

**Sara Novak**

**Síntese de materiais Micro/Mesoporosos  
hierárquicos com estrutura MFI**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli**  
**Co-orientador: Dr. Thiago Faheina Chaves**

**Araraquara**  
**2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

N935s Novak, Sara  
Síntese de materiais Micro/Mesoporosos hierárquicos  
com estrutura MFI / Sara Novak. – Araraquara : [s.n.], 2018  
94 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química

Orientador: Celso Valentim Santilli

Coorientador: Thiago Faheina Chaves

1. Porosidade. 2. Zeólitas. 3. Síntese inorgânica.  
4. Catálise heterogênea. 5. Emulsões. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese de Materiais Micro/Mesoporosos Hierárquicos com Estrutura MFI"

**AUTORA: SARA NOVAK**

**ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI**

**COORIENTADOR: THIAGO FAHEINA CHAVES**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI  
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. REGINA CÉLIA GALVAO FREM  
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. WELLINGTON HENRIQUE CASSINELLI  
Departamento Campus Avaré / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Avaré

Araraquara, 23 de fevereiro de 2018

# Dados Curriculares

## Identificação

Nome: Sara Novak  
Data de nascimento: 18 de junho de 1992  
Naturalidade: Corbélia/PR  
Nacionalidade: Brasileira

## Formação acadêmica/Titulação

### 2010-2015 Graduação em Química (Bacharel)

Universidade Federal do Oeste da Bahia  
Título: O Efeito do pH na Degradação Fotocatalítica de Azul de Metileno utilizando Dióxido de Titânio  
Orientador: Dr. Poty Rodrigues de Lucena

## Atuação profissional

### 2017 – Estágio a Docência

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho  
Disciplina: Termodinâmica para bacharelado (Turma 2017.1)  
Supervisão: profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas.  
Carga horária 90h.

### 2014-2015 – Estágio Supervisionado

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP  
Título: Obtenção de Filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  em Substratos Porosos para Avaliação Fotocatalítica. Carga horária 528h.  
Supervisão: Dra. Elaine Cristina Paris

### 2013-2014 – Iniciação Científica

Universidade Federal do Oeste da Bahia  
Título: Síntese de Dióxido de Titânio Dopado com Metais de Transição para Aplicação na Degradação de Azul de Metileno  
Bolsista FAPESB com vigência de agosto/2013-agosto/2014  
Orientador: Dr. Poty Rodrigues de Lucena

### 2011-2012 – Iniciação Científica

Universidade Federal do Oeste da Bahia  
Título: Estudo Fitoquímico de Plantas do Estado da Bahia com Potencial Biológico e Biotecnológico  
Bolsista CNPq com vigência de agosto/2011-agosto/2012  
Orientadora: Dra. Luciana Lucas Machado

## Apresentação de trabalhos

1. NOVAK, S.; CHAVES, T. F. ; SANTILLI, C. V. ; MARTINS, L. . Síntese de Estruturas MFI contendo Micro-Mesoporos através da funcionalização de sementes com organossilanos. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise - 19º CBCat, 2017, Ouro Preto. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise, 2017.
2. NOVAK, S.; PARIS, E. C. . Obtaining of TiO<sub>2</sub>:Ag films on porous substrates for Rhodamine B photocatalysis. In: XIV SBPmat, 2015, Rio de Janeiro. XIV Brazil MRS Meeting, 2015.
3. NOVAK, S.; PARIS, E. C. Photocatalytic response of Rhodamina B in aqueous solution via TiO<sub>2</sub>:Ag nanoparticles. In: I Workshop em Ciência dos Materiais, 2015, São Carlos. Resumos, 2015.
4. NOVAK, S.; LUCENA, R. P ; Souza, D. R. . Titanium Dioxide photocatalysis: the effect of pH in methylene blue photodegradation. In: SBPMat, 2014, João Pessoa. Symposium S: Advanced Materials Poster Session, 2014.
5. NOVAK, S.; MACHADO, L. L. Estudo da Composição Química e Atividade Biológica do Óleo Essencial das Espécies de *Croton Agoensis Baill* e *Croton Pulegioides Mull.* Arg. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

## Participação em eventos científicos

19º Congresso Brasileiro de Catálise - 19º CBCat. Síntese de Estruturas MFI contendo Micro-Mesoporos através da funcionalização de sementes com organossilanos. Ouro Preto/MG, 2017. (Congresso).

2º Workshop em Catálise: "Fundamentos e Caracterização de Sítios Ácidos e Básicos com Aplicação em Catálise". Departamento de Engenharia Química/UFSCar, São Carlos/SP, 2016.

I Workshop em Ciência dos Materiais. Photocatalytic Response of Rhodamine B in aqueous solution via TiO<sub>2</sub>:Ag nanoparticles. Instituto de Química de São Carlos/USP, São Carlos/SP, 2015.

XXXV Escola de Verão em Química "Prof. Dr. José Tércio B Ferreira". Departamento de Química/UFSCar, 2015.

XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais - SBPMat. Titanium Dioxide photocatalysis: the effect of pH in methylene blue photodegradation. João Pessoa/PB, 2014. (Congresso).

XXXIV Escola de Verão em Química "Prof. Dr. José Tércio B Ferreira". Departamento de Química/UFSCar, São Carlos, 2014.

IV Semana de Química. Departamento de Química do Campus Catalão (CAC)/UFG, Catalão/GO, 2012.

I Seminário de Iniciação Científica do ICADS – Estudo da composição química e atividade biológica do óleo Essencial das Espécies de *Croton Agoensis Baill* e *Croton Pulegioides Mull. Arg.* Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável/UFBA, Barreiras/BA, 2012.

XXXII Escola de Verão em Química Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira. Departamento de Química/UFSCar, São Carlos/SP, 2012.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ. Florianópolis/SC, 2011. (Congresso).

*Dedico este trabalho aos meus pais, Roselei e Vilson,  
pelo amor e apoio incondicional em todas as horas.  
Aos meus avós, Regina e José, Tecla e Vergílio (in memoriam),  
pela força e exemplo de vida.  
À Deus, luz dos meus caminhos.*

## **Agradecimentos**

Ao professor Celso V. Santilli pela oportunidade, orientação, paciência e conhecimentos transmitidos.

Ao meu namorado Fábio Plotegher por todo o amor, apoio e companheirismo dedicados em todos os momentos.

Aos pesquisadores Marinalva A. Rosa e Thiago F. Chaves, pelos ensinamentos e amizade que fizeram a diferença ao longo dessa jornada.

Aos colegas do Grupo de Físico-Química de Materiais (GFqm), Andressa, Paula, Mayté, Rosembergue, Rodolfo, Yanisleidys, Danúbia, Marina, Samarah, Fábio, Luiz Gustavo, Rodrigo, Douglas e Mayara pelas alegrias, tristezas e experiências diárias compartilhadas.

Aos colegas do Grupo de Catálise (GPCat), Mariana, Letícia, Gabriel, Thiago Abreu, Luiz Henrique, Zilda e ao prof. Leandro Martins pelos momentos de descontração, de apoio e pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores Peter Hammer, Sandra Pulcinelli, Hebe de las Mercedes Villullas e Maria Aparecida Zaghete Bertochi pelas experiências transmitidas.

Aos funcionários do Instituto de Química, da biblioteca e da seção de pós-graduação pela receptividade, paciência e dedicação.

Aos meus amigos e família que fisicamente longes sempre buscaram permanecer presentes na minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,  
a eletricidade e a energia atômica: a vontade.”

(Albert Einstein)

## Resumo

Este trabalho descreve o estudo de uma nova metodologia de síntese para obtenção de zeólitas MFI contendo uma estrutura hierárquica de poros. A porosidade hierárquica é uma propriedade que aumenta a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos dos cristais zeolíticos, sendo importante na melhora do desempenho desses materiais em diversas aplicações como adsorção, catálise e troca iônica. São vários os métodos que abordam a utilização de organossilanos como geradores de porosidade hierárquica mas poucos são os estudos que abordam esses compostos sendo empregados em sistemas de síntese bifásicos, por exemplo, em sistemas microemulsionados. Neste trabalho, a metodologia de síntese consistiu primeiramente na funcionalização de núcleos zeolíticos com três diferentes organossilanos em uma etapa de pré-cristalização a 40°C: octiltrietoxissilano (C8), dodeciltrietoxissilano (C12) e hexadeciltrimetoxissilano (16). A análise estrutural dos materiais foi feita por meio das técnicas de difração de raios X, RMN no estado sólido, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho, enquanto as propriedades texturais foram avaliadas por fisissorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio. O organossilano C8 apresentou os resultados mais promissores levando a obtenção de zeólitas MFI contendo poros hierárquicos ( $V_{\text{micro}} \sim 0,130 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{meso}} \sim 0,211 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) e elevadas área externa específica ( $S_{\text{ext}} \sim 273 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e hidrofobicidade ( $\theta \sim 140^\circ$ ). Este organossilano foi então utilizado no estudo da adição de uma fase óleo (dodecano) após a funcionalização e teve como objetivo a formação de uma microemulsão durante a cristalização hidrotermal a 150°C sendo as regiões da fase óleo estabilizadas pela organização dos núcleos funcionalizados. Nesta etapa, foram avaliadas três diferentes proporções molares do óleo que permitiram demonstrar a formação de um sistema de síntese semelhante a uma microemulsão. Este sistema levou a obtenção de zeólitas MFI hierárquicas com um diâmetro de macroporo aumentado ( $d \sim 0,5 \mu\text{m}$ ) em relação ao material somente funcionalizado ( $d \sim 0,3 \mu\text{m}$ ). Além disso, foi possível compreender o processo de formação da porosidade nos materiais e como controlá-la de acordo com a aplicação desejada.

**Palavras-chave:** zeólita MFI, zeólita funcionalizada, porosidade hierárquica, materiais micro-meso-macroporos, microemulsão.

## Abstract

This work describes a new approach to the synthesis to obtain MFI zeolites with hierarchical porosity. Hierarchical porosity is a property that improves the accessibility of reactants to active sites in the zeolite crystals, which is important in different technical applications like as adsorptive or catalytic processes. There are many methods using organosilane to create the hierarchical porosity but are few studies that explores this compounds in two-phase systems like a micro-emulsion systems. In this work, the methodology first consisted of zeolite nucleus functionalization with three organosilanes in a temperature at 40 °C: octyltriethoxysilane (C8), dodecyltriethoxysilane (C12) and hexadecyltrimethoxysilane (C16). The structural analysis of the materials was done by the using of X-ray diffraction, solid state NMR, thermogravimetry and infrared spectroscopy, while the textural properties were evaluated by nitrogen physisorption and mercury porosimetry. The octyltriethoxysilane demonstrated the best results to obtainment of MFI zeolites containing hierarchical pores ( $V_{\text{micro}} \sim 0,130 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{meso}} \sim 0,211 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), large surface area ( $S_{\text{ext}} \sim 273 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and hydrophobic profile ( $\theta \sim 140^\circ$ ). This organosilane was used in the study of addition of an oil phase (dodecane) after the nucleus functionalization. The oil phase was stabilized by functionalized and hydrophobic zeolite nucleus around the oil phase during the hydrothermal crystallization process at 150° C. In this stage, the investigation of three different oil molar proportions demonstrated the formation of a synthesis system like a micro-emulsion. This system promoted the increase of macropores diameter ( $d \sim 0,5 \mu\text{m}$ ) when compared with only functionalization zeolite ( $d \sim 0,3 \mu\text{m}$ ). In addition, it was possible to understand the process of porosity formation in the materials and how to control this property for desired application.

**Keywords:** MFI zeolite, functionalized zeolite, hierarchical porosity, micro-meso-macropores materials.

## Lista de Ilustrações

<b>Figura 1.</b> Hipótese para interação entre núcleos zeolíticos funcionalizados com organossilanos e uma fase óleo (dodecano). (Fonte: próprio autor). ....	19
<b>Figura 2.</b> Unidades Secundárias encontradas em zeólitas. (Fonte: referência 1). ....	21
<b>Figura 3.</b> Zeólitas correlacionados a cavidades- $\beta$ comuns: (a) estrutura da faujasita natural ou das zeólitas X e Y sintéticos, (b) estrutura da zeólita A, sintética e (c) estrutura da sodalita. (Fonte: referência 2). ....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema ilustrativo de cátions $M^+$ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al. (Fonte: referência 21). ....	23
<b>Figura 5.</b> Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. (Fonte: referência 25). ....	23
<b>Figura 6.</b> Princípio básico de uma peneira molecular. (Fonte: referência 1). ....	24
<b>Figura 7.</b> Formação da estrutura zeolítica MFI em (a) unidades Pentasil, (b) representação do sistema de poros, (c) visualização ao longo do plano (010) e (d) crescimentos dos cristais em prismas hexagonais. (Fonte: adaptado referência 29). ....	26
<b>Figura 8.</b> Esquema do mecanismo de cristalização de Sílica-Tetrapropilamônio-MFI. (Fonte: adaptado referência 36). ....	28
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática do processo de síntese do zeólita mostrando a evolução das taxas de nucleação e crescimento, bem como a supersaturação, em função do tempo. (Fonte: referência 23). ....	30
<b>Figura 10.</b> Exemplo de sistemas hierárquicos encontrados na natureza: (a) relâmpago, (b) raízes de uma árvore, (c) folha de uma árvore, (d) pulmão de um cachorro e (e) neurônio. (Fonte: adaptado referência 4). ....	32
<b>Figura 11.</b> Materiais zeolíticos com propriedades de difusão melhoradas pela presença u de poros hierárquicos. (Fonte: referência 44). ....	33
<b>Figura 12.</b> Funcionalização da superfície de zeólitas com organossilanos de (a) precursor zeolítico silanizado com um polímero (b) precursor zeolítico com um surfactante catiônico anfifílico na presença de um copolímero em bloco para contribuir com o aumento no tamanho de poro, (c) silanização de sementes pré-formadas com um organossilano e um álcool para contribuir com o aumento do tamanho de poros. (Fonte: referência 9). ....	36
<b>Figura 13.</b> Rota proposta para síntese de zeólitas com poros	

hierarquicamente estruturados pela funcionalização da superfície de sementes. (Fonte: referência 11). .....	37
<b>Figura 14.</b> Estrutura química dos organossilanos investigados neste trabalho. (Fonte: próprio autor).....	40
<b>Figura 15.</b> Fluxograma do procedimento experimental de síntese das zeólitas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.....	41
<b>Figura 16.</b> Fluxograma do procedimento experimental para as sínteses de zeólita com adição de uma fase óleo. ....	43
<b>Figura 17.</b> Representação das tensões interfaciais e ângulo de contato. (Fonte: adaptado referência 48).....	45
<b>Figura 18.</b> Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas). ....	50
<b>Figura 19.</b> Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas).....	50
<b>Figura 20.</b> Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS das zeólitas sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas). ....	52
<b>Figura 21.</b> Espécies siloxano $\text{Q}^n$ e organosiloxano $\text{T}^m$ . (Fonte: próprio autor).....	53
<b>Figura 22.</b> Imagens da água gotejada nas zeólita sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas): (a) MFI, (b) C16-5, (c) C12-5, (d) C8-5, (e) C8-10 e (f) C8-15. ....	54
<b>Figura 23.</b> Curvas de TG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas). ....	55
<b>Figura 24.</b> Curvas de DTG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas). ....	56
<b>Figura 25.</b> Micrografias de MEV-FEG das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas): (a) MFI, (b) C16-5, (c) C12-5, (d) C8-5, (e) C8-10 e (f) C8-15.....	58
<b>Figura 26.</b> Histogramas de tamanhos de partículas para as zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. ....	59
<b>Figura 27.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos de organossilanos (amostras calcinadas). ....	60

