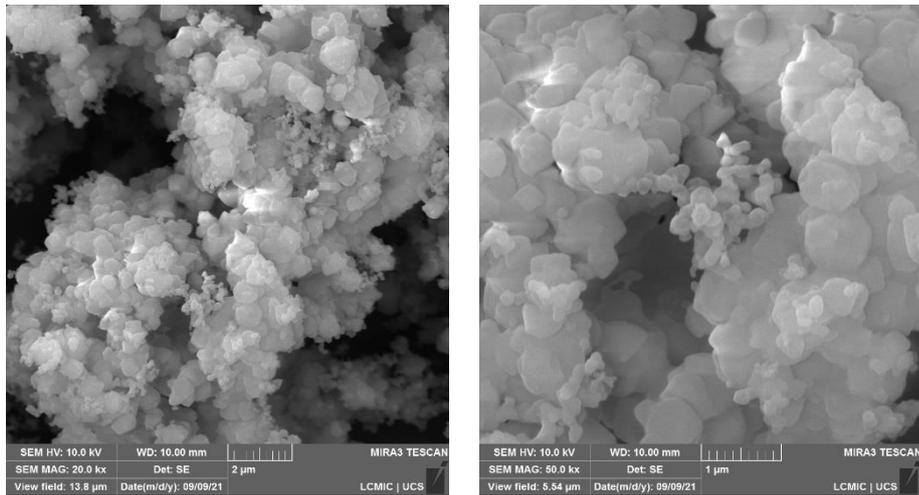
A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia das zeólitas calcinadas a 650 °C a fim de analisar o efeito da mudança de temperatura na morfologia das mesmas.

Figura 22 – Comparação das imagens de MEV das zeólitas calcinadas a 650 °C.

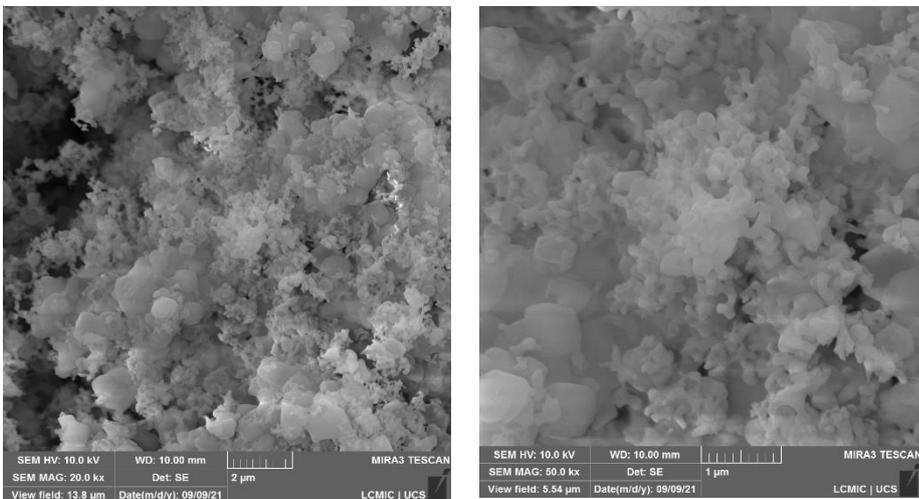
(a) ZeoY 0,3/650



(b) ZeoY 0,6/650



(c) ZeoY 0,9/650



Fonte: elaborado pela autora (2021).

O tamanho médio das partículas calcinadas na temperatura de 650 °C foi de 266 nm, maior valor obtido em relação aos anteriores, inferindo uma possível relação entre o aumento da temperatura com o tamanho da partícula. A temperatura é uma variável importante que pode exercer influência também na cristalinidade das zeólitas. Por essa razão, a influência desse parâmetro será verificada com base em uma análise estatística.

Realizando-se uma média do tamanho de partícula das zeólitas tratadas, o valor obtido foi de 245 nm. O resultado obtido foi próximo a um estudo presente na literatura, em que as partículas formadas tinham tamanho médio em torno de 100 nm a 300 nm utilizando um procedimento similar, porém fazendo uso de um surfactante catiônico (WANG; CUI; LI, 2011).

A estrutura cúbica levemente arredondada aparece em todas as amostras e está envolta de materiais amorfos em sua superfície, possivelmente em função da cristalização incompleta no processo de formação da nova amostra de zeólita Y. Além disso, é possível identificar uma possível relação entre a proporção de biossurfactante e o tamanho de partícula no material resultante (DÍAZ et al., 2001).

Sendo assim, os maiores valores de tamanho de partícula se encontram nas amostras cuja massa de biossurfactante utilizada foi menor (0,3 g), sendo essas: ZeoY 0,3/450, ZeoY 0,3/550 e ZeoY 0,3/650, com tamanho de partícula de 374 nm, 333 nm e 472 nm respectivamente. Para essas amostras também observou-se uma relação com o grau de cristalinidade, pois nas amostras com menor massa de biossurfactante, o grau de cristalinidade foi ligeiramente maior. Deste modo, observa-se uma relação inversamente proporcional, isto é, as amostras com menor grau de cristalinidade foram aquelas cuja massa de MEL-B utilizada foi de 0,9 g.

O tamanho de partícula é uma variável importante que depende muito da aplicação em questão. Estudos na literatura avaliaram o efeito do tamanho de partícula de zeólita no desempenho de membranas de matriz mista de polímero-zeólita, onde observou-se que a permeabilidade da membrana aumenta com o aumento do tamanho de partícula da zeólita (TANTEKIN-ERSOLMAZ et al., 2000).

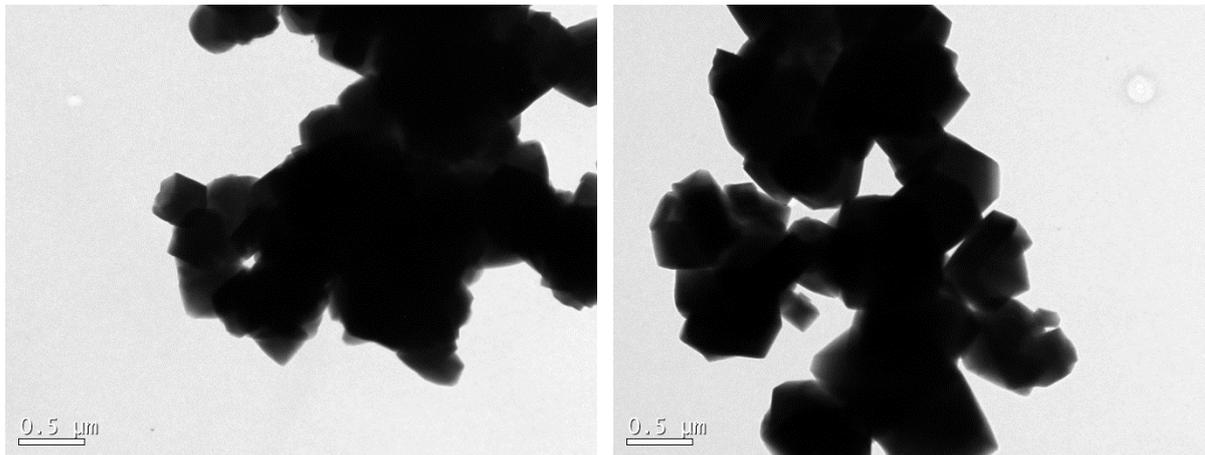
Por outro lado, pode ser conveniente trabalhar com cristais pequenos, com tamanho de partícula menor se o interesse for em aplicações que requerem elevada área superficial. Cristais de tamanho reduzido fornecem a vantagem de ter uma relação área de superfície externa relativamente alta e menor resistência a transferência de massa em aplicações como síntese de filmes contínuos, altamente orientados e com espessura submicrométrica (BRAR; FRANCE;

SMIRNIOTIS, 2001). Assim, mais uma vez é possível verificar a versatilidade das zeólitas, permitindo moldar e articular sua estrutura de acordo com a aplicação requerida.

4.1.4 Análise morfológica – MET

As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) foram realizadas nas amostras das zeólitas hierárquicas sintetizadas e na zeólita Y sem tratamento a fim de analisar o tamanho e forma dos materiais zeolíticos. A Figura 23 traz imagens da zeólita sem tratamento para fins comparativos entre sua morfologia e das amostras com agente direcionador de estrutura.

Figura 23 – Imagens de MET da zeólita Y sem tratamento.