<b>Figura 28.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes quantidades do organossilano C8 (amostras calcinadas). .....	61
<b>Figura 29.</b> Distribuição BJH de diâmetro de poros das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos. ....	63
<b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8 (amostras tal como sintetizadas). ....	64
<b>Figura 31.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8 (amostras tal como sintetizadas). ....	65
<b>Figura 32.</b> Espécies de carbono referentes aos sinais em RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS das moléculas do organossilano C8 e íon TPA+. (Fonte: próprio autor). ....	65
<b>Figura 33.</b> Espectros de RMN $^{27}\text{Al}$ -MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações de C8:(a) amostras tal como sintetizadas, (b) amostras calcinadas. ....	67
<b>Figura 34.</b> Difrátogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas). ....	71
<b>Figura 35.</b> Difrátogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas). ....	71
<b>Figura 36.</b> Espectros de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas). ....	72
<b>Figura 37.</b> Imagem das gotas de água sobre as zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas): (a) D15, (b) D30 e (c) D60. ....	72
<b>Figura 38.</b> Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas). ....	74
<b>Figura 39.</b> Curvas de termogravimetria das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas): (a) TG e (b) DTG. ....	74
<b>Figura 40.</b> Micrografias de MEV-FEG dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas): (a)-(b) D15, (c)-(d) D30 e (e)-(g) D60. ....	75
<b>Figura 41.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas	

sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas).....	76
<b>Figura 42.</b> Distribuição BJH de diâmetro de mesoporos das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.....	77
<b>Figura 43.</b> Volume de poros em função do diâmetro das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras sintetizadas).....	79
<b>Figura 44.</b> Distribuição diferencial de tamanho de poros dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.....	79
<b>Figura 46.</b> Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. (fonte: próprio autor). ....	94
<b>Figura 47.</b> Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8.(fonte: próprio autor).....	94

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Conjunto de amostras sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.....	42
<b>Tabela 2.</b> Conjunto de amostras sintetizadas com adição de dodecano. ....	42
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros da cela unitária dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.....	51
<b>Tabela 4.</b> Área Relativa (%) das bandas referentes as espécies de siloxano e organosiloxano das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.....	53
<b>Tabela 5.</b> Ângulo de Contato dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).....	54
<b>Tabela 6.</b> Variação de massa dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. ....	57
<b>Tabela 7.</b> Propriedades texturais e diâmetro médio de partícula das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas). ....	62
<b>Tabela 8.</b> Razão Si/Al nas zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8. ....	66
<b>Tabela 9.</b> Áreas relativas das espécies de Al presentes nos espectros de <sup>27</sup> Al-MAS. ....	67
<b>Tabela 10.</b> Ângulo de contato das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8. ....	73
<b>Tabela 11.</b> Variação de massa das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8. ....	74
<b>Tabela 12.</b> Propriedades texturais e diâmetro médio de partícula das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8.....	78
<b>Tabela 13.</b> Propriedades texturais obtidas por porosimetria de mercúrio das zeólita sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8.....	80

# Sumário

<b>Motivação</b> .....	<b>18</b>
<b>Capítulo 1 - Conceitos Básicos e Revisão da Literatura</b> .....	<b>20</b>
1.1. Zeólitas .....	21
1.1.1. A estrutura MFI .....	25
1.1.2. Obtenção das zeólitas.....	26
1.2. Porosidade hierárquica .....	31
1.2.1. Metodologias aplicadas na obtenção de porosidade hierárquica .....	33
<b>Objetivos</b> .....	<b>38</b>
<b>Capítulo 2 - Procedimentos Experimentais e Métodos</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1. Parte Experimental</b> .....	<b>40</b>
2.1.1. Síntese da zeólita MFI com diferentes organossilanos.....	40
2.1.2. Síntese com adição de uma fase óleo .....	42
<b>2.2. Caracterizações</b> .....	<b>43</b>
2.2.1. Difratomia de Raios X .....	43
2.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.2.3. Molhabilidade .....	44
2.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>29</sup> Si, <sup>27</sup> Al e <sup>13</sup> C .....	45
2.2.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	45
2.2.6. Espectroscopia de Emissão Atômica .....	45
2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG) .....	46
2.2.8. Fisissorção de Nitrogênio.....	46
2.2.9. Porosimetria de Mercúrio .....	47
<b>Capítulo 3 - Efeitos do tipo e da quantidade de organossilano</b> .....	<b>48</b>
3.1. Introdução.....	49
3.2. Resultados e Discussão.....	49
3.2.1. Caracterização estrutural, morfológica e molhabilidade .....	49
3.2.2. Propriedades texturais .....	60
3.2.3. Características estruturais complementares das zeólitas C8 .....	64
3.3. Conclusões parciais .....	67
<b>Capítulo 4 - Estudo da adição de dodecano como molde p/ geração de macroporos</b> 69	
4.1. Introdução.....	70
4.2. Resultados e Discussão.....	70
4.2.1. Caracterização estrutural, morfológica e molhabilidade .....	70
4.2.2. Propriedades texturais .....	76
4.3. Conclusões parciais .....	80

<b>Capítulo 5 - Conclusões .....</b>	<b>81</b>
5.1. Conclusões gerais .....	82
<b>Perspectivas Futuras.....</b>	<b>83</b>
<b>Referências .....</b>	<b>84</b>
<b>Apêndice A – Dados de refinamento de Rietveld utilizados neste trabalho.....</b>	<b>89</b>
<b>Apêndice B - Diagramas t dos materiais estudados .....</b>	<b>94</b>

## Motivação

Zeólitas são materiais compostos por alumínio, silício e oxigênio com características peculiares não encontradas nos demais aluminossilicatos, que são: (i) alta porosidade, baixa densidade e distribuição de tamanho de poros muito bem definida; (ii) o arranjo cristalino de seus átomos que permite a criação de sítios ativos cuja natureza e concentração podem ser controlados de acordo com a aplicação desejada<sup>1,2</sup>.

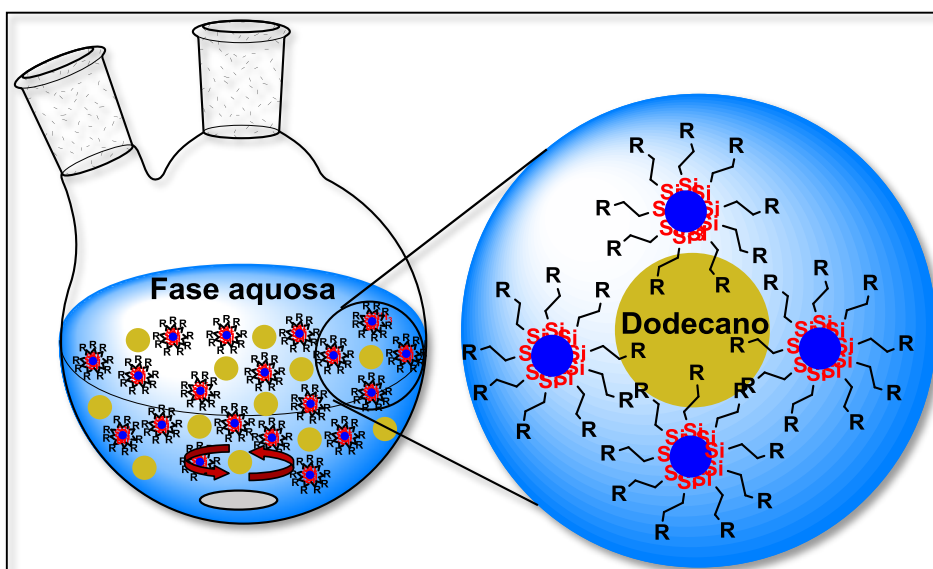
Embora existam estruturas naturais, as zeólitas sintéticas apresentam algumas importantes vantagens como a ausência de impurezas e propriedades físico-químicas que podem ser ajustadas por meio dos parâmetros do processo de síntese como temperatura, pressão, pH, concentração, tempo, fontes de alumínio e silício, entre outros<sup>1</sup>.

O tamanho dos poros ( $d$ ) nas zeólitas varia de aproximadamente 0,3 nm a 1,0 nm e são classificados como microporos ( $d < 2$  nm)<sup>3</sup>. Devido ao diâmetro dos microporos, esses materiais são capazes de adsorver moléculas com tamanhos compatíveis com o diâmetro e excluir aquelas que não conseguem acessá-los. Em aplicações como catálise heterogênea, adsorção de poluentes e trocadores iônicos, o diâmetro dos microporos limita a velocidade de difusão de moléculas volumosas para o interior do sólido onde está localizada a maior parte dos sítios ativos e o potencial das zeólitas acaba sendo subutilizado<sup>1</sup>. Uma alternativa para este problema é a criação de poros adicionais interconectando os microporos presentes nas zeólitas, ou seja, a geração de uma estrutura hierárquica dos poros<sup>4</sup>.

Algumas metodologias de síntese de zeólitas relatadas na literatura buscam utilizar sistemas reacionais bifásicos na forma de microemulsões contendo surfactantes que se organizam em micelas e atuam como moldes na geração da porosidade hierárquica<sup>5-8</sup>. No entanto, surfactantes comuns apresentam baixa afinidade pela fase zeolítica e são pouco estáveis nas condições elevadas de temperatura e pressão necessárias no processo de cristalização levando a segregação das fases e a obtenção de zeólitas não meso ou macroporosas<sup>5-8</sup>. Nesse contexto, a utilização de organossilanos compostos por uma cadeia orgânica ligada a um grupo metoxisilil ou etoxisilil hidrolisável que apresenta afinidade química pela fase zeolítica e tem levado a resultados promissores<sup>9</sup>.

Nossa motivação neste trabalho consiste em avaliar a viabilidade do emprego

de organossilanos como moldes para obtenção de zeólitas MFI hierarquicamente porosas. Para isso propomos uma metodologia de síntese baseada nos trabalhos de Serrano et al.,<sup>10,11</sup> com as seguintes modificações: **(1)** utilização de diferentes organossilanos e **(2)** adição de dodecano (fase óleo) com a finalidade de formar uma microemulsão, tal como representado na Figura 1.



**Figura 1.** Hipótese para interação entre núcleos zeolíticos funcionalizados com organossilanos e uma fase óleo (dodecano). (Fonte: próprio autor).

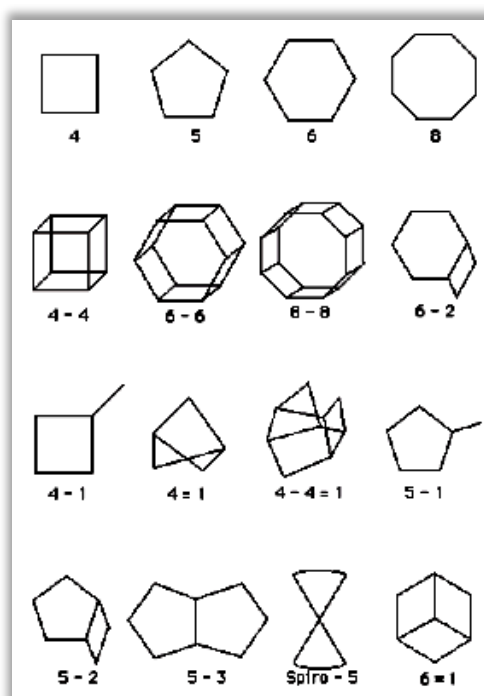
A ideia central baseia-se na funcionalização dos núcleos da zeólita com organossilanos, metodologia que se mostrou viável na literatura para obtenção de materiais mesoporosos<sup>9-13</sup>. Contudo, o interesse é que a adição de uma fase óleo possa direcionar a formação de uma família de macroporos por meio da interação da parte hidrofóbica dos organossilanos com a fase apolar dodecano. Com isto, busca-se promover a organização dos núcleos da zeólita em torno de gotas de óleo gerando um sistema adicional de poros que possa ser controlado pela concentração da fase óleo. A escolha da estrutura MFI foi feita com base na grande quantidade de trabalhos de síntese e de caracterização bem como nas conhecidas aplicações desta zeólita em reações de catálise heterogênea<sup>14</sup>.

# **Capítulo 1**

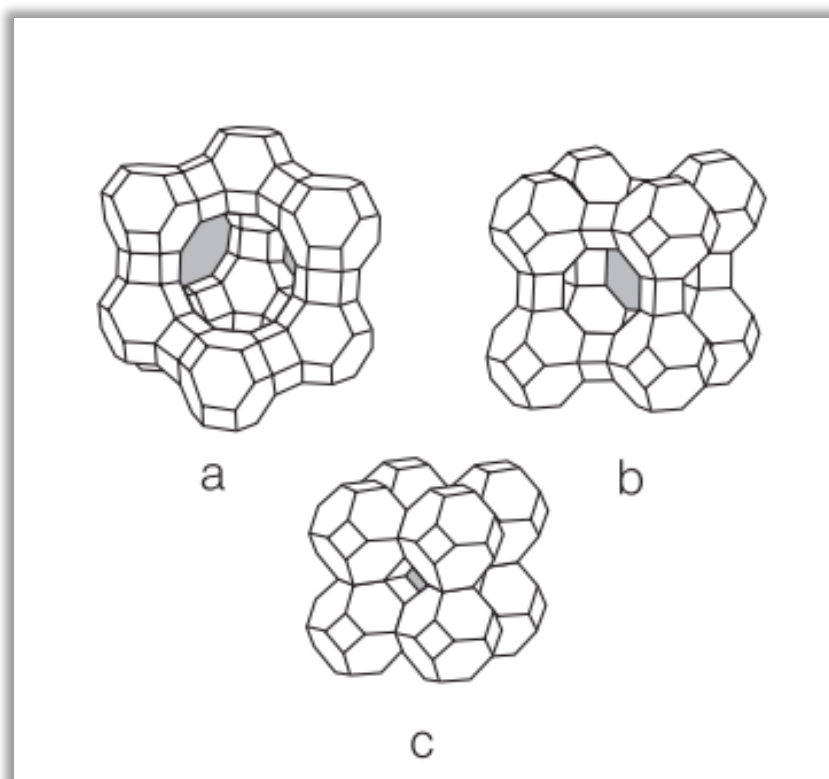
## **Conceitos Básicos e Revisão da Literatura**

## 1.1. Zeólitas

O termo zeólita foi criado a partir de duas palavras gregas “zeo”, cujo significado é ferver e “lithos” que significa pedra, ou seja, “pedra que ferve” e foi introduzido pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756. Axel observou que ao aquecer sob altas temperaturas um mineral, hoje conhecido como estilbita, este liberava vapores de água<sup>2</sup>. Pela definição clássica, zeólitas são uma classe de aluminossilicatos cristalinos compostos por unidades de  $\text{SiO}_4$  e/ou  $\text{AlO}_4^-$ , em que cada átomo de silício ou alumínio se encontra no centro de um tetraedro com quatro átomos de oxigênio nos vértices<sup>15</sup>. Os tetraedros, por sua vez, se ligam através do compartilhamento de átomos de oxigênio formando unidades secundárias de construção, as quais podem se unir de diferentes maneiras dando origem a poros com dimensões moleculares e canais regulares interconectados<sup>16</sup>. As unidades secundárias de construção (SBU, “**S**ecundary **B**uilding **U**nits”) são ilustradas na Figura 2. Diferentes combinações das SBU permitem a construção de unidades mais complexas como prismas e poliedros. Várias formas de combinação são possíveis, por exemplo, a cavidade-beta, um octaedro truncado, dá origem a vários zeólitas, como apresentado na Figura 3. As SBU são unidades teóricas usadas na descrição estrutural das zeólitas em função do grande número de estruturas existentes<sup>1</sup>.



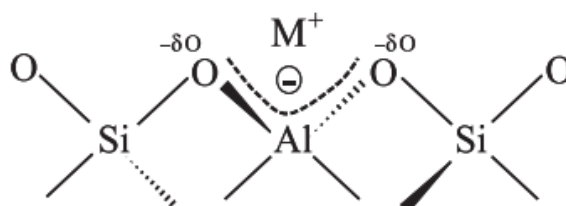
**Figura 2.** Unidades Secundárias encontradas em zeólitas. (Fonte: referência 1).



**Figura 3.** Zeólitas correlacionados a cavidades- $\beta$  comuns: (a) estrutura da faujasita natural ou das zeólitas X e Y sintéticos, (b) estrutura da zeólita A, sintética e (c) estrutura da sodalita. (Fonte: referência 2).

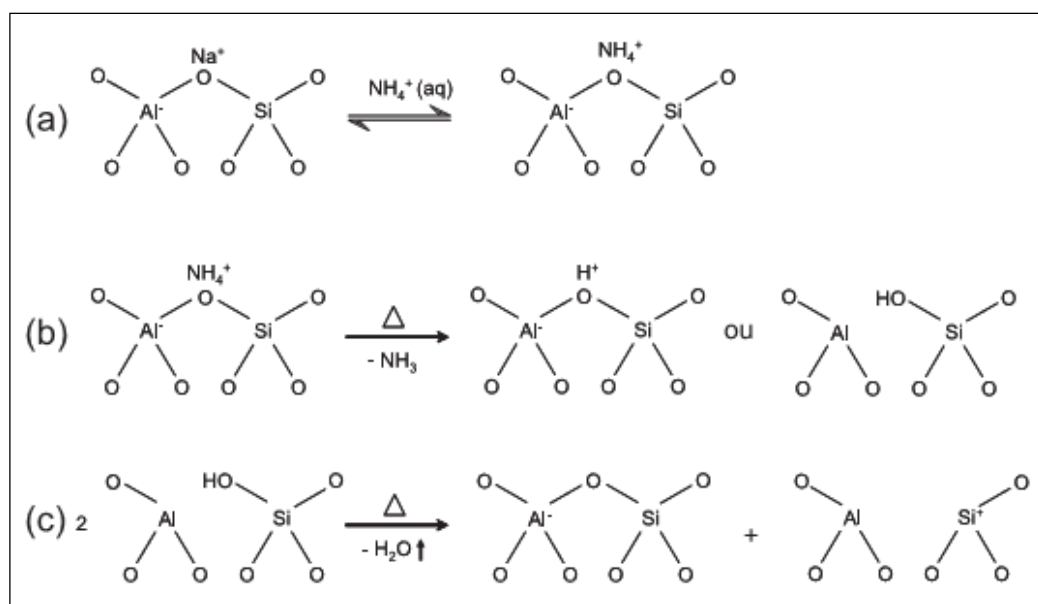
A *International Zeolite Association* (IZA), associação designada pela IUPAC para classificar as zeólitas, utiliza um código de três letras para cada família de estruturas. Até 2016, já haviam sido catalogadas 235 estruturas zeolíticas distintas, sendo 67 delas encontradas na natureza<sup>17,18</sup>. É importante ressaltar que a definição clássica abrange somente os aluminosilicatos. Estruturas análogas, contendo tetraedros de outros elementos ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{GeO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$ , etc.), são referidas como zeotipos, do inglês “zeotypes”<sup>19</sup>.

A razão Si/Al nas estruturas zeolíticas pode variar de 1:1 até  $\infty$ :1, ou seja, os átomos de alumínio não estão ligados diretamente na forma Al-O-Al havendo pelo menos um átomo de silício ligado a um átomo de alumínio por meio de um oxigênio (Si-O-Al), de acordo com a regra de Löwenstein<sup>20</sup>. A substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  gera uma carga negativa que deve ser neutralizada pela presença de cátions externos, como ilustra a Figura 4<sup>21</sup>. Assim, a estrutura química geral das zeólitas pode ser representada como  $\text{M}^{n+}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}]\cdot z\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  é a valência do cátion M e  $x/n \geq 1$ , e  $z$  o número de moléculas de água adsorvidas<sup>22</sup>.



**Figura 4.** Esquema ilustrativo de cátions  $M^+$  compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al. (Fonte: referência 21).

Nas zeólitas sintéticas uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, provenientes diretamente da síntese ou posterior troca iônica, tais como,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $La^{3+}$  e cátions orgânicos diversos geralmente utilizados como direcionadores de estrutura, como o cátion tetrapropilamônio ( $TPA^+$ )<sup>2,23</sup>. Os cátions externos podem ser substituídos através de troca iônica<sup>24</sup> como ocorre com a forma protônica da zeólita que apresenta sítios ácidos de Brønsted. Neste caso, a zeólita pode ser obtida pela troca por cátions amônio ( $NH_4^+$ ) a partir de uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem para retirada do cloreto residual, e posterior calcinação para decomposição de  $NH_4^+$  em  $NH_3$  e no próton<sup>25</sup>. Quando desidratados, os sítios de Brønsted geram sítios ácidos de Lewis<sup>25</sup>, como mostra a Figura 5. A zeólita na sua forma ácida pode ser aplicada nas mais variadas reações que necessitem de sítios ácidos<sup>25</sup>.

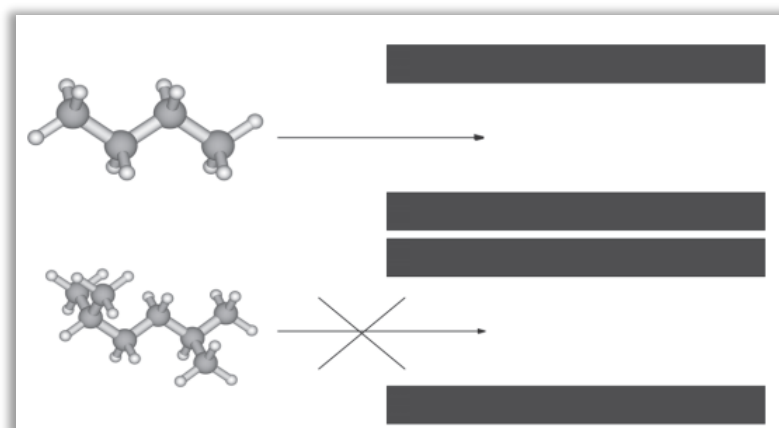


**Figura 5.** Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. (Fonte: referência 25).

O diâmetro típico de poros nas estruturas zeolíticas varia entre aproximadamente 0,3 nm a 1,0 nm e são, portanto, classificados como microporos de acordo com a definição estabelecida pela IUPAC: microporos ( $d < 2$  nm), mesoporos ( $2 < d \leq 50$  nm) e macroporos ( $d > 50$  nm)<sup>3,9</sup>. A microporosidade presente nas zeólitas é uma característica intrínseca de cada estrutura, ou seja, cada estrutura possui uma distribuição muito estreita de tamanho de microporos, podendo esses ser do tipo uni- ou tridimensional<sup>22</sup>. Os microporos podem ainda ser classificados de acordo com o número de cátions T ligados através de tetraedros  $TO_4$  que compõe a abertura dos poros<sup>26</sup>:

- Pequenos: abertura com 8 átomos T (8-T), tamanho de poro em torno de 0,4 nm;
- Médios: abertura com 10 átomos T (10-T), tamanho de poro de 0,5 a 0,55 nm;
- Grandes: abertura com 12 átomos T (12-T), tamanho de poro de 0,7 a 0,8 nm;
- Extragrandes: abertura com 14 átomos T (14-T), tamanho de poro de 0,8 a 1 nm;

A presença de poros com tamanhos bem definidos permite adsorver moléculas que tenham tamanhos compatíveis com o diâmetro dos microporos e excluir aquelas que não conseguem acessá-los como ilustrado na Figura 6..

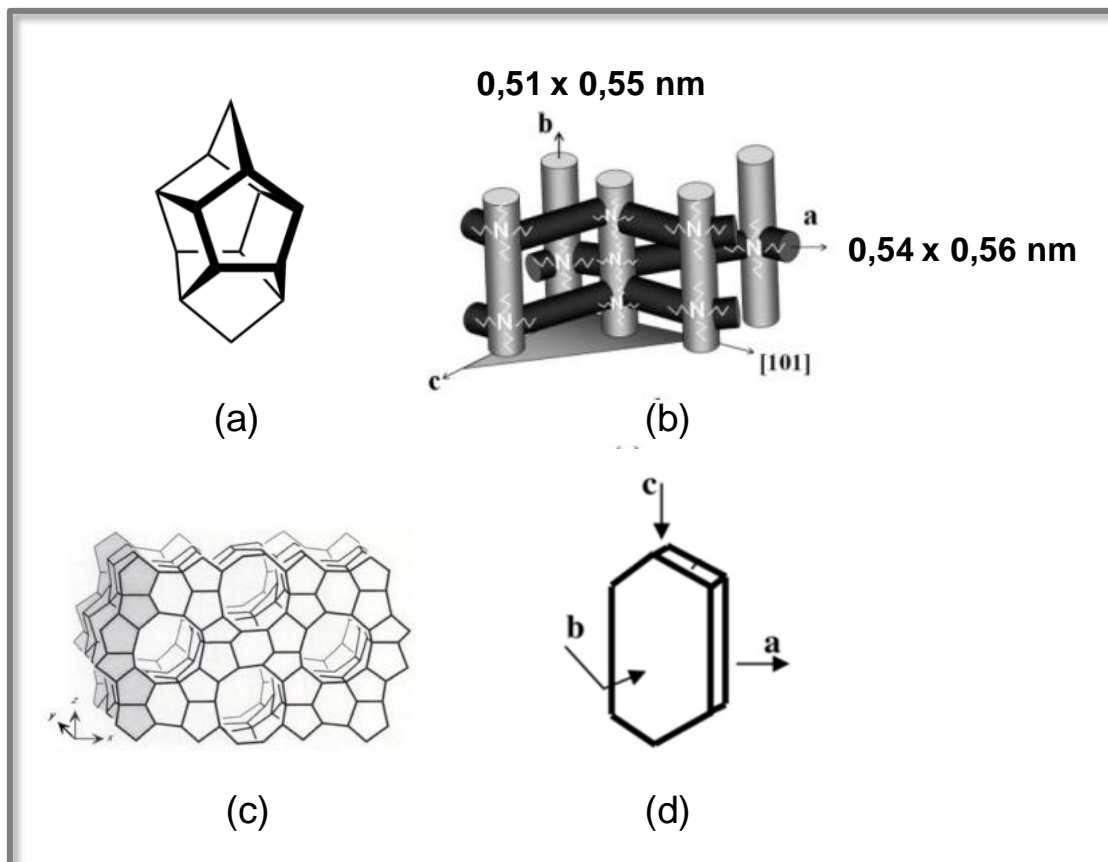


**Figura 6.** Princípio básico de uma peneira molecular.(Fonte: referência 1).

Em função de apresentarem uma estrutura de poros que é sustentada por uma rede cristalina contendo sítios ativos esses materiais possuem algumas propriedades peculiares, das quais pode-se destacar: (a) alta área externa específica e capacidade de adsorção; (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; e (d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria<sup>20</sup>. Por esse motivo, as zeólitas possuem diversas aplicações, por exemplo, trocadores iônicos na remoção de íons contaminantes em água, peneiras moleculares na separação de olefinas e adsorvente de gases<sup>22</sup>. No caso da adsorção de gases, moléculas de água presente no ambiente podem ser adsorvidas permanecendo na forma condensada dentro dos poros e sob aquecimento são liberadas na forma de vapor, fenômeno verificado pelo mineralogista Axel abordado anteriormente<sup>22</sup>. Outra importante aplicação se dá em função das características ácidas do sólido na forma protônica possuindo acidez suficiente para quebrar moléculas orgânicas sendo utilizados na transformação do produto do craqueamento térmico do petróleo em gasolina e outros derivados<sup>25</sup>.

### 1.1.1. A estrutura MFI

A zeólita MFI também conhecida como ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez em 1972 por Argauer e Landolt e a abreviatura significa **Zeolite Socony Mobil-5** remetendo ao nome da empresa onde a descoberta foi feita<sup>27</sup>. É uma estrutura formada pela união de oito anéis de cinco membros conhecidos como unidades pentasil (Figura 7a), onde os vértices são átomos de Si ou Al e entre os vértices está presente o átomo de O<sup>26</sup>. As unidades pentasil se ligam dando origem a dois sistemas de canais interconectados formados com 10-T átomos: canais retos paralelos à direção [100] com dois diâmetros um de 0,51 e outro de 0,55 nm e canais sinusoidais paralelo à direção cristalográfica [010] com diâmetros de 0,54 e 0,56 nm. O direcionador de estrutura, o cátion TPA<sup>+</sup>, encontra-se na intersecção desses canais formando cavidades com cerca de 0,9 nm como é ilustrado na Figura 7b. A Figura 7c mostra formação dos planos da zeólita MFI e a Figura 7d ilustra o crescimento dos cristais da MFI na forma de um prisma hexagonal com  $L_c > L_a > L_b$ , em que  $L_i$  é o comprimento do cristal através de um eixo  $i$ <sup>28</sup>.



**Figura 7.** Formação da estrutura zeolítica MFI em (a) unidades Pentasil, (b) representação do sistema de poros, (c) visualização ao longo do plano (010) e (d) crescimentos dos cristais em prismas hexagonais. (Fonte: adaptado referência <sup>28</sup>).

A estrutura MFI apresenta-se em um sistema ortorrômbico pertencendo ao grupo *Pnma*, com  $a = 20,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,7 \text{ \AA}$  e  $c = 13,1 \text{ \AA}$ , porém a simetria monoclinica também é relatada como possibilidade de transição reversível a partir da fase ortorrômbica a depender das condições físico-químicas ou de processos como calcinação e adsorção<sup>1</sup>.