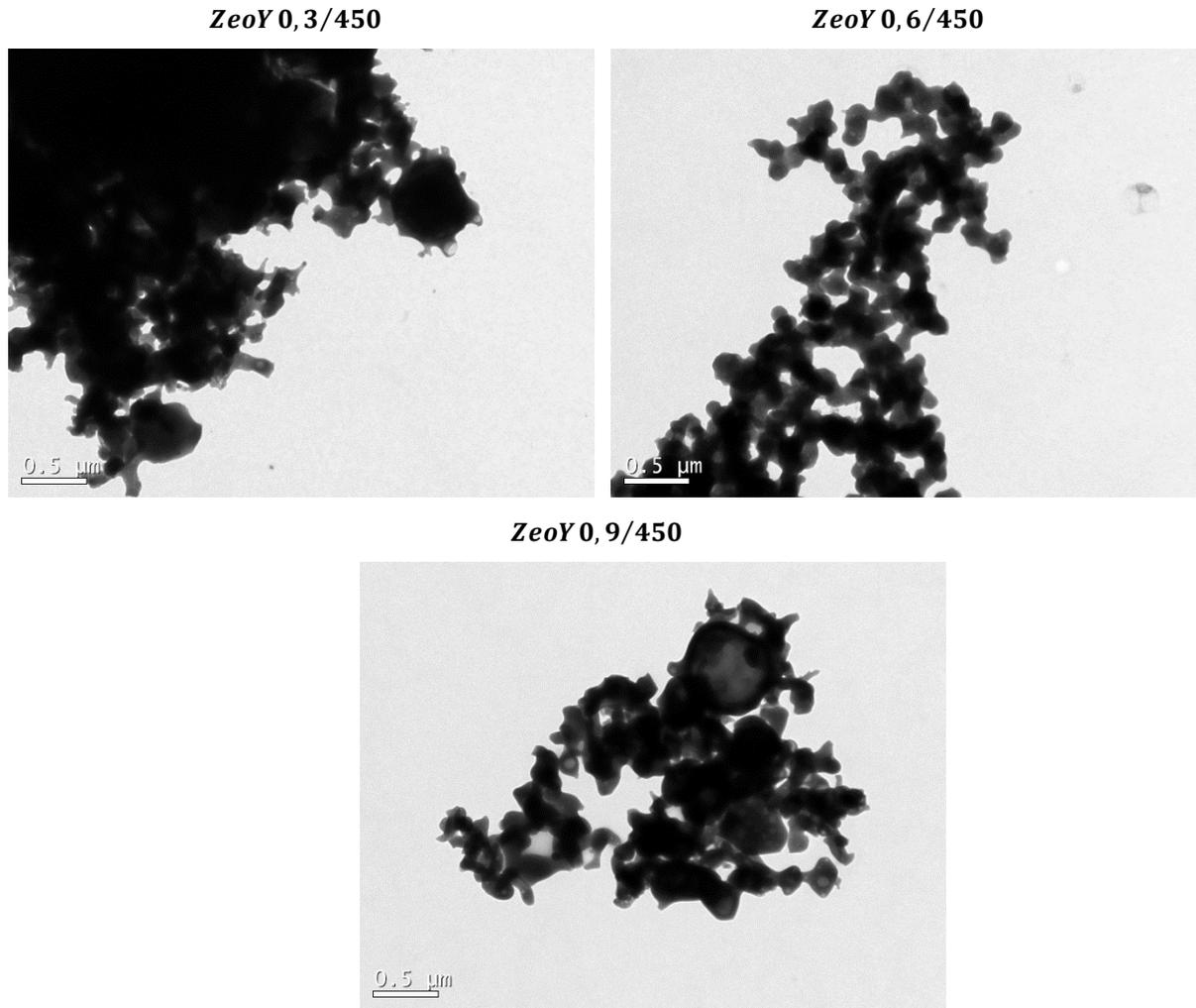


Fonte: elaborado pela autora (2021)

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se verificar a estrutura característica da zeólita Y. A partir das imagens apresentadas na Figura 21, observa-se que a zeólita Y é composta por cristais cúbicos com cantos levemente arredondados e, sobretudo, cristais octaédricos com superfície lisa.

A Figura 24 apresenta as imagens de MET das zeólitas calcinadas a 450 °C com quantidades variadas de biossurfactante.

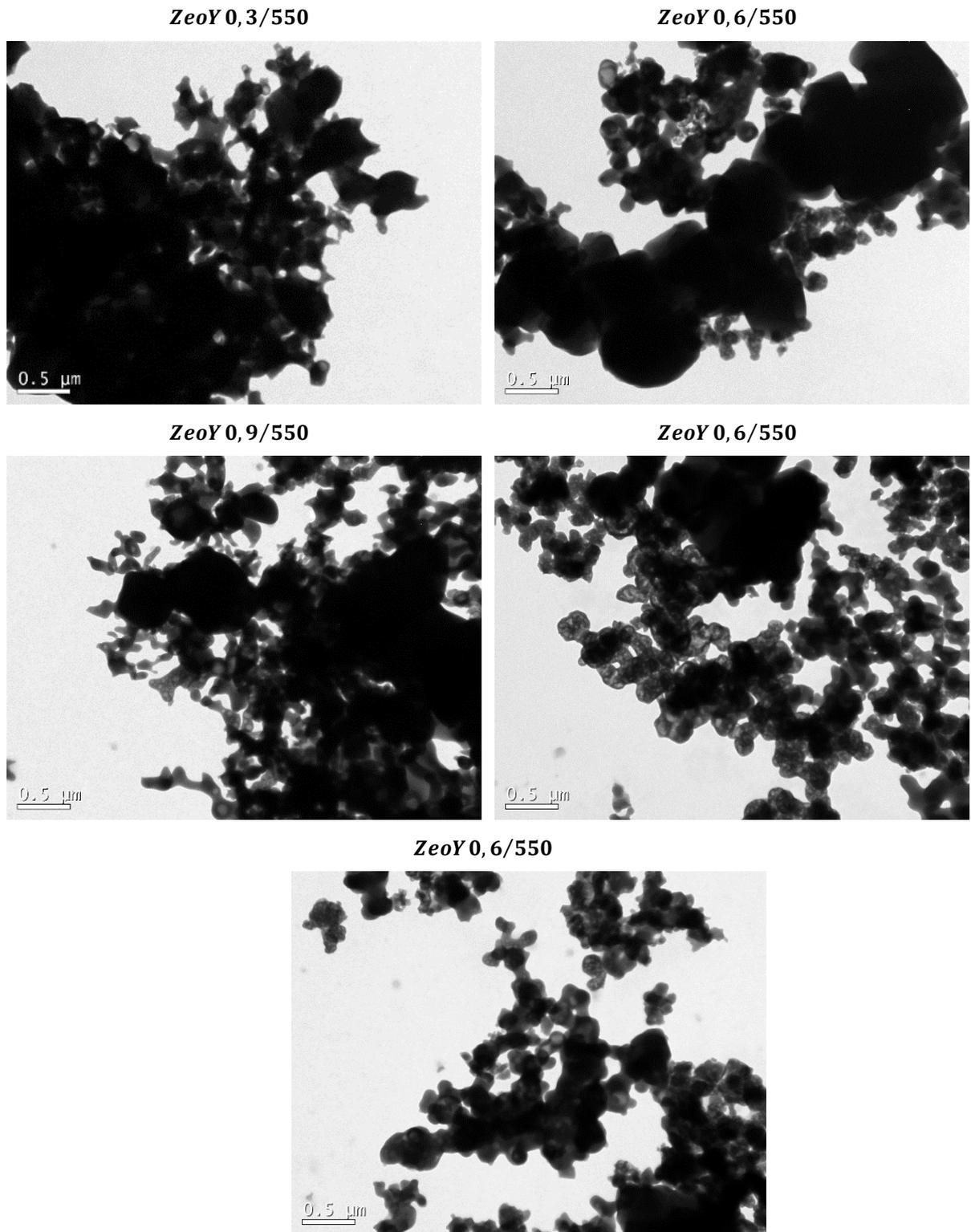
Figura 24 – Comparação das imagens de MET das zeólitas calcinadas a 450 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A Figura 25 exibe as imagens de MET das zeólitas calcinadas a 550 °C, incluindo os pontos centrais do planejamento. É possível observar o núcleo composto pela zeólita Y envolvido por outra fase presente formada por material amorfo ou que reagiu parcialmente.

Figura 25 – Comparação das imagens de MET das zeólitas calcinadas a 550 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Além disso, observa-se nas imagens apresentadas a aglomeração das partículas oriunda do crescimento simultâneo dos núcleos durante a síntese hidrotermal e partículas aglomeradas que não reagiram (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011). Na zeólita branca é possível identificar a estrutura cúbica característica com cristais maiores, enquanto que nas zeólitas tratadas observa-se partículas aglomeradas com tamanhos irregulares e dispersos.

4.1.5 Análise de área específica BET

Na Tabela 8 são apresentadas as propriedades texturais da zeólita branca sem tratamento e das zeólitas hierárquicas sintetizadas a 450 °C, conforme o planejamento experimental, com informações a respeito de sua área superficial, diâmetro de poro e volume de poro.

Tabela 8 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas.

| Ensaio | Zeólita | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diâmetro de poro (nm) | Volume de poro BJH ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|--------|---------------------|--|-----------------------------|--|
| | <i>ZeoY(branco)</i> | 754, 2740 | 2,0100 | 0,3809 |
| 1 | <i>ZeoY 0,3/450</i> | 7,4840 | 6,4422 | 0,0120 |
| 2 | <i>ZeoY 0,6/450</i> | 42,9128 | 2,2798 | 0,2446 |
| 3 | <i>ZeoY 0,9/450</i> | 9,3640 | 6,2460 | 0,0146 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

A Tabela 9 traz informações das propriedades texturais das amostras tratadas a 550 °C, incluindo os pontos centrais do planejamento, referente aos Ensaios 10 e 11.

Tabela 9 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas.

| Ensaio | Zeólita | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diâmetro de poro (nm) | Volume de poro BJH ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---------------|---------------------|---|--------------------------------------|--|
| 4 | <i>ZeoY 0,3/550</i> | 35,6347 | 2,0442 | 0,1821 |
| 5 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 16,7160 | 6,6880 | 0,0279 |
| 6 | <i>ZeoY 0,9/550</i> | 30,4306 | 2,089 | 0,1590 |
| 10 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 14,2370 | 2,2206 | 0,2286 |
| 11 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 13,8010 | 2,3475 | 0,02517 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

A Tabela 10, por sua vez, traz informações das propriedades texturais das amostras tratadas a 650 °C.

Tabela 10 – Resultados da análise de BET para as zeólitas sintetizadas.

| Ensaio | Zeólita | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diâmetro de poro (nm) | Volume de poro BJH ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---------------|---------------------|---|--------------------------------------|--|
| 7 | <i>ZeoY 0,3/650</i> | 6,8210 | 6,1905 | 0,0105 |
| 8 | <i>ZeoY 0,6/650</i> | 37,5089 | 2,3256 | 0,2181 |
| 9 | <i>ZeoY 0,9/650</i> | 8,9760 | 8,0490 | 0,0180 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Em relação às Tabelas 8, 9 e 10, observa-se que a zeólita branca, sem tratamento, apresentou elevada área superficial, valor próximo ao encontrado na literatura por Liu *et al.* (2013) que sintetizaram zeólita Y hierárquica com uso de surfactante organossilano.

Observa-se, em todas as amostras, que houve redução da área superficial com o uso do biossurfactante, também observado no trabalho de Qian *et al.* (2016). A geração de mesoporos adicionais levou ao aumento do diâmetro do poro em relação à amostra branca, acompanhado de redução da área superficial e volume de poros. De modo geral, as amostras

com maior área superficial obtiveram menor diâmetro de poro, como verificado nas zeólitas ZeoY 0,6 /450, ZeoY 0,3 /550, ZeoY 0,9/550.

O biossurfactante foi eficaz na geração da hierarquia de poros, pois em todas as amostras obteve-se diâmetro de poros superior a 2 nm. Além disso, com uma quantidade pequena de MEL-B (0,3 g) e uma temperatura de calcinação inferior a temperatura de calcinação do CTAB (550 °C) foi possível hierarquizar as zeólitas. A estratégia desenvolvida nesse trabalho é inovadora e traz vantagens, como maior economia e menor consumo energético para o processo.