### 1.1.2. Obtenção das zeólitas

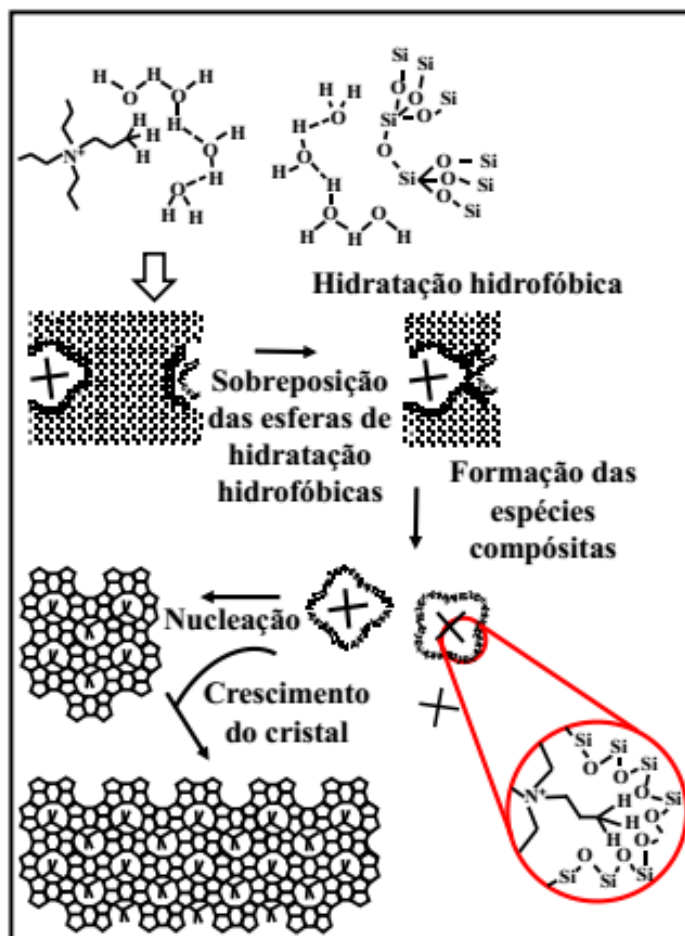
A formação de zeólitas naturais depende de uma série de fatores que controlaram a solidificação do magma, massa mineral pastosa encontrada em grandes distâncias da superfície terrestre, isto é, sob condições elevadas de pressão e temperatura. Os compostos anidros são os primeiros a cristalizarem nessas condições liberando água e tornando o magma mais fluido. Nesse processo ligações Si-O-Si e Si-O-Al passam por uma etapa dinâmica de hidrólise e condensação até

que as estruturas sejam formadas. A água na forma de solução salina ou alcalina preenche os canais e cavidades contribuindo para a estabilização das estruturas sob altas pressões<sup>2</sup>.

Dados da *United States Geological Survey* (USGS) estimaram uma extração (a partir da mineração) de 80.000 toneladas de zeólitas naturais nos Estados Unidos em 2016, dentre as quais a chabazita e clinoptilolita são as mais produzidas. Outros países que exploram reservas naturais são a China, Cuba, Jordânia e Turquia. A maioria dos países não relata a produção de zeólitas naturais e os dados sobre as reservas mundiais destes minerais não são precisos<sup>29</sup>.

No Brasil, não se tem notícia da exploração comercial de zeólitas naturais, existindo apenas alguns estudos sobre a ocorrência desse mineral. Os estudos demonstram que na bacia do Paraná é possível encontrar vários tipos de zeólitas (analcima, chabazita, clinoptilolita, estilbita, dentre outras)<sup>30</sup>. No estado do Maranhão, está localizado o principal depósito de zeólita natural já encontrado no Brasil, sendo a estilbita a forma de zeólita predominante<sup>31</sup>. Nas proximidades da cidade de Araraquara-SP foram identificadas as zeólitas analcima, heulandita e natrolita como parte de um estudo que rendeu uma tese de doutorado<sup>32</sup>.

As primeiras zeólitas sintéticas foram obtidas por Richard Barrer e Robert Milton no ano de 1940<sup>23</sup>. Esses pesquisadores procuraram imitar as condições naturais de alta pressão e temperatura encontradas na natureza, além de empregar apenas reagentes inorgânicos. Desde então foram descobertas e sintetizadas 20 zeólitas diferentes, sendo cerca de 14 delas não encontradas na natureza<sup>33</sup>. A partir do ano de 1960 as sínteses passaram a empregar cátions orgânicos como o tetrametilamônio (TMA<sup>+</sup>), tetraetilamônio (TEA<sup>+</sup>) e tetrapropilamônio (TPA<sup>+</sup>) e também fontes orgânicas de sílica como o alcóóxido tetraetilortosilicato (TEOS)<sup>23</sup>. Com isso foi possível sintetizar uma grande variedade de novas estruturas. Os cátions orgânicos, hoje conhecidos como direcionadores de estrutura, induzem a formação de determinadas estruturas a depender de fatores como carga, tamanho da cadeia hidrofóbica e geometria dos cátions<sup>19,20</sup>. Assim, as cadeias hidrofóbicas do direcionador e do precursor de SiO<sub>2</sub> interagem por forças de Van der Waals promovendo o crescimento da fase zeolítica em torno do direcionador, como é exemplificado na Figura 8<sup>34</sup>. A remoção do direcionador por calcinação leva a desobstrução dos poros na estrutura<sup>24</sup>.



**Figura 8.** Esquema do mecanismo de cristalização de Sílica-Tetrapropilamônio-MFI. (Fonte: adaptado referência 35).

A síntese de zeólitas é um processo complexo. A taxa de cristalização, os tipos de produtos formados e propriedades particulares como morfologia e tamanho dos cristais dependem de um grande número de parâmetros tais como temperatura, agitação, adição de sementes, envelhecimento, pH, proporção entre os precursores e concentração do direcionador orgânico. Os passos para a síntese hidrotérmica de uma zeólita podem ser resumidos nas seguintes etapas (1)-(5)<sup>19</sup>:

- (1) A mistura dos reagentes que contém o direcionador de estrutura em meio básico leva a formação de uma fase heterogênea, chamada de fase amorfa primária;
- (2) Há o aquecimento do meio reacional (acima de 100 °C) em pressões autógenas em uma autoclave. Antes disso, pode-se submeter a mistura a um processo de envelhecimento;

- (3) Há a formação de uma fase amorfa secundária, em um pseudo-equilíbrio com a solução; existem evidências que esta fase possui alguma ordem de curto alcance devido ao efeito do direcionador de estrutura dos cátions em solução;
- (4) Depois de um tempo de indução, há o processo de nucleação;
- (5) Por fim, há o crescimento e transformação dos núcleos em material cristalino.

A formação da zeólita a partir de uma solução precursora inicia-se através do processo de nucleação. A nucleação é definida como uma série de processos atômicos ou moleculares pelos quais os átomos ou moléculas se rearranjam em um aglomerado grande o suficiente para ter a habilidade de crescer irreversivelmente a um tamanho macroscópico (formação de um núcleo). Já o crescimento do cristal é o processo no qual os átomos ou moléculas são incorporados à superfície do núcleo causando um aumento do tamanho. A força motriz para a nucleação e o crescimento é denominada de supersaturação e é definida como a diferença de potencial químico da espécie precursora em solução ( $\mu_s$ ) e na fase sólida precursora do cristal ( $\mu_c$ )<sup>19</sup>:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad \text{Eq. 1}$$

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad \text{Eq. 2}$$

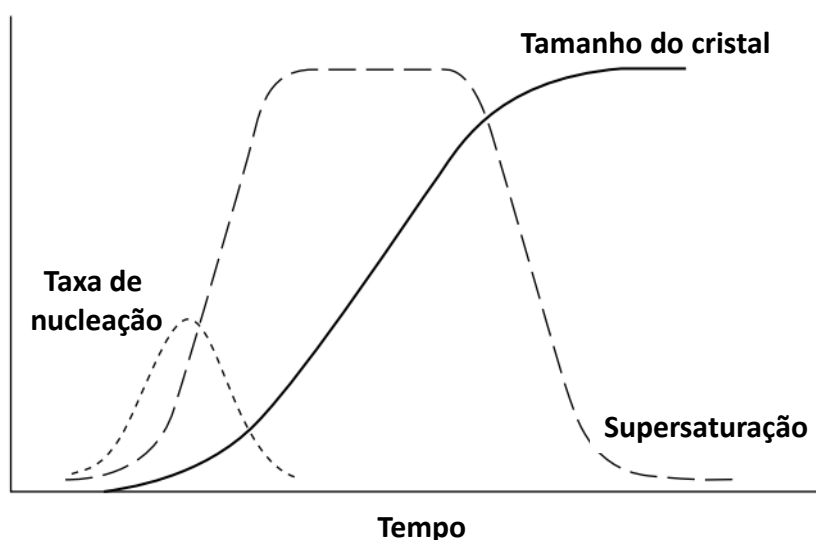
Onde  $k$  é constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $S$  a supersaturação do meio reacional. Assim, quando  $\Delta\mu < 0$  a solução não é saturada e haverá dissolução de qualquer núcleo, para  $\Delta\mu > 0$  a solução é supersaturada e ocorrerá a nucleação e o crescimento de cristais<sup>19</sup>.

Estudos têm demonstrado que o processo de nucleação inicia-se no seio de uma interface solução-gel (sol-gel), onde provavelmente se tem a maior concentração de “nutrientes”<sup>19</sup>. Dessa forma, os primeiros núcleos são formados no interior de um gel de partículas coloidais. Um processo progressivo de ordenamento dentro do gel é conduzido através de um mecanismo reversível de quebra e formação de ligações químicas por meio de um agente mineralizante, sendo o mais comumente usado o radical hidroxila<sup>19</sup>. Espécies de óxidos de metais vão cercando cátions e direcionadores de estrutura segundo uma geometria preferencial que depende de interações eletrostáticas e de Van der Waals<sup>19</sup>.

A Figura 9 mostra a forma típica de uma curva de cristalização para a síntese de zeólitas, onde são mostradas as taxas de nucleação e evolução do tamanho do cristal ou cristalinidade no sistema em função do tempo de síntese. Pode-se observar que a nucleação ocorre após o tempo de indução, isto é, após as etapas (1)-(3) mencionadas terem ocorrido. O período de indução, (T), é definido como entre  $t = 0$  e a observação dos primeiros cristais formados<sup>23</sup>:

$$T = t(r) + t(n) + t(g) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde,  $t(r)$  é o tempo de relaxação,  $t(n)$  tempo para a formação de núcleos estáveis e  $t(g)$  o tempo para os núcleos atingirem tamanhos detectáveis. A energia necessária na etapa de indução é a energia de ativação para o processo de cristalização<sup>23</sup>.



**Figura 9.** Representação esquemática do processo de síntese do zeólita mostrando a evolução das taxas de nucleação e crescimento, bem como a supersaturação, em função do tempo. (Fonte: referência 23).

Na nucleação, a taxa aumenta rapidamente e então diminui até zero. Após certo número de núcleos terem sido formados, o crescimento cristalino começa a ocorrer. Com relação à supersaturação, cuja curva também pode ser vista na Figura 9, sua ocorrência dá origem aos processos de nucleação e crescimento, após um aumento inicial, mantém-se constante e finalmente diminui até zero. Já a taxa de crescimento ocorre exponencialmente alcançando um estado estacionário no momento em que os “nutrientes” se esgotam<sup>19</sup>.

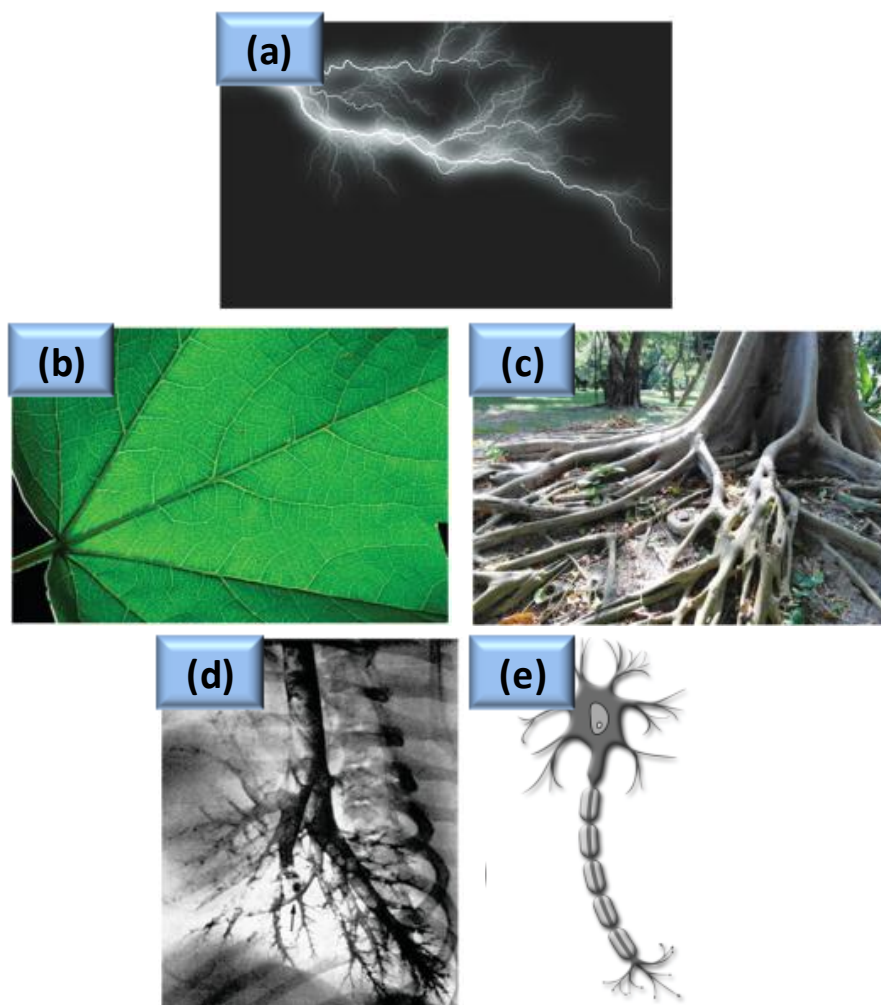
Os parâmetros físico-químicos de síntese têm relação direta com o tamanho

final dos cristais. As zeólitas convencionais possuem tamanhos micrométricos e podem chegar aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . Entende-se por nano-zeólitas cristais com tamanhos inferiores a 100 nm. Normalmente se obtém cristais nanométricos quando a taxa de nucleação é elevada, isto é, há a formação de um grande número de núcleos que são estabilizados<sup>23</sup>. Por outro lado, quando há a formação de um número menor, os núcleos tendem a crescer pela maior concentração de “nutrientes” na superfície dos mesmos<sup>36</sup>. Os parâmetros temperatura, alcalinidade do meio reacional, direcionador de estrutura e cátions compensadores de carga estão entre os mais comumente citados na influência do tamanho final dos cristais. Por exemplo, Schoeman e colaboradores<sup>37</sup> mostraram que a taxa de crescimentos de cristais MFI diminuiu com a redução na concentração do cátion  $\text{Na}^+$ . A provável explicação é a menor mobilidade dos cátions direcionadores  $\text{TPA}^+$  em relação ao  $\text{Na}^+$  promovendo limitações difusionais dos nutrientes em torno do primeiro e reduzindo a taxa de crescimento. Em relação à temperatura, o aumento acelera as taxas de crescimento em comparação as taxas de nucleação<sup>23</sup>. Portanto, é possível controlar o tamanho da zeólita ajustando-se os parâmetros de síntese. Uma abordagem mais ampla sobre os principais aspectos que afetam o tamanho e forma das zeólitas pode ser vista no artigo de revisão de Cox e Cundy<sup>23</sup>.

## 1.2. Porosidade hierárquica

A seguinte definição para a palavra ‘hierarquia’ é encontrada no dicionário: “organização fundada sobre uma ordem de prioridade entre elementos de um conjunto”<sup>38</sup>. Em ciências naturais, os materiais que são organizados hierarquicamente por diferentes composições químicas ou diferentes geometrias/extensões formam “caminhos” de matéria com diferentes propriedades (por exemplo, densidades e viscosidades) em um único sistema. A organização de um material hierárquico resulta em propriedades específicas que não são conferidas nas entidades/estruturas individuais. Na natureza existem vários exemplos de sistemas hierárquicos: relâmpagos e neurônios exibem uma forma hierárquica para o transporte rápido e a distribuição eficiente de energia e de informação, respectivamente (Figura 10a e Figura 10e); As Figuras 10b e 10c mostram as raízes e a folha de uma árvore, onde o sistema de raízes coleta água e minerais do solo que são transportados por canais até as folhas onde encontram uma rede de canais menores (capilares) para uma melhor distribuição dos nutrientes; nos pulmões,

Figura 10e, a ramificação do canal da traqueia do nariz até os pulmões finaliza em uma grande quantidade de alvéolos pulmonares que promovem um enorme aumento da área de contato para uma troca rápida e com mínima resistência do  $O_2$  e  $CO_2$ .



**Figura 10.** Exemplo de sistemas hierárquicos encontrados na natureza: (a) relâmpago, (b) folha de uma árvore, (c) raízes de uma árvore, (d) pulmão de um cachorro e (e) neurônio. (Fonte: adaptado referência 4).

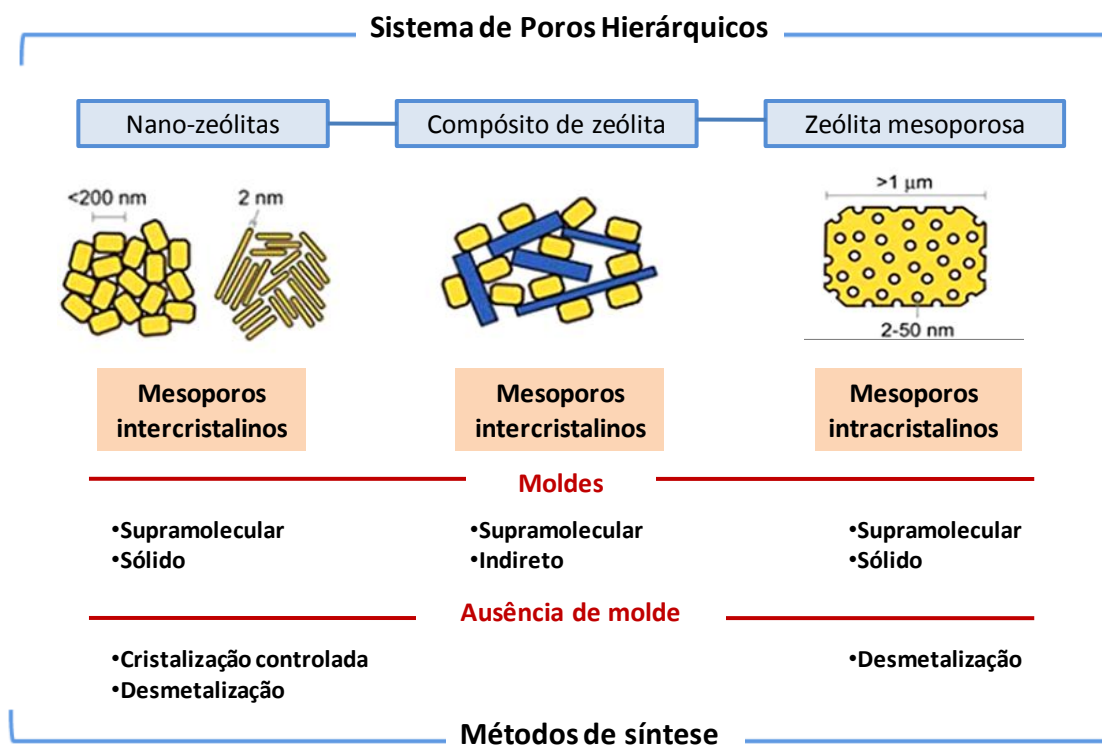
Na literatura, a hierarquia em relação a estrutura porosa dos materiais é muito utilizada para descrever a interconexão de poros com diferentes tamanhos<sup>4</sup>. O objetivo de uma porosidade hierárquica é aumentar a distribuição do fluxo de matéria (líquido ou gás, por exemplo) dos canais maiores para os menores (ou vice-versa) a fim de reduzir a resistência ao transporte, isto é, promover uma distribuição mais ampla e rápida em função da subdivisão dos poros<sup>4</sup>.

No caso das zeólitas utilizadas como catalisadores, a porosidade hierárquica pode desempenhar um importante papel na melhora da eficiência catalítica, pois o

tamanho dos microporos é um fator limitante na velocidade de difusão de moléculas volumosas para o interior dos canais, onde se localizada a maior parte dos sítios ativos<sup>39</sup>. Por esse motivo, o potencial das zeólitas é muitas vezes subutilizado quando se trata de aplicações que envolvam moléculas volumosas, pois estas vão reagir apenas nos sítios localizados na superfície externa. Além disto, a difusão lenta de reagentes e produtos no interior dos microporos pode ocasionar reações secundárias indesejáveis como a formação de coque, levando a desativação do catalisador<sup>39</sup>. As principais estratégias presentes na literatura para a preparação de zeólitas hierárquicas contendo meso ou macroporos interconectando os microporos são abordadas no próximo item.

### 1.2.1. Metodologias aplicadas na obtenção de porosidade hierárquica

Na literatura, têm-se destacado como estratégias na obtenção de zeólitas hierarquicamente porosas métodos como a desmetalização, moldagem e crescimento controlado<sup>9,15,39-42</sup>. A família adicional de poros criada pode ser do tipo intracristalina, que se refere a uma porosidade gerada no próprio cristal, ou intercristalina, quando resulta dos espaços gerados entre os cristais, alguns exemplos estão ilustrados na Figura 11.



**Figura 11.** Materiais zeolíticos com propriedades de difusão melhoradas pela presença de poros hierárquicos.(Fonte: adaptado referência 43).

Na Figura 11 temos três diferentes exemplos de zeólitas hierárquicas: nanocristais e zeólitas suportadas (porosidade intercrystalina) e cristais contendo mesoporos (porosidade intracrystalina)<sup>43</sup>. Em relação aos métodos, na desmetalização uma zeólita é submetida a um tratamento térmico pós-síntese na presença de vapor d'água ou lixiviamento ácido para a remoção preferencial de átomos de alumínio da rede (desaluminização) ou tratamento alcalino (dessilicação) gerando mesoporos intracrystalinos<sup>15</sup>. Entretanto, nesse método, parte da estrutura zeolítica acaba sendo destruída, o que leva a redução das propriedades ácidas (no caso da desaluminização) e da estabilidade térmica do material (na dessilicação)<sup>15,24</sup>. O método da moldagem, por outro lado, pode ser subdividido em<sup>24,39</sup>:

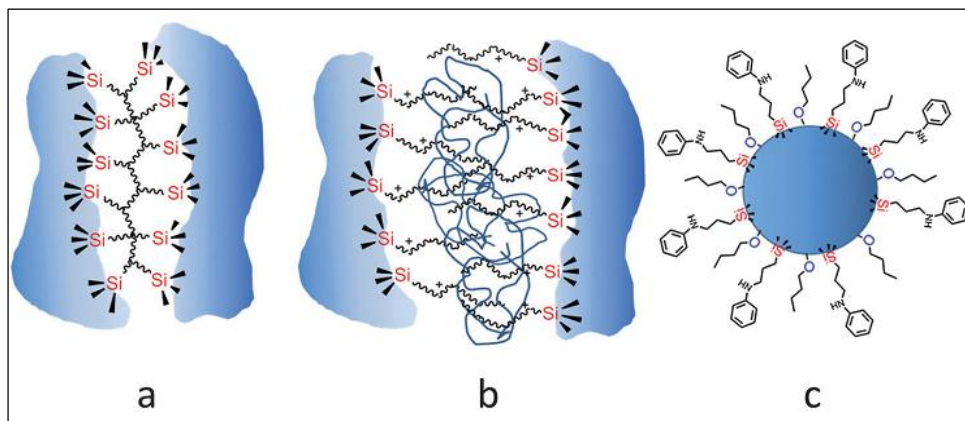
- Moldagem sólida - a cristalização da fase zeolítica é realizada na presença de um molde sólido como, por exemplo, nanotubos de carbono que são posteriormente removidos por calcinação desobstruindo os mesoporos (intracrystalino);
- Moldagem indireta - é feita pela deposição controlada de uma fase zeolítica em uma estrutura com meso ou macroporos. Nesse caso, os cristais de zeólitas e o suporte formam um compósito (intra ou intercrystalino);
- Moldagem supramolecular - utilizam-se moléculas que se agregam como surfactantes (formam micelas), os quais quando removidos geram os mesoporos (intra ou intercrystalino).

Os agregados supramoleculares são os moldes mais versáteis devido a diversidade de estruturas com diferentes tamanhos e funcionalidades<sup>44</sup>. Dentro desse contexto, uma interessante abordagem está relacionada com o uso de sistemas bifásicos na forma de microemulsões ou ambientes confinados<sup>5-8</sup>. No primeiro caso, são adicionadas as fases aquosa (contendo os precursores zeolíticos) e orgânica que formam uma emulsão, sendo normalmente empregada uma mistura de surfactantes e co-surfactantes para estabilizar a emulsão e prevenir a segregação das fases<sup>4</sup>. Li et al.,<sup>45</sup> sintetizaram a estrutura silicalita (análoga a zeólita MFI mas composta apenas por Si e O) macro-meso-microporosa através de uma microemulsão formada por micelas do surfactante brometo de

hexadeciltrimetilamonio (CTAB) em etanol juntamente com solução precursora zeolítica. Após uma etapa de envelhecimento de 24 h, a emulsão foi seca a 60°C formando um gel seco amorfo contendo todos os precursores zeolíticos, micelas de CTAB e macroporos gerados pela evaporação das gotas de etanol e os mesoporos a calcinação do surfactante CTAB. Os autores ressaltam que apesar das fases aquosa e etanol serem miscíveis, gotas de etanol são formadas e estabilizadas na forma de microemulsão com a adição do surfactante, já a formação dos poros pode ser controlada pela razão água/etanol.

Outra abordagem é o emprego de uma emulsão inversa, ou seja, água em óleo (W/O, do inglês “water in oil”) para a formação de poros hierárquicos através do controle do tamanho e forma dos cristais. Lee e Shantz<sup>8</sup> utilizaram os surfactantes não iônicos (Igepal CO-520, CO-720, CO-890), heptano como fase orgânica e butanol como co-surfactante para obtenção e estabilização da emulsão. A emulsão formada pelas gotas da fase aquosa contendo os precursores zeolíticos foram dispersas na fase óleo durante o tratamento hidrotermal promovendo uma cristalização isolada das partículas (“micro-reatores”). Foram obtidas partículas de aproximadamente 100 nm formadas por agregados de nanopartículas da zeólita LTA, sendo que o tamanho pode ser controlado pela concentração de água. Além da microporosidade característica das zeólitas, o material apresentou meso-macroporos do tipo intercristalino<sup>8</sup>.

Apesar da diversidade de estruturas químicas disponíveis como moldes, alguns estudos indicam que a utilização de surfactantes comuns pode levar a obtenção de uma mistura física de material amorfo e cristais zeolíticos não meso ou macroporosos devido à separação de fases entre os domínios de zeólita em formação e o surfactante<sup>12</sup>. Esse comportamento se deve principalmente a baixa estabilidade desses surfactantes em temperaturas elevadas, usualmente acima de 100°C, necessárias no processo de cristalização da fase zeólita. Uma alternativa encontrada para contornar este problema consiste na utilização de moléculas com afinidade química pela fase zeolítica, como é o caso de organossilanos: polímeros, copolímeros e surfactantes que tenham uma parte hidrofóbica ligada a um grupo metoxissilil ou etoxissilil hidrolisável<sup>9</sup>. Dessa forma, o grupo metoxissilil ou etoxissilil pode ligar-se quimicamente a estrutura, enquanto a parte hidrofóbica, com baixa interação, ocupa um volume qual dará origem aos meso e macroporos conforme mostra a Figura 12.



**Figura 12.** Funcionalização da superfície de zeólitas com organossilanos de (a) precursor zeolítico silanizado com um polímero (b) precursor zeolítico com um surfactante catiônico anfílico na presença de um copolímero em bloco para contribuir com o aumento no tamanho de poro, (c) silanização de sementes pré-formadas com um organossilano e um álcool para contribuir com o aumento do tamanho de poros. (Fonte: referência 9).

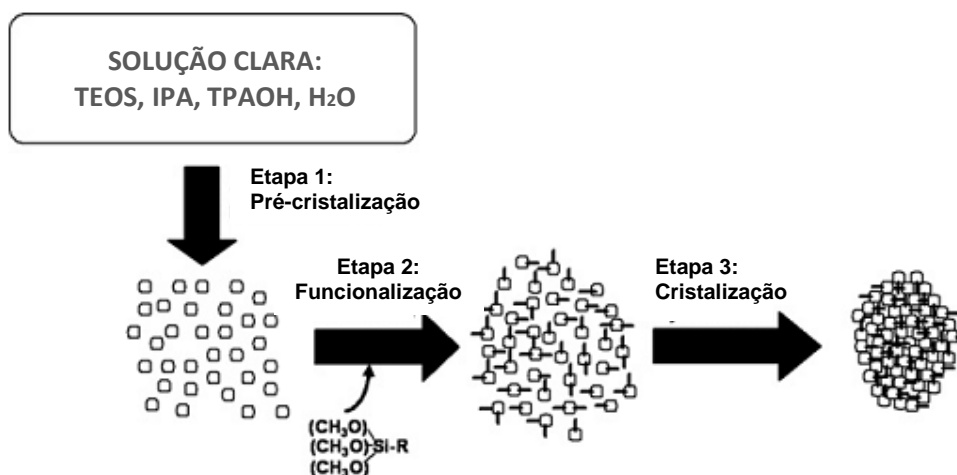
Na Figura 12a e 12b é ilustrada a fase precursora zeolítica funcionalizada com organossilanos poliméricos para a criação de meso ou macroporos e, em Figura 12c um núcleo zeolítico tem a superfície funcionalizada por um organossilano que tem a função de controlar o crescimento do cristal e formar uma nano-zeólita<sup>9</sup>. Nas zeólitas de tamanhos micrométricos a maior parte da área total de superfície é formada pela área interna do material, enquanto em nano-zeólitas é esperado um aumento da área externa e uma redução da área interna. Como consequência, as nano-zeólitas possuem uma maior quantidade de sítios ativos expostos na superfície externa da partícula, o que é de grande interesse em reações que envolvem moléculas volumosas cujo acesso aos microporos é dificultado<sup>12,46</sup>.

Serrano et al.,<sup>10</sup> sintetizaram nano-zeólitas do tipo MFI controlando o crescimento dos cristais através da funcionalização da superfície dos núcleos formados em uma etapa de pré-cristalização com o organossilano fenilaminopropil trimetoxissilano (PHAPTMS). Esses autores utilizaram uma rota de síntese constituída basicamente dos seguintes processos de pré-cristalização (i)-(ii), e de cristalização (iii), descritos a seguir:

- (i) Primeiramente são geradas sementes de zeólitas a partir de uma solução mantida em refluxo com agitação e temperatura controlados;
- (ii) Funcionalização das sementes com um organossilano mantendo o sistema em refluxo;

(iii) Processo de cristalização final sob condições hidrotérmicas.