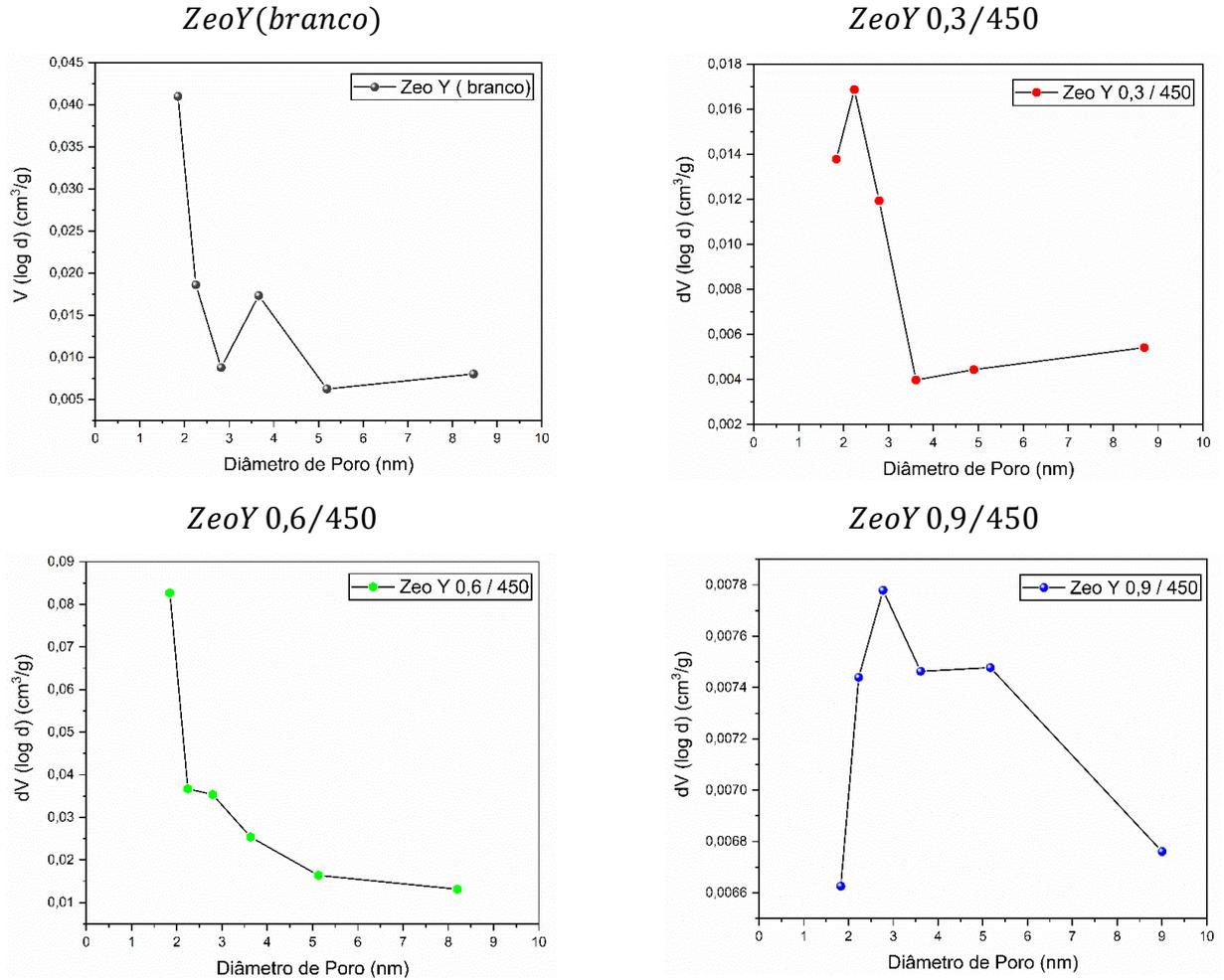
A amostra com maior temperatura de calcinação e massa de biossurfactante (ZeoY 0,9/650) apresentou aumento considerável no diâmetro de poro, cujo valor foi de 8,049 nm, em torno de quatro vezes maior em relação à zeólita branca.

Para avaliar o exposto acima e melhor compreender os dados, uma análise estatística foi realizada para mensurar o efeito da temperatura de calcinação e da massa de biossurfactante nas variáveis de resposta.

4.1.6 Distribuição do tamanho de poros (BJH)

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as zeólitas estudadas, separando-as segundo sua temperatura de calcinação. A Figura 27 apresenta os valores referentes à zeólita branca e às amostras tratadas a 450 °C.

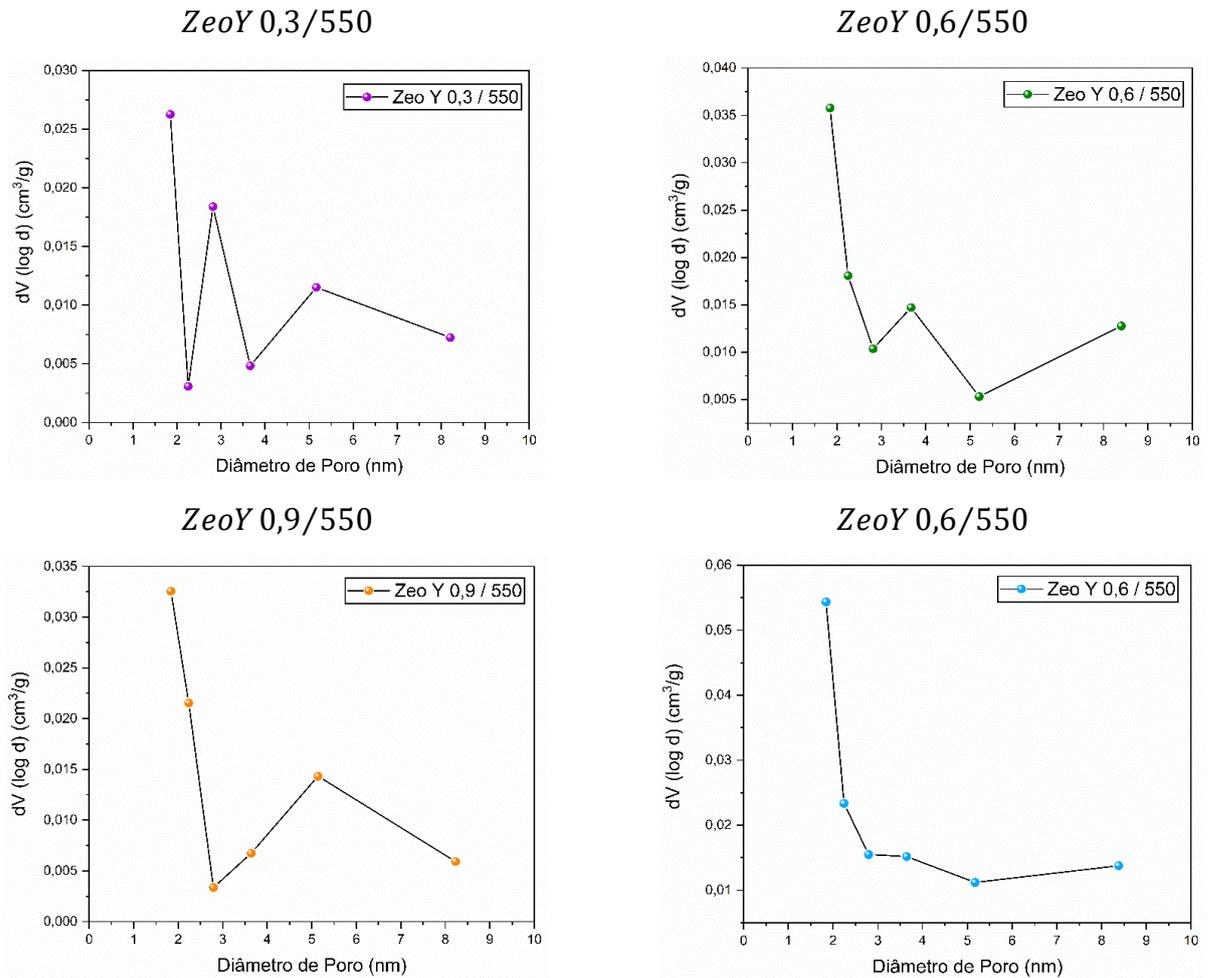
Figura 27 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 450 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A Figura 28 apresenta os valores referentes às amostras tratadas a 550 °C, incluindo os pontos centrais do planejamento.

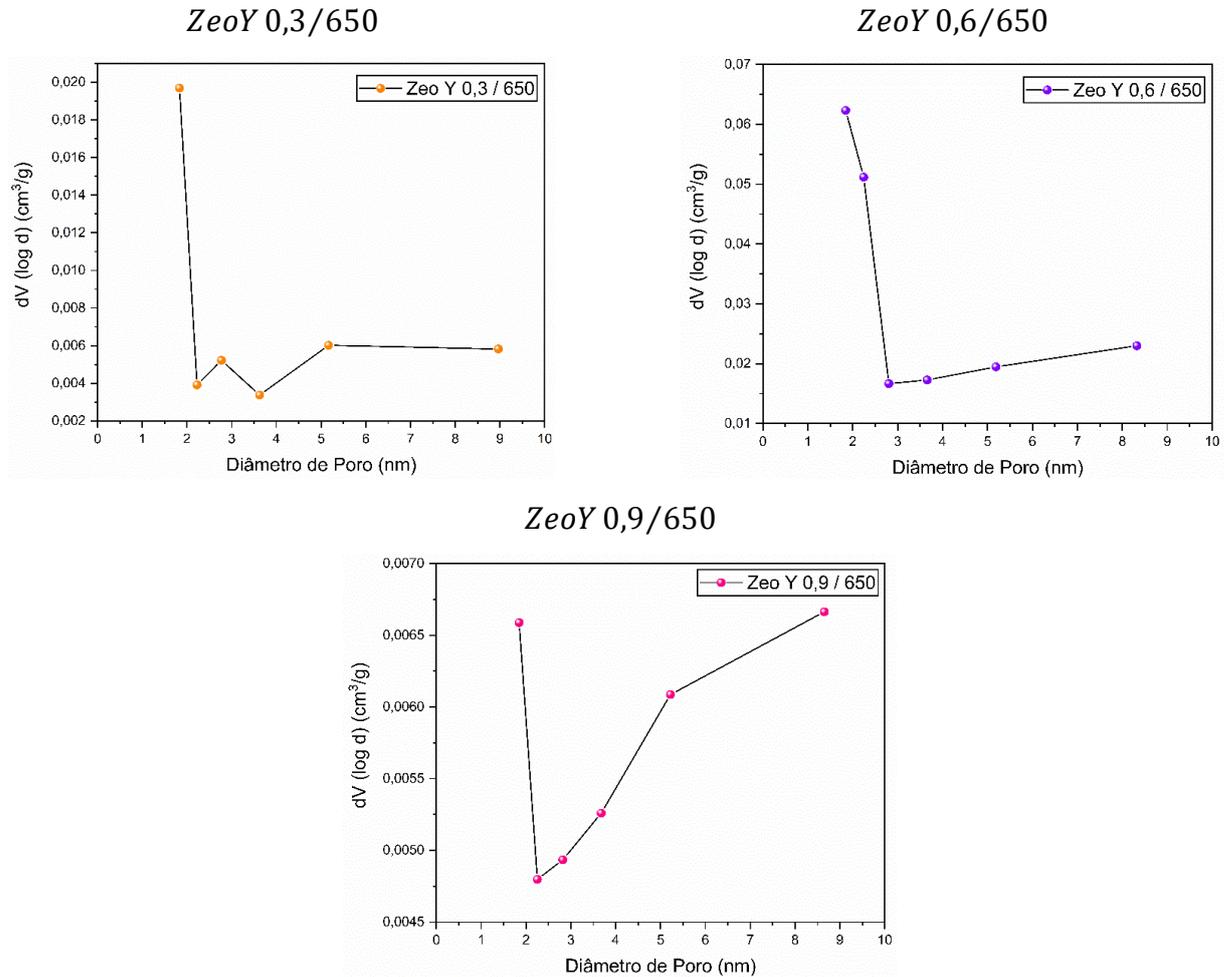
Figura 28 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 550 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A Figura 29 apresenta os valores referentes às amostras calcinadas a 650 °C.