Uma ilustração para a rota de síntese proposta por Serrano e colaboradores<sup>11</sup>, é apresentada na Figura 13. Como resultado os pesquisadores obtiveram cristais nanométricos MFI com partículas de aproximadamente 10 nm contendo mesoporos de 2-4 nm que formam agregados de tamanho em torno de 300 nm. Os mesoporos são do tipo intercrystalino, ou seja, uma porosidade que é gerada entre os agregados de cristais muito pequenos. Essas estruturas apresentaram eficiência catalítica aprimorada no craqueamento de polietileno de baixa densidade (peso molecular médio 46 000 g/mol), uma reação de interesse tecnológico que envolve espécies volumosas. Assim, a funcionalização de organossilanos se mostra uma estratégia promissora na obtenção de zeólitas hierarquicamente porosas.



**Figura 13.** Rota proposta para síntese de zeólitas com poros hierarquicamente estruturados pela funcionalização da superfície de sementes a partir dos precursores tetraetilortosilicato (TEOS), isopropóxido de alumínio (IPA), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). (Fonte: referência 11).

## Objetivos

O objetivo deste trabalho foi a proposta de uma nova rota sintética para obtenção de zeólitas MFI hierárquicas contendo meso e/ou macroporos. Buscou-se compreender a formação dos poros hierárquicos e como controlá-los de acordo com a variação de alguns parâmetros de síntese. Para tanto, definiram-se o seguinte conjunto de metas:

- Funcionalização da superfície de núcleos da zeólita MFI com organossilanos;
- Introdução sistemática de uma fase óleo ao sistema reacional com a finalidade de interagir com a superfície funcionalizada dos núcleos e com isso direcionar a formação de uma família adicional de poros (meso e macroporos);
- Compreender o processo de formação dos poros avaliando-se as propriedades de estrutura e de textura dos materiais.

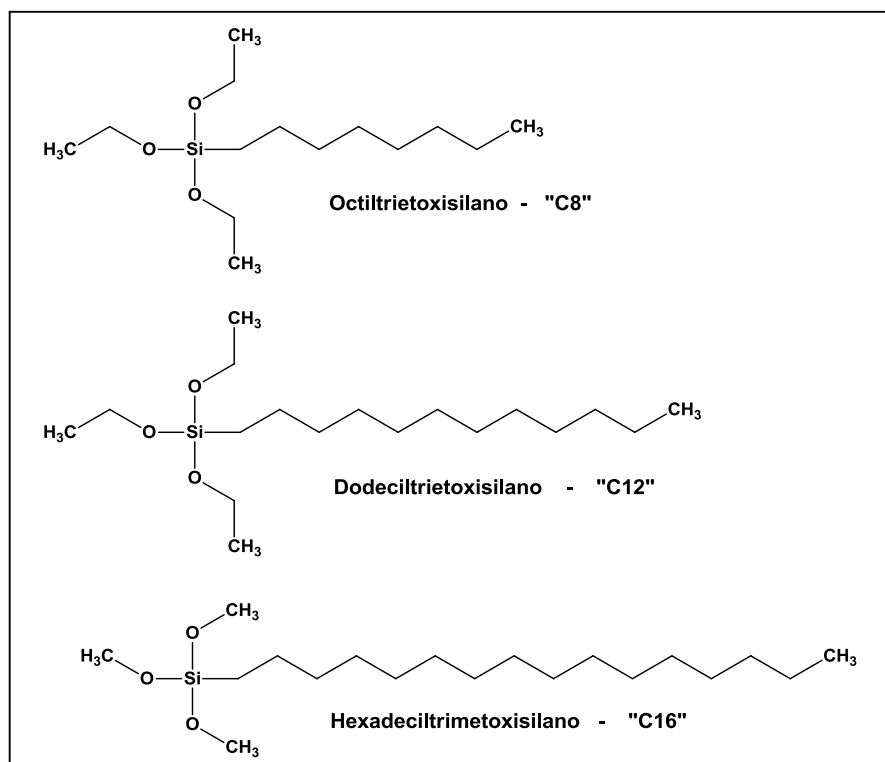
## **Capítulo 2**

# **Procedimentos Experimentais e Métodos**

## 2.1. Parte Experimental

### 2.1.1. Síntese da zeólita MFI com diferentes organossilanos

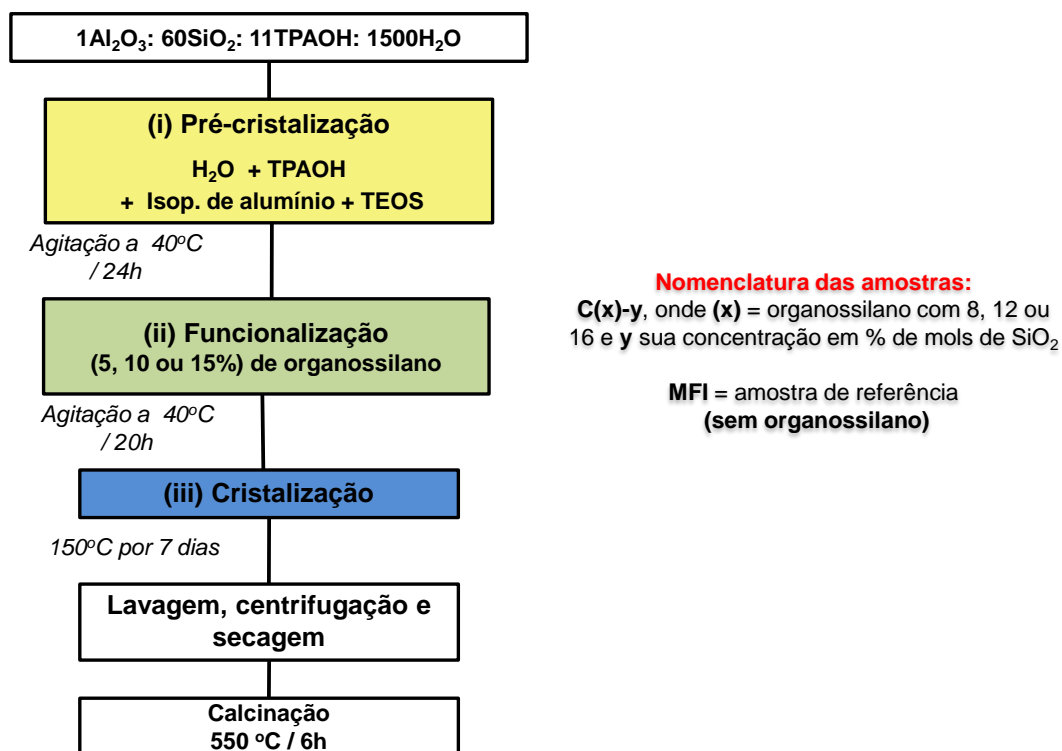
A síntese das zeólitas funcionalizadas foi feita da seguinte maneira: as soluções precursoras foram preparadas com a proporção molar  $1\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $60\text{SiO}_2$ :  $11\text{TPAOH}$ :  $1500\text{H}_2\text{O}$ , utilizando como fonte de sílica o tetraetilortosilicato (TEOS) 98% Sigma Aldrich, o isopropóxido de alumínio 98% StremChemicals foi usado como fonte de alumina, como direcionador de estrutura foi usado o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) 1,0 M Sigma Aldrich, e água deionizada. Os reagentes foram pesados e adicionados a um balão de reação na seguinte sequência: água, isopropóxido de alumínio, TPAOH e mantidos sob agitação por 30 min. Transcorrido esse tempo foi adicionado TEOS e a mistura resultante permaneceu sob agitação em sistema fechado a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 24h na etapa de **(i) pré-cristalização**. Em seguida procedeu-se a **(ii) funcionalização** onde foram adicionados os organossilanos. Nesta etapa de síntese objetivou-se avaliar três diferentes organossilanos: octiltriétoxissilano (97,5% Sigma Aldrich), dodeciltriétoxissilano (98% Sigma Aldrich) e hexadeciltrimetoxissilano (85% Sigma Aldrich), as estruturas dessas moléculas são apresentadas na Figura 14.



**Figura 14.** Estrutura química dos organossilanos investigados neste trabalho. (Fonte: próprio autor).

A nomenclatura adotada para os organossilanos está associada com a quantidade de carbonos contidos na cadeia linear. O octiltriétoxissilano tem uma cadeia linear com oito átomos de carbono foi denominado de “C8”, o dodeciltriétoxissilano “C12” e o hexadeciltrimetoxissilano “C16”. Foram avaliadas as concentrações de 5% de organossilano em relação ao número de mols de SiO<sub>2</sub> no sistema para os três diferentes organossilanos e, também, as concentrações de 10 e 15% do organossilano C8.

Após a etapa de **(i) pré-cristalização**, o organossilano é adicionado à solução que permanece novamente sob agitação por mais 20 h em uma etapa de **(ii) funcionalização** dos núcleos (silanização), e posterior **(iii) cristalização**. Na etapa de cristalização a mistura reacional foi transferida para uma autoclave de aço inox revestida internamente com Teflon<sup>®</sup>, selada e deixada em estufa previamente aquecida a 150 °C por 7 dias sob pressão autógena e submetida a agitação por tombamento em uma velocidade de 60 rpm. Os sólidos obtidos foram lavados e filtrados várias vezes em água deionizada até que o pH estivesse próximo de 8. Em seguida as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 48 h. Os materiais foram calcinados, se desejado, a 550 °C por 6 h e em seguida caracterizados. Um fluxograma deste procedimento é apresentado na Figura 15.



**Figura 15.** Fluxograma do procedimento experimental de síntese das zeólitas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

Como referência, uma amostra foi sintetizada seguindo os mesmos procedimentos descritos exceto pela ausência da etapa de funcionalização, sendo a mistura reacional encaminhada diretamente para a etapa cristalização.

Na Tabela 1 estão listadas as amostras preparadas nesta etapa experimental:

**Tabela 1.** Conjunto de amostras sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

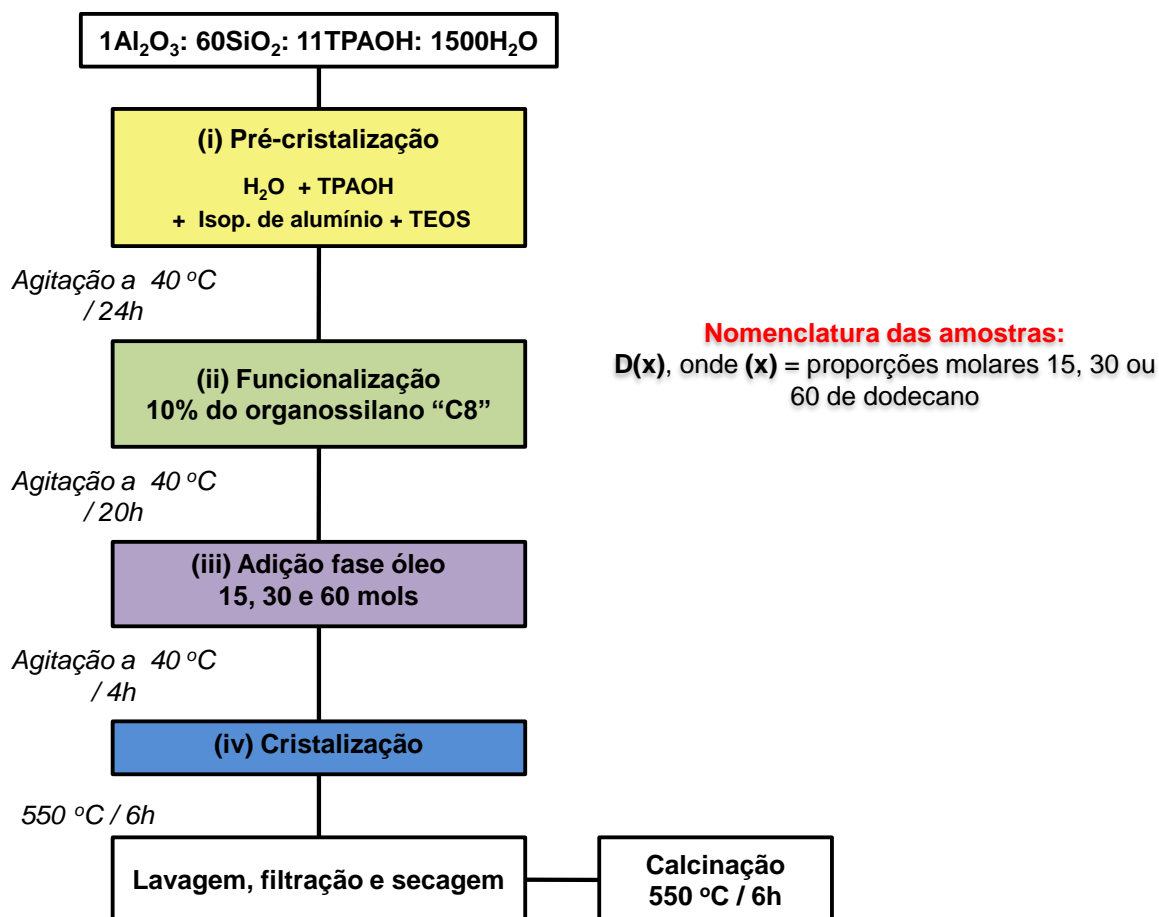
<b>Amostra</b>	<b>Organossilano</b>	<b>Concentração</b>
<b>MFI</b>	-	-
<b>C16-5</b>	C16	5%
<b>C12-5</b>	C12	5%
<b>C8-5</b>	C8	5%
<b>C8-10</b>	C8	10%
<b>C8-15</b>	C8	15%

### 2.1.2. Síntese com adição de uma fase óleo

As sínteses com adição de uma fase óleo foram realizadas mantendo-se uma concentração fixa de 10% do organossilano C8. As etapas de pré-cristalização e funcionalização seguiram os mesmos procedimentos descritos no tópico anterior. Em seguida, em uma etapa **(iii) adição da fase óleo** adicionou-se dodecano (99% Sigma Aldrich), nas proporções molares (com relação aos precursores) 15, 30 e 60 sob agitação a 40 °C por um período de 4 h e posterior cristalização. Após a lavagem e secagem as amostras foram calcinadas se desejado e caracterizadas. Este procedimento está resumido no fluxograma da Figura 16 e as amostras obtidas estão listadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Conjunto de amostras sintetizadas com adição de dodecano.

<b>Amostra</b>	<b>Organossilano e concentração</b>	<b>Proporção molar de dodecano</b>
<b>D15</b>	C8 10%	15
<b>D30</b>	C8 10%	30
<b>D60</b>	C8 10%	60



**Figura 16.** Fluxograma do procedimento experimental para as sínteses de zeólita com adição de uma fase óleo.

## 2.2. Caracterizações

### 2.2.1. Difratometria de Raios X

A presença de fases cristalinas tanto nas amostras tal como sintetizadas bem como nas amostras calcinadas foi verificada por meio de difratometria de Raios X, usando a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) e um equipamento de marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander. Os dados foram coletados na faixa  $2\theta$  de 3 a 50° com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 4 s. Nas amostras tal como sintetizadas, para a determinação dos parâmetros de cela unitária foi usada a base de dados de difração de raios X da Associação Internacional de Zeólitas (IZA). O refinamento da fase zeolítica MFI foi realizado empregando o método de Rietveld usando o software Topas da Bruker. O CIF (Crystallographic Information File) usado foi obtido no site da IZA para o cristal monoclinico ( $a \neq b \neq c$ ) e  $\beta > 90^\circ$ . Informações adicionais a cerca do refinamento encontram-se no Apêndice A.