Figura 29 – Distribuição do tamanho de poros das zeólitas calcinadas a 650 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Analisando as Figuras 27, 28 e 29 observa-se que as amostras sintetizadas obtiveram diâmetros de poros na faixa de 2 nm a 10 nm, com maior concentração nos pontos de 2 nm a 6 nm, em conformidade com estudos presentes na literatura nos quais as zeólitas do tipo faujasita foram hierarquizadas através da rota com surfactante (LIU et al., 2013). Além disso, a distribuição se mostrou similar entre as zeólitas, com uma distribuição desordenada, sem picos representativos, variando entre micro e mesoporos de diversos tamanhos no decorrer da dispersão de diâmetros.

4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO

4.2.1 Análise Estatística: Área Superficial, Diâmetro de Poro e Volume de Poro

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos das variáveis de resposta a partir do planejamento experimental.

Tabela 11 – Variáveis de resposta do planejamento experimental.

| Ensaio | Zeólita | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Diâmetro do poro (nm) | Volume do poro BJH ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|--------|---------------------|--|-----------------------------|--|
| 1 | <i>ZeoY</i> 0,3/450 | 7,4840 | 6,4422 | 0,0120 |
| 2 | <i>ZeoY</i> 0,6/450 | 42,9128 | 2,2798 | 0,2446 |
| 3 | <i>ZeoY</i> 0,9/450 | 9,3640 | 6,2460 | 0,0146 |
| 4 | <i>ZeoY</i> 0,3/550 | 35,6347 | 2,0442 | 0,1821 |
| 5 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 16,7160 | 6,6880 | 0,0279 |
| 6 | <i>ZeoY</i> 0,9/550 | 30,4306 | 2,0896 | 0,1590 |
| 7 | <i>ZeoY</i> 0,3/650 | 6,8210 | 6,1905 | 0,0105 |
| 8 | <i>ZeoY</i> 0,6/650 | 37,5089 | 2,3256 | 0,2181 |
| 9 | <i>ZeoY</i> 0,9/650 | 8,9760 | 8,049 | 0,01806 |
| 10 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 14,2370 | 2,2206 | 0,2286 |
| 11 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 13,8010 | 2,3475 | 0,02517 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

A tabela ANOVA para os modelos sem interações e com interações lineares não apresentou significância e os modelos mostraram baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,11959$). O modelo com interações linear e quadrática rendeu alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9976$), indicando significância das variáveis temperatura e massa de biossurfactante sobre a área superficial das zeólitas. A Tabela 12 apresenta a análise de variância, ANOVA, sobre a influência dos fatores na variável de resposta analisada.

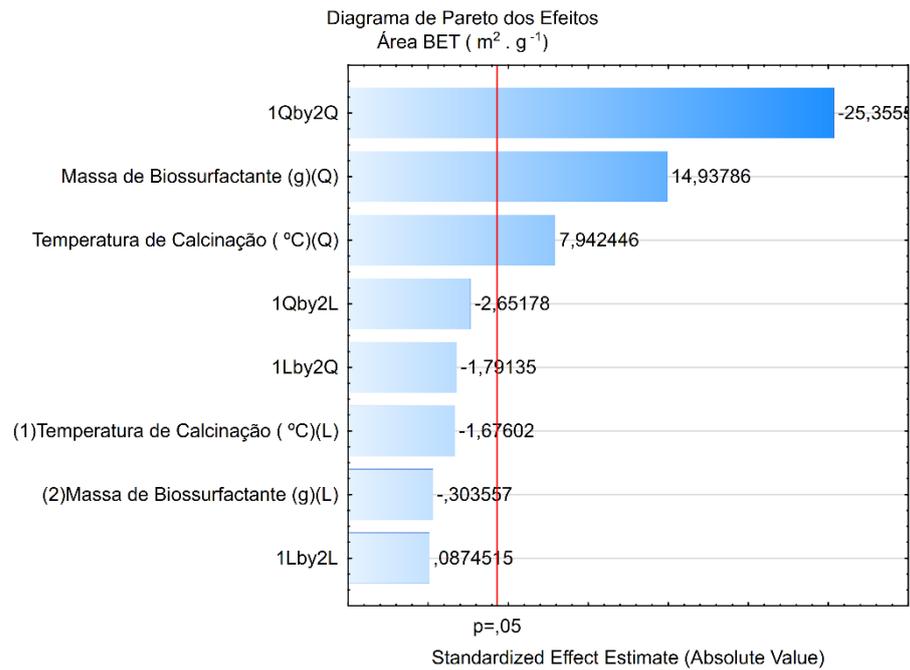
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA): modelo quadrático.

| Fator | SS | df | MS | F | p |
|---|-----------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (1) Temperatura de Calcinação (°C) (L) | 6,944 | 1 | 6,944 | 3,1799 | 0,216487 |
| (1) Temperatura de Calcinação (°C) (Q) | 157,590 | 1 | 157,590 | 72,1628 | 0,013576 |
| (2) Massa de Biossurfactante (g) (L) | 0,201 | 1 | 0,201 | 0,0920 | 0,790318 |
| (2) Massa de Biossurfactante (g) (Q) | 557,289 | 1 | 557,289 | 255,1915 | 0,003896 |
| 1L by 2L | 0,019 | 1 | 0,019 | 0,0087 | 0,934349 |
| 1L by 2Q | 7,933 | 1 | 7,933 | 3,6326 | 0,196928 |
| 1Q by 2L | 17,042 | 1 | 17,042 | 7,8039 | 0,107812 |
| 1Q by 2Q | 1574,462 | 1 | 1574,462 | 720,9708 | 0,001384 |
| Erro | 4,368 | 2 | 2,184 | | |
| Total SS | 1821,672 | 10 | | | |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

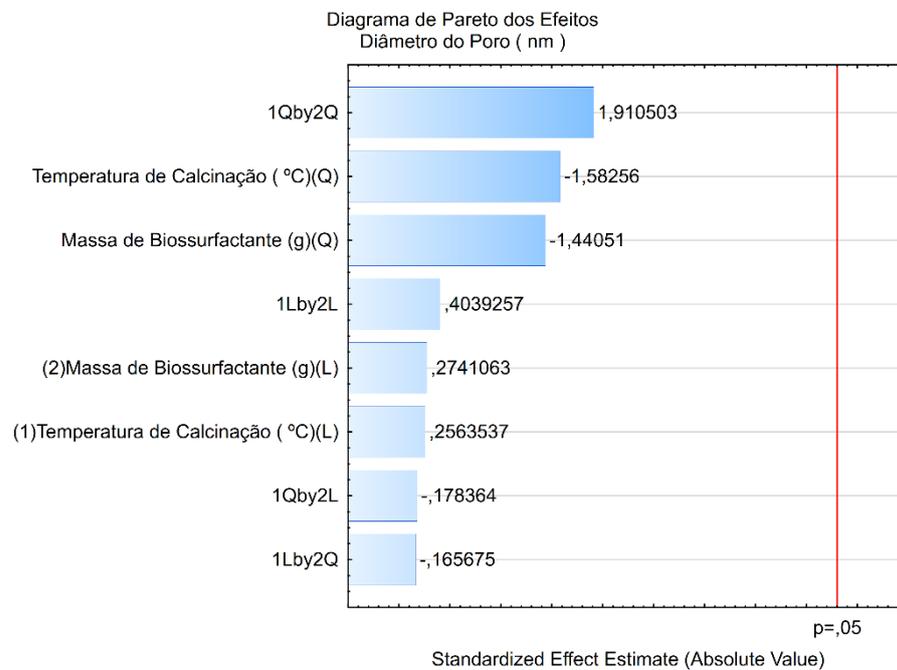
Por meio dos dados da ANOVA, é possível verificar que os valores de F são significativos (considerando $p < 0,5$). A massa de biossurfactante quadrática, a temperatura de calcinação quadrática e a interação entre essas variáveis é significativa, como se pode observar na Tabela 12 (valores em vermelho). Dessa forma, essas variáveis exercem influência na variável resposta analisada, o que é confirmado pelos valores de soma quadrática (SS). As Figuras 30, 31 e 32 apresentam o Diagrama de Pareto para as variáveis de resposta analisadas, considerando o modelo quadrático.

Figura 30 – Diagrama de Pareto dos efeitos para a área superficial.