### 2.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos para verificar a presença de vibrações características da estrutura MFI e de ligações orgânicas referentes aos organossilanos. As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro FTIR – VERTEX70 / BRUNKER, detector DLaTGS, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras no intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

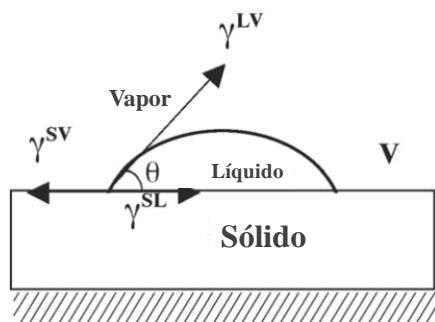
### 2.2.3. Molhabilidade

Neste trabalho o ângulo de contato entre os sólidos tal como sintetizados (isto é, antes da calcinação) e a água foram medidos para avaliar a hidrofobicidade das amostras sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. Buscou-se, avaliar também a influência da adição da fase óleo nos materiais sintetizados com dodecano. Para tal, foi utilizado um sistema OCA, DATAPHYSICS, acoplado com uma câmera CCD, e auxílio do software SCA20.2.0. Cada ângulo de contato foi obtido de uma média de três medidas, utilizando 7 µL de água para cada gota.

O molhamento de um sólido é caracterizado em termos do ângulo de contato,  $\theta$ , que o líquido faz com o sólido (Figura 17), o qual é dado através do balanço das tensões superficiais, sendo definido pela equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  são as tensões superficiais entre as interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente<sup>47</sup>. A forma da gota sobre a superfície depende das forças adesivas entre o líquido e a superfície, e as forças coesivas do líquido.



**Figura 17.** Representação das tensões interfaciais e ângulo de contato. (Fonte: adaptado referência 47).

#### 2.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{29}\text{Si}$ , $^{27}\text{Al}$ e $^{13}\text{C}$

Para caracterização estrutural do ambiente químico dos átomos de Si, Al e C nas amostras foram feitas medidas de RMN no estado sólido utilizado um Espectrômetro Bruker Avance III HD 400 WB (9,4T). Para os espectros de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS usou-se um tempo de aquisição de 4,5 ms, tempo de relaxação de 5 s e desacoplamento de spin TTPM. A deconvolução dos picos para obtenção da área relativa foi feita utilizando uma função lorentziana com o software Origin. Nos espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS o tempo de aquisição foi de 2 ms e tempo de relaxação de 5 s. Para ambos experimentos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como substância de referência.

Os deslocamentos químicos de  $^{27}\text{Al}$  foram referentes a uma solução de  $\text{AlCl}_3$  1,0 mol/L. As condições experimentais foram as seguintes: frequência de operação de 14 kHz, pulso de 1 micro s, tempo de relaxação de 2s. A estimativa da áreas relativas nesse caso foi obtida através das integrais da área de cada sinal com auxílio do software Origin.

#### 2.2.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas de TG e DTG foram obtidas com o equipamento TA Instruments SDT Q600. As condições de análise foram, taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As alterações de massa foram monitoradas entre 25 e  $1000^\circ\text{C}$ .

#### 2.2.6. Espectroscopia de Emissão Atômica

Para determinação da quantidade de Al presente nas amostras e calcular a razão Si/Al foram feitas análises por Espectroscopia de Emissão Atômica com

Plasma por Acoplamento Indutivo (Inductively Coupled Plasma – ICP) em um espectrômetro modelo Optima 8000 da Perkin Elmer. As amostras foram previamente submetidas a um tratamento ácido contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF e água deionizada.

### 2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

O tamanho e a forma dos cristais da zeólita foram avaliadas por micrografias obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-7500 F operando a 2,00 kV. As amostras foram fixadas em um suporte com um recobrimento de 24 segundos de ouro. A distribuição do tamanho de partículas foi feita utilizando o software ImageJ.

### 2.2.8. Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 em um equipamento Micrometrics (ASAP 2010). Antes das medidas as amostras foram mantidas sob vácuo de 1x10<sup>-5</sup>Pa a 200°C por 24 h para remoção da água e gases fisissorvidos.

Os valores de área externa específica ( $S_{ext}$ ), e volume de microporos ( $V_{micro}$ ) foram obtidos empregando o método *t-plot*. Esse método leva em conta a formação de um filme de N<sub>2</sub> adsorvido em uma superfície lisa não porosa cuja a espessura média do filme,  $t$ , é uma função da pressão e pode ser obtida através da seguinte equação<sup>48</sup>:

$$t(P) = \frac{N_{ad}^0(P)}{\rho_0 S} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde  $N_{ad}^0$  é o número de mols de gás adsorvido (mol/g) na pressão  $P$ ,  $S$  a área da superfície plana (m<sup>2</sup>/g) e  $\rho_0$  a densidade molar do N<sub>2</sub> líquido (mol/m<sup>3</sup>). Se a curva  $t$  (volume adsorvido x espessura  $t$ ) para um sólido de geometria desconhecida é uma linha reta, este sólido tem o mesmo comportamento de adsorção esperado em uma superfície lisa. Assim, todos os regimes lineares em uma curva  $t$  indicam que a adsorção está ocorrendo semelhante a uma superfície lisa e nesse caso a inclinação da reta fornece o valor da área externa específica. Por outro lado,

qualquer desvio da linearidade indica a presença de poros. Em sólidos microporosos nenhum dos regimes lineares, se extrapolado para  $t = 0$ , passa pela origem, sendo que a intersecção com o eixo y fornece o volume de microporos<sup>48</sup>.

O volume de mesoporos foi estimado segundo a relação  $V_{\text{meso}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{micro}}$ , onde  $V_{\text{tot}}$  é o volume total de poros.

A distribuição do diâmetro de mesoporos foi obtida utilizando a curva de dessorção aplicando ao método BJH<sup>49</sup>.

O tamanho médio de partícula foi obtido de acordo com a equação<sup>50</sup>:

$$D = \frac{3216}{S_{\text{ext}}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $D$  é o diâmetro médio das partículas em nm e  $S_{\text{ext}}$  a área externa específica.

### 2.2.9. Porosimetria de Mercúrio

A distribuição do tamanho de poros e a porosidade das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para sólidos com volume de 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79  $\mu\text{L}/\text{pF}$ . A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psia. A equação de Washburn<sup>51-49</sup> que relaciona o raio de poros com a pressão necessária para um líquido de tensão superficial  $\gamma$ , fazendo um ângulo de contato com a amostra  $\theta$  maior que  $90^\circ$  penetre em um poro cilíndrico de raio  $r$  foi usada na determinação da distribuição volumétrica de tamanho de poros:

$$P = \frac{-(2\gamma \cos \theta)}{r} \quad \text{Eq. 7}$$

## **Capítulo 3**

### **Efeitos do tipo e da quantidade de organossilano**

### 3.1. Introdução

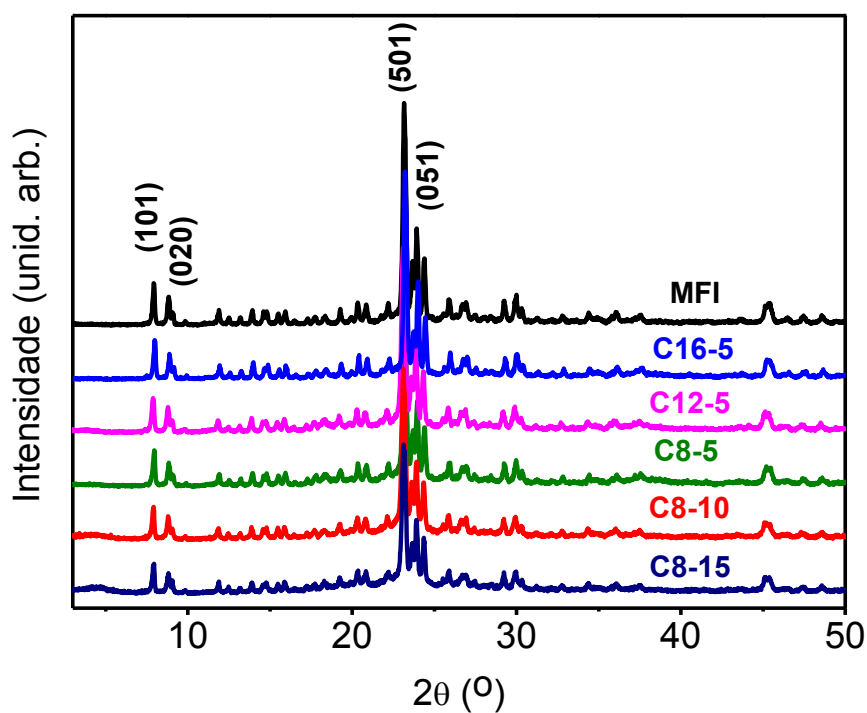
Nas sínteses com crescimento controlado de zeólitas por meio da funcionalização fatores como a natureza (estrutura química) e concentração do organossilano têm influência na formação de mesoporos<sup>11</sup>. Neste capítulo são apresentados os resultados das sínteses realizadas com o objetivo de avaliar a influência de diferentes tipos e quantidades de organossilano na obtenção de micro-mesoporos hierárquicos.

Neste contexto foi avaliado o papel da estrutura química dos organossilanos C8, C12 e C16 para uma concentração fixa de 5% e, também, as concentrações de 10 e 15% de C8 nas propriedades texturais finais da zeólita MFI. Para isso, os materiais sintetizados foram primeiramente avaliados por um amplo conjunto de técnicas para caracterização estrutural e determinação de algumas propriedades dos materiais estudados.

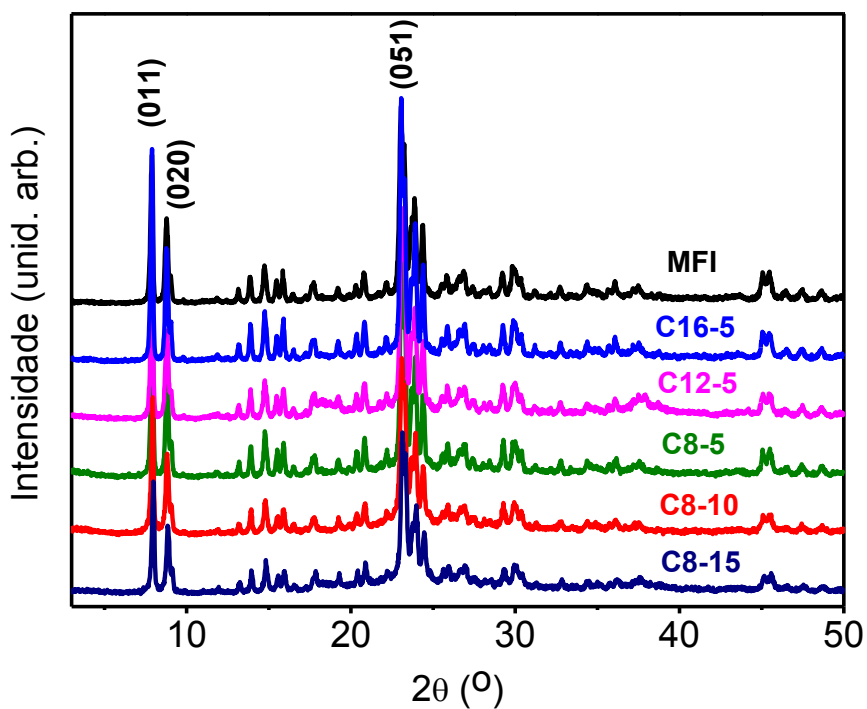
### 3.2. Resultados e Discussão

#### 3.2.1. Caracterização estrutural, morfológica e molhabilidade

As amostras sintetizadas com diferentes organossilanos (C8, C12 e C16) e MFI (sem organossilano) foram primeiramente avaliadas quanto à presença da estrutura MFI. Todas as amostras apresentaram os padrões de difração típicos da MFI cujos picos de maior intensidade estão destacados com os respectivos planos *hkl* nas Figuras 18 e 19. Os difratogramas mostram que a estrutura é mantida após o processo de calcinação que é uma etapa importante na obtenção das zeólitas devido à remoção do material orgânico como o direcionador TPA<sup>+</sup> do interior dos canais, disponibilizando uma área interna anteriormente inacessível. São esses canais desobstruídos que dão origem a importantes propriedades das zeólitas como elevada área externa específica disponível para adsorção, troca iônica, peneiramento molecular, dentre outras aplicações. Também foi observado que a estrutura manteve-se após o processo de calcinação o que é uma observação importante, pois a água gerada na decomposição dos compostos orgânicos durante o processo pode atacar as ligações do alumínio na rede e provocar o colapso parcial das zeólitas sob alta temperatura.



**Figura 18.** Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).



**Figura 19.** Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas).

A zeólita MFI pode apresentar dois tipos de cela unitária, ortorrômbica ou monoclinica a depender da temperatura e da presença ou não de moléculas adsorvidas<sup>54</sup>. Na literatura há estudos que reportam tanto a fase monoclinica como a ortorrômbica para a zeólita MFI tal como sintetizada e em temperatura ambiente<sup>54-56</sup>. Durante a calcinação a estrutura passa por transições reversíveis entre as fases sendo observada a contração da cela com a saída do direcionador de dentro dos poros. Por outro lado, a adsorção de moléculas no interior dos canais, no geral, leva à expansão da cela<sup>57</sup>. Portanto, do ponto de vista estrutural a zeólita MFI é bastante flexível. Tendo isso em vista, foram obtidos os parâmetros estruturais das amostras na forma tal como sintetizada que estão dispostos na Tabela 3.