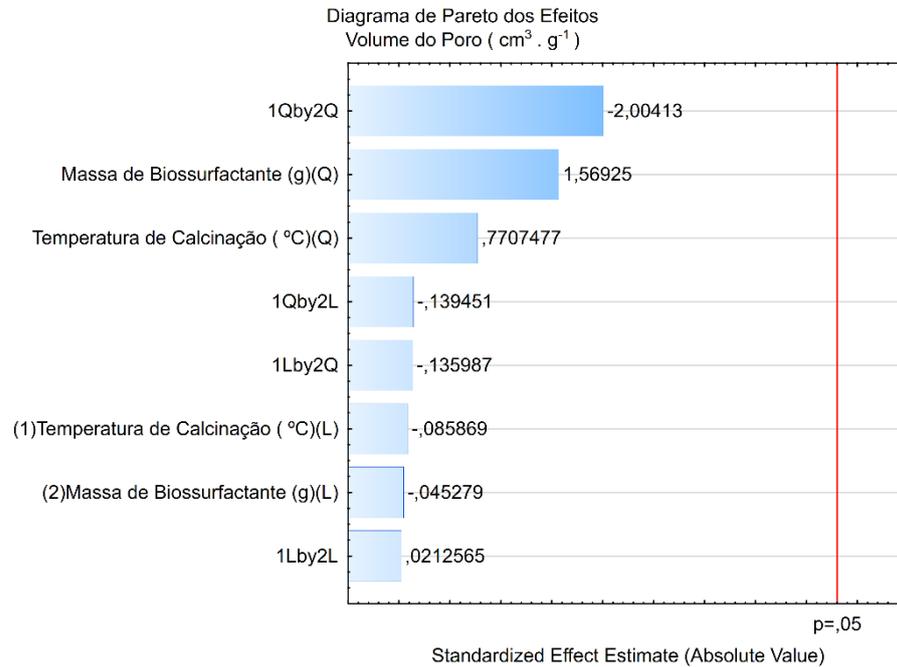
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o diâmetro do poro.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Figura 32 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o volume do poro.

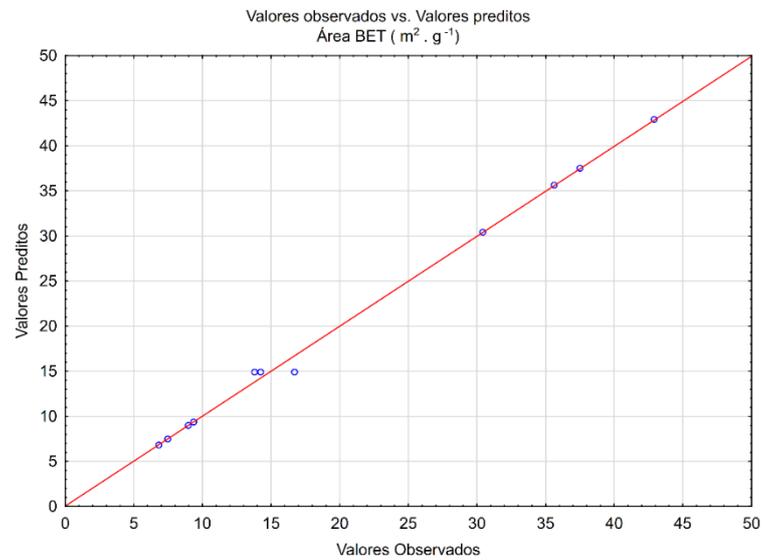


Fonte: elaborado pela autora (2021).

Observa-se claramente na Figura 30 a maior significância representada pela interação quadrática das variáveis independentes, seguida da influência quadrática da temperatura de calcinação e da massa de biossurfactante. A influência linear das mesmas possui significância irrelevante na área superficial das zeólitas.

Além disso, através da análise do diagrama de Pareto dos efeitos das Figuras 31 e 32, é possível concluir que o diâmetro de poro e o volume de poro não tiveram significância estatística. A Figura 33 apresenta o gráfico dos valores observados pelos valores preditos a fim de analisar se o modelo apresenta boa correlação com os dados experimentais.

Figura 33 – Gráfico de valores observados por valores preditos.

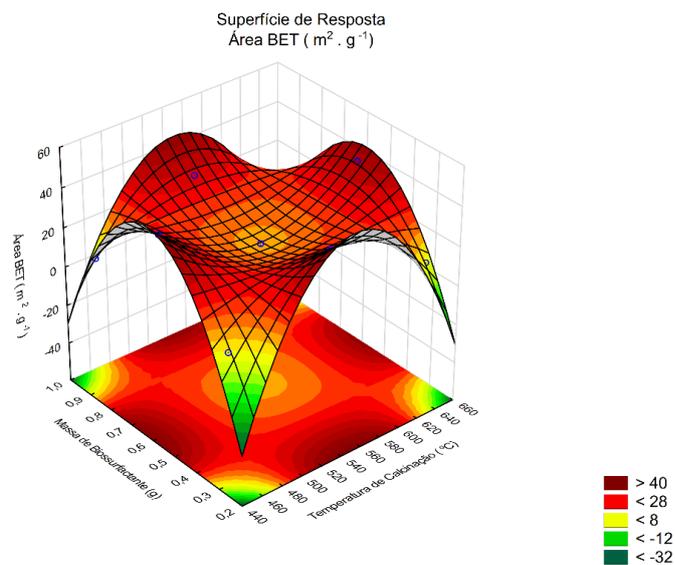


Fonte: elaborado pela autora (2021).

Através da análise do gráfico dos valores observados por valores preditos é notável que existe pouca dispersão dos pontos, apresentando boa correlação com os dados, considerando bom o ajuste pelo modelo quadrático confirmado pelo valor de $R^2 = 0,9976$.

O gráfico de superfície de resposta para a área superficial das zeólitas está representado na Figura 34.

Figura 34 – Gráfico de superfície de resposta para a área superficial.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Observa-se na Figura 34 que a área superficial é a única variável resposta que é afetada pela temperatura de calcinação e massa de biossurfactante, enquanto o diâmetro de poro e o volume de poro não tiveram significância estatística.

A Equação 2 apresenta o modelo quadrático para a área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-2}$), onde T é a temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) e M é a massa de biossurfactante (g).

$$\text{Área Superficial} = 21,5754 + 8,1928 M^2 + 15,4066 T^2 - 24,9645 M^2 T^2 \quad (2)$$

4.2.2 Análise Estatística do Grau de Cristalinidade

A Tabela 13 apresenta o grau de cristalinidade das zeólitas sintetizadas, obtido pelo cálculo da área dos picos do padrão de difração de cada amostra utilizando-se o *software* Origin.

Tabela 13 – Grau de cristalinidade das zeólitas sintetizadas.

| Amostra | Nomenclatura | Grau de Cristalinidade (%) |
|----------------|---------------------|-----------------------------------|
| 1 | <i>ZeoY</i> 0,3/450 | 20,55 |
| 2 | <i>ZeoY</i> 0,6/450 | 19,96 |
| 3 | <i>ZeoY</i> 0,9/450 | 16,63 |
| 4 | <i>ZeoY</i> 0,3/550 | 20,89 |
| 5 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 19,29 |
| 6 | <i>ZeoY</i> 0,9/550 | 16,74 |
| 7 | <i>ZeoY</i> 0,3/650 | 17,31 |
| 8 | <i>ZeoY</i> 0,6/650 | 23,34 |
| 9 | <i>ZeoY</i> 0,9/650 | 16,75 |
| 10 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 23,42 |
| 11 | <i>ZeoY</i> 0,6/550 | 23,06 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Os valores obtidos para a cristalinidade variaram de 23,42% a 16,63%, que são considerados muito baixos. Isto pode estar relacionado, possivelmente, com a cristalização incompleta da zeólita Y. Partindo-se dos dados de cristalinidade e realizando-se a análise estatística, o modelo sem interações não apresentou significância. Além disso, o modelo apresentou baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,681$). Por essa razão, esse modelo não será utilizado.

A Tabela 14 apresenta os valores de análise de variância, ANOVA, utilizando o modelo com interações lineares e quadráticas, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,7847, com o intuito de analisar quais variáveis do planejamento influenciam diretamente na cristalinidade do material.

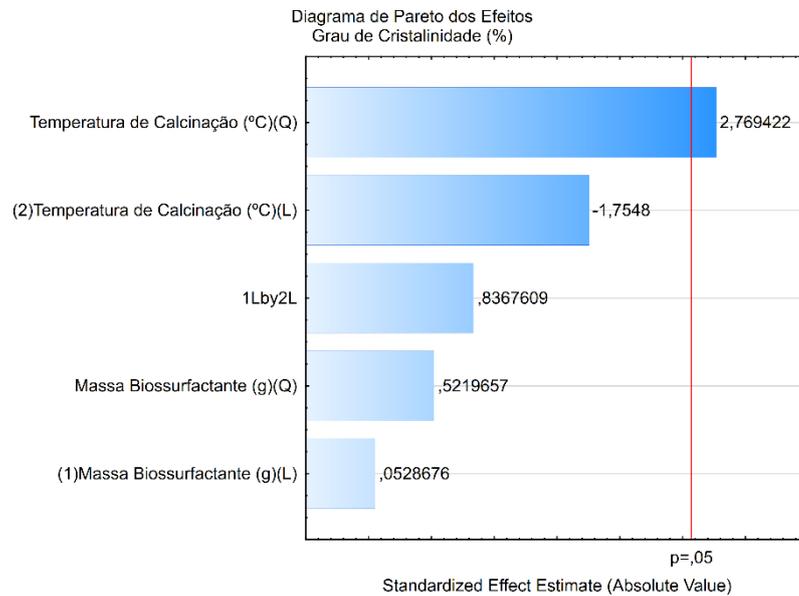
Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA): modelo com interações lineares e quadráticas.

| Fator | SS | df | MS | F | p |
|-------------------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Massa (g) L | 0,01127 | 1 | 0,01127 | 0,002942 | 0,958505 |
| Massa (g) Q | 1,09825 | 1 | 1,09825 | 0,286779 | 0,611550 |
| Temperatura (°C) L | 12,41282 | 1 | 12,41282 | 3,241291 | 0,121892 |
| Temperatura (°C) Q | 30,91678 | 1 | 30,91678 | 8,073129 | 0,029516 |
| Erro | 22,97754 | 6 | 3,82959 | | |
| Total SS | 73,21322 | 10 | | | |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Através da interpretação dos dados, observa-se que a variável significativa é a temperatura quadrática, comprovando o que era esperado na análise de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Assim, a temperatura afeta de forma significativa a cristalinidade (Figura 35), visto que o aumento dessa variável gera melhoria na cristalinidade do material.

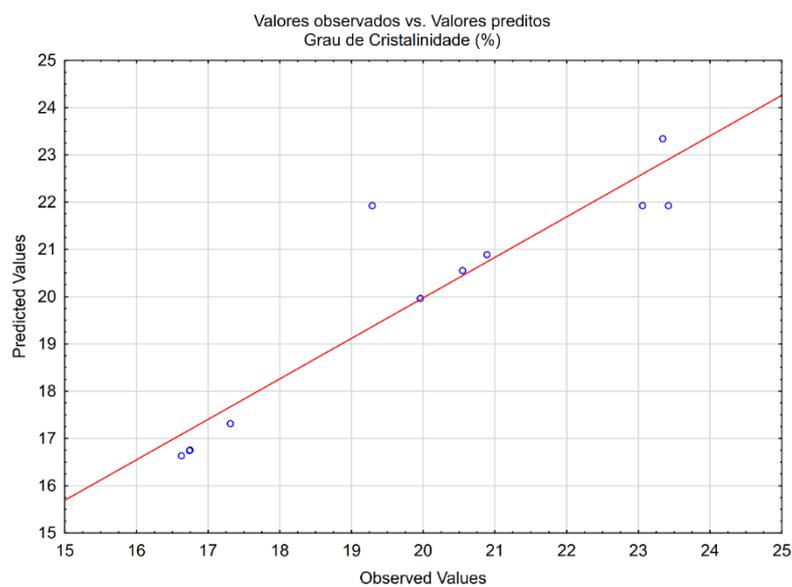
Figura 35 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o grau cristalinidade.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Através da análise do Diagrama de Pareto, observa-se claramente a significância única da temperatura quadrática, enquanto as outras variáveis não foram significativas para a variável resposta analisada, o grau de cristalinidade. O gráfico dos valores observados pelos valores preditos (Figura 36) mostra que há pequena dispersão dos pontos de análise, confirmando que o ajuste foi satisfatório.

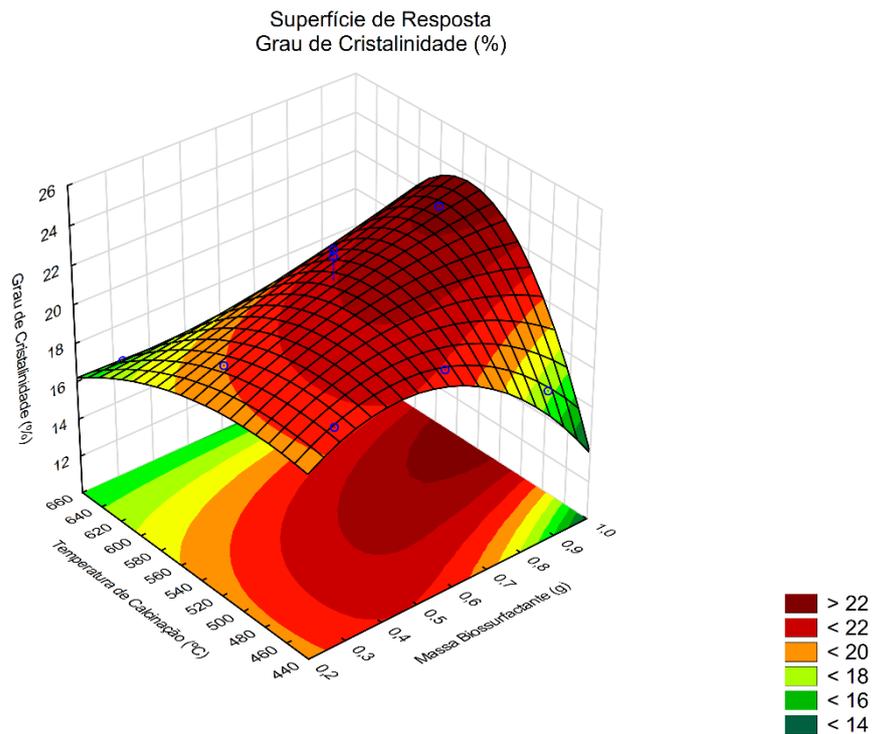
Figura 36 – Gráfico de valores observados por valores preditos.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A temperatura de calcinação teve variação substancial nos ensaios realizados (200 °C) e através da análise do gráfico de superfície de resposta (Figura 37) é possível identificar em qual região sua variação é mais significativa.

Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para o grau de cristalinidade.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Através da análise do gráfico apresentado, pode-se dizer que valores ótimos de temperatura, que se encontram na faixa de 520 °C a 540 °C, são os mais significativos e influenciam no grau de cristalinidade.

A Equação 3 representa o modelo obtido para o grau de cristalinidade (em porcentagem), onde T é a variável temperatura de calcinação (°C) e Y é o grau de cristalinidade (%).

$$Y = 19,30947 + 3,49342 T^2 \quad (3)$$

Dessa forma, analisando a equação apresentada, a temperatura afeta de forma positiva a cristalinidade. Conforme observado nas imagens de microscopia, há a presença de uma certa quantidade de material amorfo em função da cristalização incompleta da zeólita Y após a etapa de recristalização durante o processo de hierarquização. O incremento na temperatura levaria à cristalização completa das estruturas e produziria padrões mais cristalinos nas amostras sintetizadas.

Na sequência, utilizou-se o terceiro modelo, com interações lineares e quadráticas, para proceder a análise estatística. Para esse modelo, o coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 0,85704$. Porém, não apresentou nenhuma variável significativa, conforme apresentado na Tabela 15.

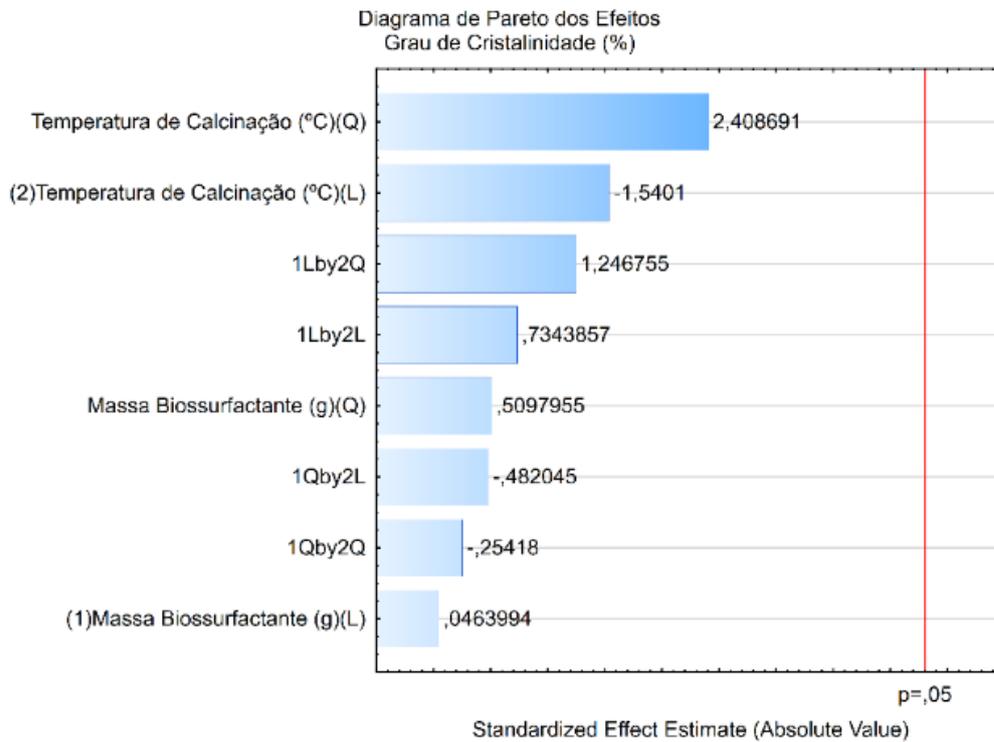
Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA): modelo quadrático.

| Fator | SS | df | MS | F | p |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| (1) Massa de Biossurfactante (g)(L) | 0,01127 | 1 | 0,01127 | 0,002153 | 0,967208 |
| Massa de Biossurfactante (g)(Q) | 1,36007 | 1 | 1,36007 | 0,259891 | 0,660881 |
| (2) Temperatura de Calcinação (°C)(L) | 12,41282 | 1 | 12,41282 | 2,371921 | 0,263430 |
| Temperatura de Calcinação (°C)(Q) | 30,36212 | 1 | 30,36212 | 5,801790 | 0,137649 |
| 1L by 2L | 2,82240 | 1 | 2,82240 | 0,539322 | 0,539144 |
| 1L by 2Q | 8,13453 | 1 | 8,13453 | 1,554399 | 0,338701 |
| 1Q by 2L | 1,21603 | 1 | 1,21603 | 0,232367 | 0,677370 |
| 1Q by 2Q | 0,33811 | 1 | 0,33811 | 0,064608 | 0,823102 |
| Erro | 10,46647 | 2 | 5,23323 | | |
| Total SS | 73,21322 | 10 | | | |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

O diagrama de Pareto (Figura 38) comprova o que foi exposto na Tabela 15, onde observa-se que não houve significância das variáveis independentes sobre a variável resposta.

Figura 38 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o grau de cristalinidade.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Dessa forma, o modelo anterior, no qual a temperatura de calcinação afeta significativamente o grau de cristalinidade, é mais coerente com os dados experimentais obtidos. Apesar do coeficiente de determinação ser inferior, os resultados apresentados pelo modelo linear possuem maior relevância para o presente estudo.

4.2.3 Análise Estatística do Deslocamento das Bandas do FTIR

A região do espectro de infravermelho que apresentou maior variação está entre as bandas em 1135 cm^{-1} a 1089 cm^{-1} . As zeólitas submetidas ao tratamento hierárquico apresentaram variações na banda na região de 1079 cm^{-1} a 1089 cm^{-1} , valores que apresentaram deslocamento em relação a zeólita branca, com banda em 1135 cm^{-1} . A Tabela 16 apresenta os valores das bandas correspondentes as zeólitas hierárquicas nessa região de maior deslocamento.

Tabela 16 – Bandas do FTIR das zeólitas sintetizada.

| Amostra | Nomenclatura | Bandas do FTIR (cm^{-1}) |
|----------------|---------------------|---|
| 1 | <i>ZeoY 0,3/450</i> | 1079 |
| 2 | <i>ZeoY 0,6/450</i> | 1089 |
| 3 | <i>ZeoY 0,9/450</i> | 1079 |
| 4 | <i>ZeoY 0,3/550</i> | 1080 |
| 5 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 1089 |
| 6 | <i>ZeoY 0,9/550</i> | 1080 |
| 7 | <i>ZeoY 0,3/650</i> | 1079 |
| 8 | <i>ZeoY 0,6/650</i> | 1084 |
| 9 | <i>ZeoY 0,9/650</i> | 1079 |
| 10 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 1089 |
| 11 | <i>ZeoY 0,6/550</i> | 1089 |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Partindo destes dados, a Tabela 17 apresenta a análise de variância para o modelo sem interações com coeficiente de determinação $R^2 = 0,95687$.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA): modelo sem interações.

| Fator | SS | df | MS | F | p |
|--------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M (L) | 4,1667 | 1 | 4,1667 | 2,5629 | 0,160513 |
| M (Q) | 7,4123 | 1 | 7,4123 | 4,5594 | 0,076650 |
| T (L) | 0,0000 | 1 | 0,0000 | 0,0000 | 1,000000 |
| T(Q) | 170,7789 | 1 | 170,7789 | 105,0475 | 0,000050 |
| Erro | 9,7544 | 6 | 1,6257 | | |
| Total SS | 226,1818 | 10 | | | |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

O modelo com interações lineares apresentou mesmo coeficiente de determinação, $R^2 = 0,95687$, cuja análise de variância encontra-se na Tabela 18

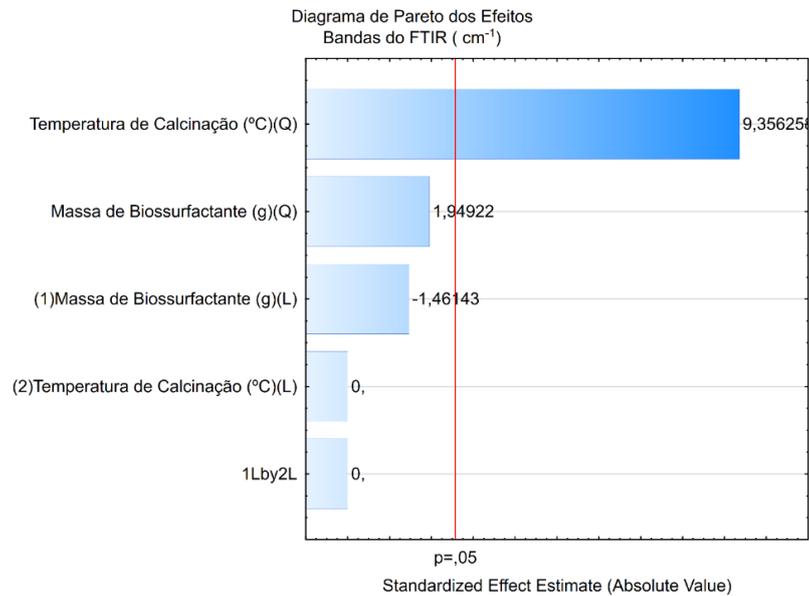
Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA): modelo com interações lineares.

| Fator | SS | df | MS | F | p |
|--------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M (L) | 4,1667 | 1 | 4,1667 | 2,13579 | 0,203741 |
| M (Q) | 7,4123 | 1 | 7,4123 | 3,79946 | 0,108779 |
| T (L) | 0,0000 | 1 | 0,0000 | 0,00000 | 1,000000 |
| T(Q) | 170,7789 | 1 | 170,7789 | 87,53957 | 0,000235 |
| 1L by 2 L | 0,0000 | 1 | 0,0000 | 0,00000 | 1,000000 |
| Erro | 9,7544 | 5 | 1,9509 | | |
| Total SS | 226,1818 | 10 | | | |

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Por meio dos dados da ANOVA, é possível concluir que, para os dois modelos, a temperatura quadrática foi a única variável que apresentou significância estatística, com valores representados em vermelho. Os dois modelos apresentaram o mesmo coeficiente de determinação e o mesmo valor de soma quadrática. Optou-se por utilizar o modelo mais simples para proceder as análises, isto é, o modelo sem interações. O modelo quadrático não apresentou significância e, portanto, não será utilizado. O diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 39, mostra os valores de efeito das variáveis.

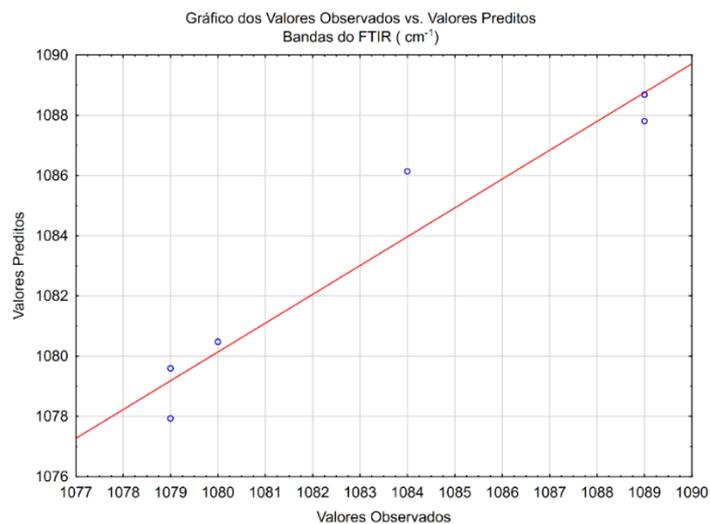
Figura 39 – Diagrama de Pareto dos efeitos para as bandas do FTIR.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Analisando o diagrama de Pareto dos efeitos, observa-se claramente que a temperatura de calcinação quadrática teve significância estatística sobre a variável resposta analisada. A Figura 40 apresenta o gráfico dos valores observados pelos valores preditos.

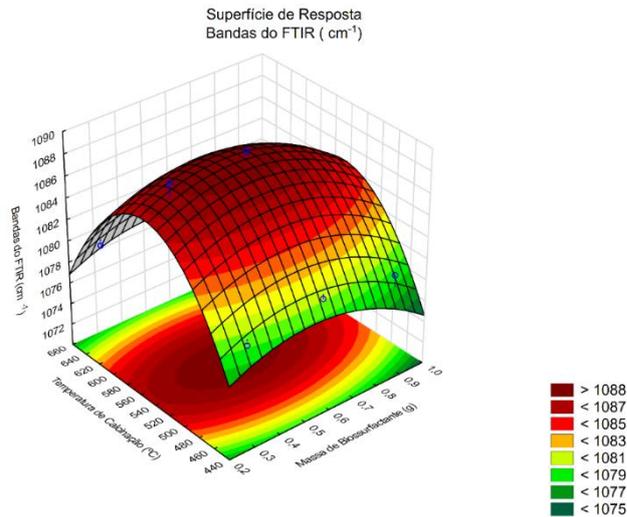
Figura 40 – Gráfico de valores observados por valores preditos.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Observa-se na Figura 40 que o ajuste foi satisfatório e que o modelo apresenta boa relação com os dados. O gráfico da superfície de resposta para o modelo sem interações está apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Gráfico de superfície de resposta para as bandas do FTIR.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se uma região ótima em torno de 520 °C a 560 °C. A Equação 4 representa o modelo sem interações, obtido para o deslocamento da banda do FTIR na região especificada, onde T é a variável temperatura (°C) e D representa o deslocamento da banda do FTIR (cm^{-1}).

$$D = 1082,07 + 8,21 T^2 \quad (4)$$

Assim, a temperatura quadrática tem influência positiva na variável resposta analisada, isto é, o aumento da temperatura exerce influência em relação ao modo vibracional das moléculas dentro do cristal. A região compreendida entre as bandas 1170 cm^{-1} a 1080 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento assimétrico correspondente à estrutura TO_4 de ligação externa (ZHAO et al., 2016). Analisando os resultados obtidos, observa-se que a temperatura quadrática também exerce influência positiva no grau de cristalinidade das zeólitas. Dessa forma, é possível correlacionar os resultados do FTIR com DRX, pois o aumento da temperatura aumenta o grau de cristalinidade das zeólitas e aumenta o número de onda. Por essa razão, a zeólita branca é mais cristalina em relação às amostras tratadas e sua banda (1135

cm⁻¹) apresenta maior número de onda em relação às zeólitas hierárquicas, cuja banda oscilou de 1079 cm⁻¹ a 1089 cm⁻¹. Como as zeólitas hierárquicas apresentaram menor cristalinidade, sua porção amorfa possivelmente pode ser material que não reagiu, que influencia a vibração das unidades características TO₄, refletindo no deslocamento do número de onda. Estudos de Osuga *et al.* (2017) observaram também a influência da temperatura no espectro de infravermelho das zeólitas sintetizadas, afetando o deslocamento das bandas.

5 CONCLUSÕES

A partir da síntese e caracterização da zeólita Y hierárquica assistida por biossurfactante, pôde-se constatar que:

- a rota hidrotermal baseada na IZA foi efetiva, uma vez que a presença da zeólita Y foi confirmada através da análise de DRX e FTIR;
- a temperatura de calcinação influencia no grau de cristalinidade, conforme corroborado pela análise estatística;
- obteve-se hierarquia de poros com quantidades pequenas de biossurfactante e menor temperatura de calcinação em comparação com surfactantes sintéticos convencionais, como o CTAB;
- a temperatura de calcinação e a massa de biossurfactante tiveram significância estatística, exercendo influência sobre a área superficial;
- o incremento no diâmetro de poro foi considerável, como observado pela análise de BET;
- as estruturas de alto agregação formadas pelos biossurfactantes fornecem inúmeras possibilidades de geometrias e tamanhos diferentes.

Dessa forma, o MEL-B foi testado de forma inédita para hierarquizar a zeólita Y, atuando de forma efetiva como agente direcionador de poro. Além das vantagens pontuadas, a rota estudada traz uma alternativa mais ecológica aos processos convencionais de hierarquização, com menor gasto energético e menor custo com agente direcionador de estrutura, além de ser um surfactante natural promissor

REFERÊNCIAS

- ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1–2, p. 191–198, 2009.
- ADZHEMYAN, L. T. et al. Analytical description of molecular mechanism of fast relaxation of spherical micelles with the extended Becker–Döring differential equation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 284, p. 725–734, 2019.
- ALEXANDRE, V. M. F. et al. Minimizing solid wastes in an activated sludge system treating oil refinery wastewater. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 53–62, 2016.
- ARUTCHELVI, J. I. et al. Mannosylerythritol lipids: A review. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 12, p. 1559–1570, 2008.
- ATABANI, S. F. et al. Natural Measles Causes Prolonged Suppression of Interleukin-12 Production. **The Journal of Infectious Diseases**, v. 184, n. 1, p. 1–9, 2001.
- BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, n. 1–2, p. 41–52, 1999.
- BONILLA, A.; BAUDOIN, 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.
- BORDOLOI, N. K.; KONWAR, B. K. Microbial surfactant-enhanced mineral oil recovery under laboratory conditions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 63, n. 1, p. 73–82, 2008.
- BORTOLATTO, L. B. et al. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 248, p. 214–221, 2017.
- BRAR, T.; FRANCE, P.; SMIRNIOTIS, P. G. Control of crystal size and distribution of zeolite A. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1133–1139, 2001.
- BURTON, A. et al. SSZ-53 and SSZ-59: Two Novel Extra-Large Pore Zeolites. p. 5737–5748, 2003.
- CHAL, R. et al. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 67–81, 2011.
- CHOI, M. et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, n. 7261, p. 246–249, 2009.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 298–312, 2003.

CUI, X. et al. Mechanism of Surfactant Micelle Formation. **Langmuir**, v. 24, n. 13, p. 10771–10775, 2008.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663–701, 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.

DAI, X. et al. Solubilization of saikosaponin a by ginsenoside Ro biosurfactant in aqueous solution: Mesoscopic simulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 384, n. 1, p. 73–80, 2012.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756–768, 1992.

DE JONG, K. P. et al. Zeolite γ crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 52, p. 10074–10078, 2010.

DESSAU, R. M.; VALYOCSIK, E. W.; GOEKE, N. H. Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal. **Zeolites**, v. 12, n. 7, p. 776–779, 1992.

DÍAZ, I. et al. A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalyst involving mixtures of neutral and cationic surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44–45, p. 295–302, 2001.

FELICZAK-GUZYK, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33–45, 2018.

FELIPE, L. D. O. Surfactantes sintéticos e biosurfactantes : vantagens e desvantagens. n. July, 2018.

FLETCHER, R. E.; LING, S.; SLATER, B. Violations of Löwenstein's rule in zeolites. **Chemical Science**, v. 8, n. 11, p. 7483–7491, 2017.

FUKUOKA, T. et al. A basidiomycetous yeast, *Pseudozyma tsukubaensis*, efficiently produces a novel glycolipid biosurfactant. The identification of a new diastereomer of mannosylerythritol lipid-B. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 3, p. 555–560, 2008.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. et al. Mesostructured zeolite γ - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 987–994, 2012.

GROEN, J. C. et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004.

HAJIMOHAMMADI, R. et al. Production of Saponin Biosurfactant from *Glycyrrhiza glabra* as an Agent for Upgrading Heavy Crude Oil. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 19, n. 6, p. 1251–1261, 2016.

HARTMANN, M.; SCHWIEGER, W.; MARTIN, S. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3313–3330, 2016.

HOLLAND, B. T. Transformation of mostly amorphous mesoscopic aluminosilicate colloids into high surface area mesoporous ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, n. 1–3, p. 291–299, 2006.

HOLM, M. S. et al. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 3–16, 2011.

HOLMBERG, B. A. et al. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 59, p. 13–28, 2003.

HOROWITZ, S.; GILBERT, J. N.; GRIFFIN, W. M. Isolation and characterization of a surfactant produced by *Bacillus licheniformis* 86. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 6, n. 4, p. 243–248, 1990.

HUANG, L. et al. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 13, p. 2817–2823, 2000.

HUO, Z. et al. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 365–369, 2013.

IMBACHI-GAMBA, C. F.; VILLA, A. L. Statistical analysis of the influence of synthesis conditions on the properties of hierarchical zeolite Y. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100442, 2021.

INAGAKI, S. et al. Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 74, n. 1–3, p. 163–170, 2004.

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 68–79, 2005.

ISA, M. H. M. et al. Recovery and purification of surfactin from fermentation broth by a two-step ultrafiltration process. **Journal of Membrane Science**, v. 296, n. 1–2, p. 51–57, 2007.

JAUREGI, P. et al. Micelle size characterization of lipopeptides produced by *B. subtilis* and their recovery by the two-step ultrafiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 104, p. 175–182, 2013.

JIA, X. et al. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 3, p. 467–484, 2019.

JIANG, N. et al. The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. December 2019, 2020.

JIN, Y. et al. Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 259–266, 2012.

KERSTENS, D. et al. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. **Advanced Materials**, v. 32, n. 44, p. 1–47, 2020.

KHALEEL, M. et al. On the rotational intergrowth of hierarchical FAU/EMT zeolites. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 36, p. 9456–9461, 2014.

KITAMOTO, D. et al. Self-assembling properties of glycolipid biosurfactants and their potential applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 14, n. 5, p. 315–328, 2009.

KORTUNOV, P. et al. The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 37, p. 13055–13059, 2005.

KRESGE, CT, LEONOWICZ, ME, ROTH, WJ, VARTULI, JC, & BECK, J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712., 1992.

LARLUS, O.; MINTOVA, S.; BEIN, T. Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1–3, p. 405–412, 2006.

LEE, E. F. T.; REES, L. V. C. Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 83, n. 5, p. 1531–1537, 1987.

LI, B. et al. Hierarchically tetramodal-porous zeolite ZSM-5 monoliths with template-free-derived intracrystalline mesopores. **Chemical Science**, v. 5, n. 4, p. 1565–1573, 2014.

LIU, B. et al. Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite γ (FAU) frameworks. **RSC Advances**, v. 3, n. 35, p. 15075–15084, 2013.

LIU, Y.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds [8]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 36, p. 8791–8792, 2000.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. [s.l: s.n.].

MAGHFIRAH, A. et al. A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite. **Materials Today Chemistry**, v. 17, 2020.

MAKAROVA, M. A.; DWYER, J. FTIR analysis of the hydroxyl region in US-Y zeolites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 24, p. 6337–6338, 1993.

MARQUES, J. P. et al. Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites. **Chemical Communications**, v. 10, n. 20, p. 2290–2291, 2004.

MÖLLER, K. et al. Hierarchical zeolite beta via nanoparticle assembly with a cationic polymer. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 19, p. 4301–4310, 2011.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689–3707, 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 SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, n. 2, p. 135–147, 2000.

MUMTAZ, F.; IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. Synthesis methods and recent advances in hierarchical zeolites : a brief review. **Journal of the Iranian Chemical Society**, n. 0123456789, 2021.

NG, E. P. et al. Capturing ultras-small EMT zeolite from template-free systems. **Science**, v. 335, n. 6064, p. 70–73, 2012.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactantes: Propriedades e aplicações. **Quimica Nova**, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002.

OGURA, M. et al. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. **Chemistry Letters**, n. 8, p. 882–883, 2000.

OSUGA, R. et al. Infrared Investigation of Dynamic Behavior of Brønsted Acid Sites on Zeolites at High Temperatures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 45, p. 25411–25420, 2017.

PAN, T.; WU, Z.; YIP, A. C. K. Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 1–18, 2019.

PANG, W. et al. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**. [s.l: s.n.].

PETKOV, N. et al. Ordered micro/mesoporous composite prepared as thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4485–4491, 2005.

QIAN, W. et al. Microporous and Mesoporous Materials Preparation of Y zeolite composites with adjustable , highly dispersed intra-crystal mesoporosity : Effect of lactic acid treatment in CTAB- assisted two-step approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 237–247, 2016.

REN, L. et al. Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 37, p. 15173–15176, 2012.

RIVIN, I. Geometric simulations: A lesson from virtual zeolites. **Nature Materials**, v. 5, n. 12, p. 931–932, 2006.

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R. et al. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 267–277, 2016.

SASAKI, Y. et al. Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 94–100, 1998.

SCHMIDT, I. et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4416–4418, 2001.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013.

SHENG, Q. et al. Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 73–78, 2013.

SINGH, P.; CAMEOTRA, S. S. Enhancement of metal bioremediation by use of microbial surfactants. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 319, n. 2, p. 291–297, 2004.

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Towards a molecular understanding of shape selectivity. **Nature**, v. 451, n. February, p. 671–678, 2008.

SMITH, J. V. Definition of a zeolite. **Zeolites**, v. 4, n. 4, p. 309–310, 1984.

SOLAIRAJ, S. et al. Measurement and Analysis of Surfactant Retention. n. 1993, 2012.

SUÁREZ, N. et al. Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. January, p. 144–150, 2019.

TAGUCHI, A.; SCHU, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis**. [s.l.: s.n.]. v. 77

TAN, Q. et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 69–79, 2007.

TANTEKIN-ERSOLMAZ, Ş. B. et al. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 175, n. 2, p. 285–288, 2000.

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

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 10, p. 2494–2513, 2005.

TRAVKINA, O. S. et al. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite y with micro-meso-macroporous structure. **RSC Advances**, v. 7, n. 52, p. 32581–32590, 2017.

TRIPATHY, D. B. et al. Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 2, p. 112–130, 2018.

VAN DONK, S. et al. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 45, n. 2, p. 297–319, 2003.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science and Technology**, v. 1, n. 6, p. 879–890, 2011.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites. **ChemSusChem**, v. 7, n. 3, p. 753–764, 2014.

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, n. 2–3, p. 503–510, 2011.

XIE, Y.; YE, R.; LIU, H. Microstructure studies on biosurfactant-rhamnolipid/n-butanol/water/n-heptane microemulsion system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 2–3, p. 189–195, 2007.

XU, D.; CHE, S. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Royal Society of Chemistry**, n. 43, p. 3612–3617, 2014.

YAN, T. S. et al. Water sorption properties, diffusion and kinetics of zeolite NaX modified by ion-exchange and salt impregnation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 139, p. 990–999, 2019.

YOLDI, M. et al. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, n. June, p. 183–191, 2019.

YUE, Y. et al. Template free synthesis of hierarchical porous zeolite Beta with natural kaolin clay as alumina source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, n. May 2019, p. 109772, 2020a.

YUE, Y. et al. Mesoscale depolymerization of natural rectorite mineral via a quasi-solid-phase approach for zeolite synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 220, p. 115635, 2020b.

ZENG, S. et al. Solventless green synthesis of sodalite zeolite using diatomite as silica source by a microwave heating technique. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 70, p. 168–171, 2016.

ZHANG, C.; LI, S.; BAO, S. A facile and green method for the synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite aggregates from rice husk. **Research on Chemical Intermediates**, n. 30, 2018.

ZHANG, H. et al. On the Low Surface Tension of Lung Surfactant. **American Chemical Society**, p. 8351–8358, 2011.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3–15, 2016.

ZHANG, W. et al. A feasible one-step synthesis of hierarchical zeolite Beta with uniform nanocrystals via CTAB. **Materials**, v. 11, n. 5, 2018.

ZHAO, J. et al. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 405–411, 2016.

ZHENG, K. et al. Cationic surfactant-directed synthesis of hollow Beta zeolite with hierarchical structure. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 107, n. July, p. 107468, 2019.

ZHU, K.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H. Mesoporous carbon prepared from carbohydrate as hard template for hierarchical zeolites. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 25, p. 3955–3960, 2007.

ZI, W. et al. An Extra-Large-Pore Pure Silica Zeolite with 16 × 8 × 8-Membered Ring Pore Channels Synthesized using an Aromatic Organic Directing Agent. **A journal of the german chemical society**, v. 59, n. zeolites, p. 3948–3951, 2019.