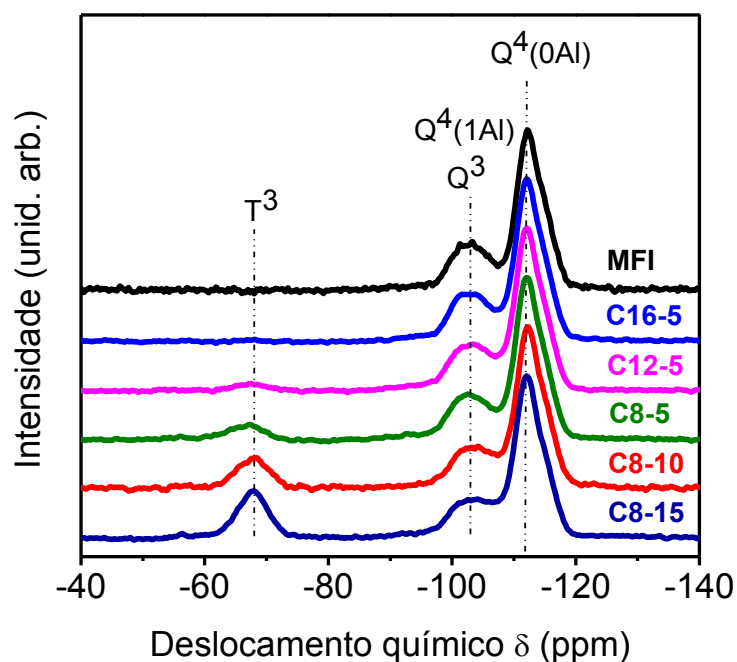
**Tabela 3.** Parâmetros da cela unitária dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

Amostra	V (nm <sup>3</sup> )	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	χ <sup>2</sup>
MFI	5,337	1,988	2,006	1,339	90,473	1,18
C16-5	5,349	1,991	2,007	1,339	90,410	1,19
C12-5	5,380	1,995	2,010	1,342	90,405	1,79
C8-5	5,360	1,992	2,008	1,340	90,426	1,26
C8-10	5,381	1,994	2,011	1,342	90,427	1,58
C8-15	5,339	1,989	2,008	1,337	90,650	1,78

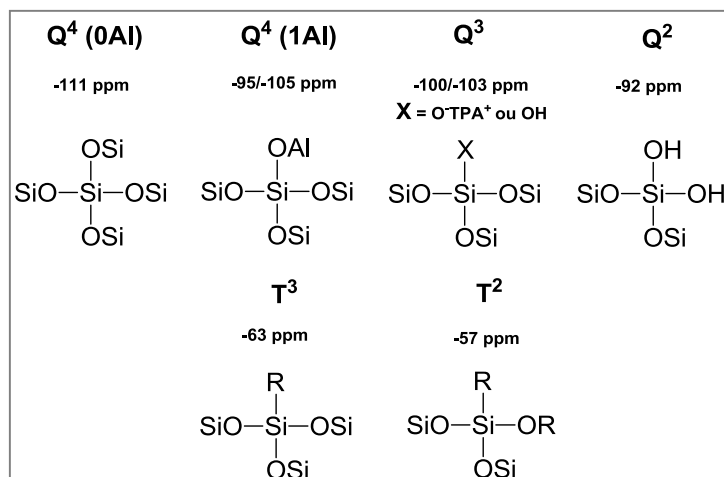
Os resultados da Tabela 3 foram obtidos pelo método de Rietveld usando o CIF da estrutura MFI com sistema monoclinico. Os valores de  $\chi^2$  mostram um bom ajuste do método e atestam uma boa correlação entre os valores experimentais e os refinados. Nota-se que houve um aumento do volume e das dimensões, ou seja, uma expansão da cela unitária com a adição dos organossilanos. A menor variação observada é para as amostras C16-5 e C8-15.

Para avaliar se os organossilanos encontram-se quimicamente ligados à estrutura da zeólita foram feitas análises de RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} CP-MAS das amostras tal como sintetizadas. Os espectros foram analisados quanto a presença de sinais referentes a espécies organosiloxano (T<sup>m</sup>) para qual [T<sup>m</sup> = RSi(OSi)<sub>m</sub>(OH)<sub>3-m</sub>, m =1-3], e espécies siloxano (Q<sup>n</sup>), onde [Q<sup>n</sup>= Si(OSi)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>, n = 1-3], Figura 20. O sinal de ressonância próximo de -68 ppm é atribuído a espécie T<sup>3</sup> referente a ligação do organossilano à estrutura<sup>58</sup>. A ausência de sinais T<sup>2</sup>, próximo de -57 ppm, sugere

que o organossilano ligou-se à estrutura zeolítica por meio dos três grupos etoxissilil, isto é, as moléculas do organossilano foram completamente funcionalizadas<sup>10</sup>. Nenhum destes sinais é observado nas amostras MFI e C16-5. Os sinais em -111 ppm e -102 ppm referentes a espécies  $Q^4$  Si(0Al),  $Q^4$  Si(1Al) e/ou  $Q^3$ , respectivamente, são verificados em todos os espectros<sup>59,60</sup>. Além disso, não há presença de sinais  $Q^2$ , o que revela um alto grau de condensação das estruturas obtidas<sup>10</sup>. As estruturas esquemáticas das espécies  $Q^n$  e  $T^m$  citadas estão ilustradas na Figura 21.



**Figura 20.** Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS das zeólitas sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).



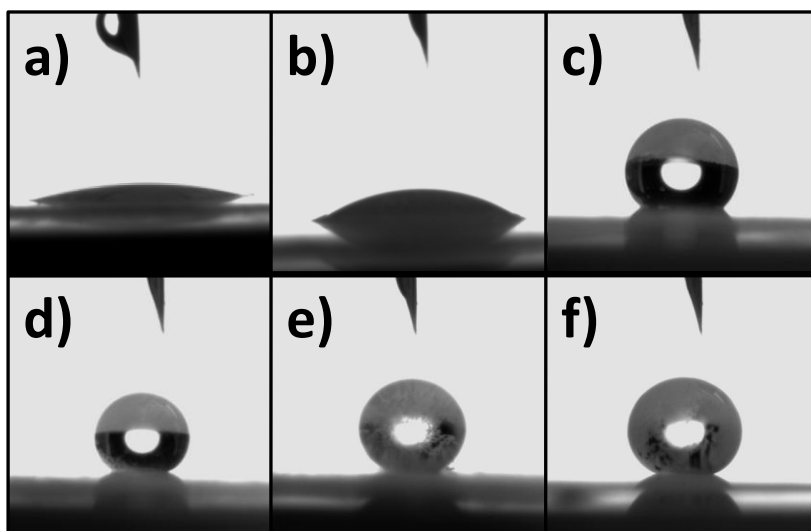
**Figura 21.** Espécies siloxano Q<sup>n</sup> e organosiloxano T<sup>m</sup>. (Fonte: próprio autor).

Também foi observada uma tendência a partir das áreas relativas de cada sinal nos espectros de RMN das amostras. A razão entre os sinais Q<sup>4</sup> e Q<sup>3</sup> aumenta com a concentração do organossilano C8 ao passo que a razão entre Q<sup>4</sup> e T<sup>3</sup> diminui. Na Tabela 4 estão dispostos os valores da área relativa porcentual de cada sinal. Apesar da análise por <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} CP-MAS não ser quantitativa, ela nos permite observar que há o aumento na contribuição dos sinais Q<sup>4</sup> e T<sup>3</sup> com o aumento na quantidade do organossilano C8. Este efeito possivelmente está relacionado com uma maior presença dessas espécies e conseqüentemente do organossilano nestas amostras. Verifica-se também que a contribuição do sinal T<sup>3</sup> da amostra C12-5 é menos da metade em relação às amostras contendo C8. O aumento do sinal T<sup>3</sup> conjuntamente com a diminuição do sinal Q<sup>3</sup> pode ser um indício da funcionalização preferencialmente nos defeitos do tipo siloxi (Si(OSi)<sub>3</sub>(O<sup>-</sup>)).

**Tabela 4.** Área Relativa (%) das bandas referentes as espécies de siloxano e organosiloxano das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

Amostra	(%) Q <sup>4</sup>	(%) Q <sup>3</sup>	(%) T <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup> /Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup> /T <sup>3</sup>
MFI	78,0	22,0	-	3,54	-
C12-5	75,8	21,8	2,4	3,48	32,0
C16-5	77,8	22,2	-	3,51	-
C8-5	73,3	19,4	7,3	3,77	10,0
C8-10	70,5	15,9	13,6	4,43	5,2
C8-15	66,8	14,3	18,9	4,67	3,5

Experimentos de ângulo de contato com a água foram utilizados nas amostras tal como sintetizadas (isto é, antes de serem calcinadas) para obter informações sobre a hidrofiliicidade e hidrofobicidade dos materiais estudados e relacioná-las com a funcionalização. Os resultados são apresentados na Figura 22.



**Figura 22.** Imagens da água gotejada nas zeólita sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas): (a) MFI, (b) C16-5, (c) C12-5, (d) C8-5, (e) C8-10 e (f) C8-15.

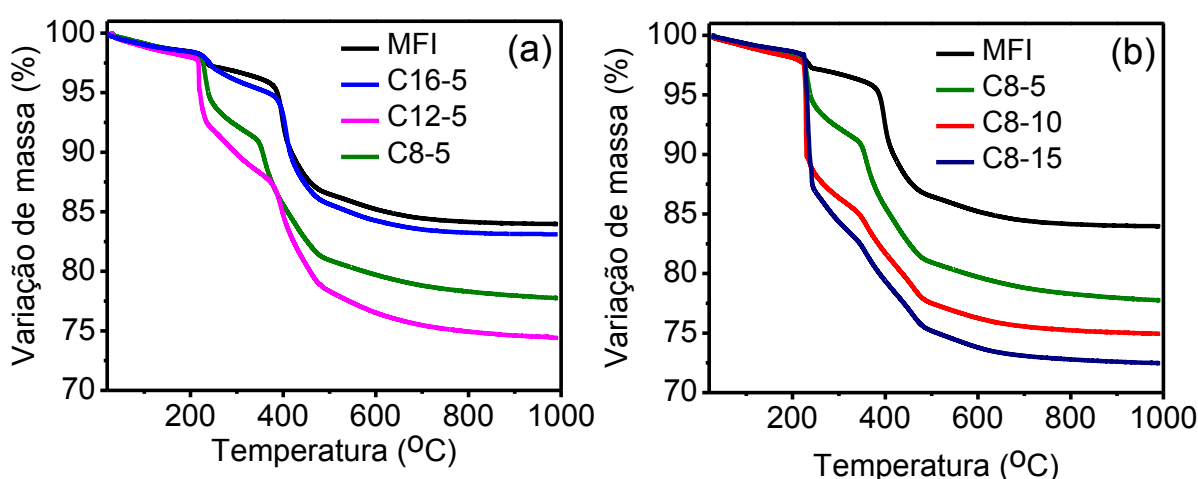
O ângulo de contato é formado pela interseção da interface sólido-líquido e da interface líquido-vapor, obtido usando uma tangente ao longo da interface líquido-vapor a partir do ponto de contato. Quando o ângulo de contato é inferior a  $90^\circ$  há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente na superfície do sólido. Um ângulo de contato maior do que  $90^\circ$  indica que a molhabilidade da superfície é desfavorável de modo que o fluido minimiza a área de contato com a superfície do sólido formando uma gota compacta<sup>58</sup>. Na Tabela 5 estão dispostos os ângulos de contato para as amostras tal como sintetizadas.

**Tabela 5.** Ângulo de Contato dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).

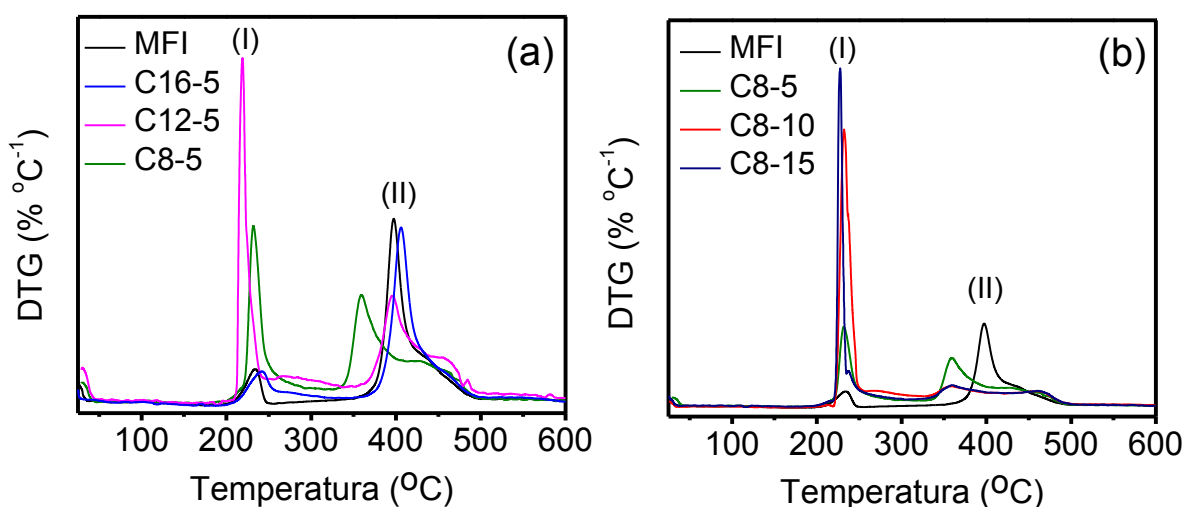
Amostra	Ângulo médio ( $^\circ$ )
MFI	15,2
C16-5	38,3
C12-5	126,6
C8-5	134,9
C8-10	139,5
C8-15	140,3

Os valores dos ângulos mostram que o molhamento da superfície é favorável para as amostras MFI e C16-5. Para os demais materiais  $\theta > 90^\circ$  revela uma superfície hidrofóbica. É interessante notar que as amostras sintetizadas com os organossilanos C8 e C12, cujas características são hidrofóbicas apresentaram também o sinal de ressonância  $T^3$  em seus espectros de RMN. Isso demonstra que a funcionalização com estes organossilanos modifica as propriedades de superfície da zeólita produzindo um material com alta hidrofobicidade. Por outro lado, a molhabilidade da amostra sintetizada com o organossilano C16 e a ausência do sinal  $T^3$  em seu espectro de RMN apontam que provavelmente este organossilano não participou da funcionalização da zeólita.

Como mencionado anteriormente, o sucesso das zeólitas em diversas aplicações se deve a estrutura porosa, sendo assim é importante avaliar como ocorre o processo de retirada do material orgânico do interior e exterior dos poros. Para isso, o perfil de decomposição térmica dos materiais foi analisado através das curvas de TG/DTG apresentadas nas Figuras 23 e 24. Nas curvas de TG se observa para todas as amostras uma pequena perda de massa ( $< 2\%$ ) até  $180^\circ\text{C}$ , referente a eliminação da água adsorvida do ambiente. Os principais eventos de variação de massa nas zeólitas, no entanto, estão relacionados com a decomposição do direcionador de estrutura<sup>61</sup> e encontram-se dispostos na Tabela 6.

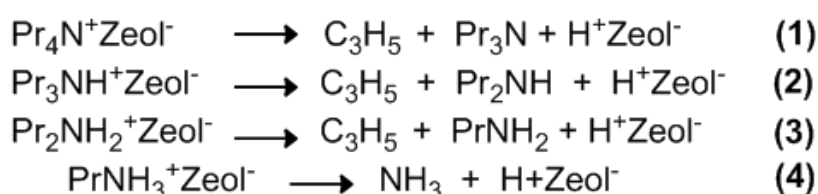


**Figura 23.** Curvas de TG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).



**Figura 24.** Curvas de DTG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).

A amostra MFI exibe uma perda entre 200 e 250°C **(I)** atribuída a remoção e decomposição de cátions TPA<sup>+</sup> adsorvidos na superfície externa dos cristais<sup>11</sup>. Um segundo evento relacionado ao direcionador, **(II)**, ocorre para uma maior faixa de temperatura, de 345 a 500°C, atribuído a remoção dos cátions TPA<sup>+</sup> presentes nos microporos. Próximo de 500°C ocorre a dessorção de propilamina, um dos produtos de decomposição do cátion TPA<sup>+</sup>, e que está associada aos sítios ácidos sendo retirada via reações de eliminação de Hoffman **(1)-(4)**<sup>61,62</sup>:



Para as amostras contendo organossilanos as curvas de TG/DTG mostraram um aumento da variação de massa em **(I)** atribuído a remoção e decomposição de compostos orgânicos na superfície externa, como já mencionado os cátions TPA<sup>+</sup>, e nesse caso também a moléculas do organossilano. Este comportamento não é observado para amostra C16-5 que exibe um perfil bastante semelhante à zeólita MFI de referência. Entre as amostras C8-5 e C12-5, ambas sintetizadas com a mesma concentração de organossilanos, a C12-5 apresenta uma variação total maior em relação a C8-5. Isto provavelmente está relacionado com o maior tamanho de sua cadeia carbônica, visto que o percentual adicionado na síntese foi

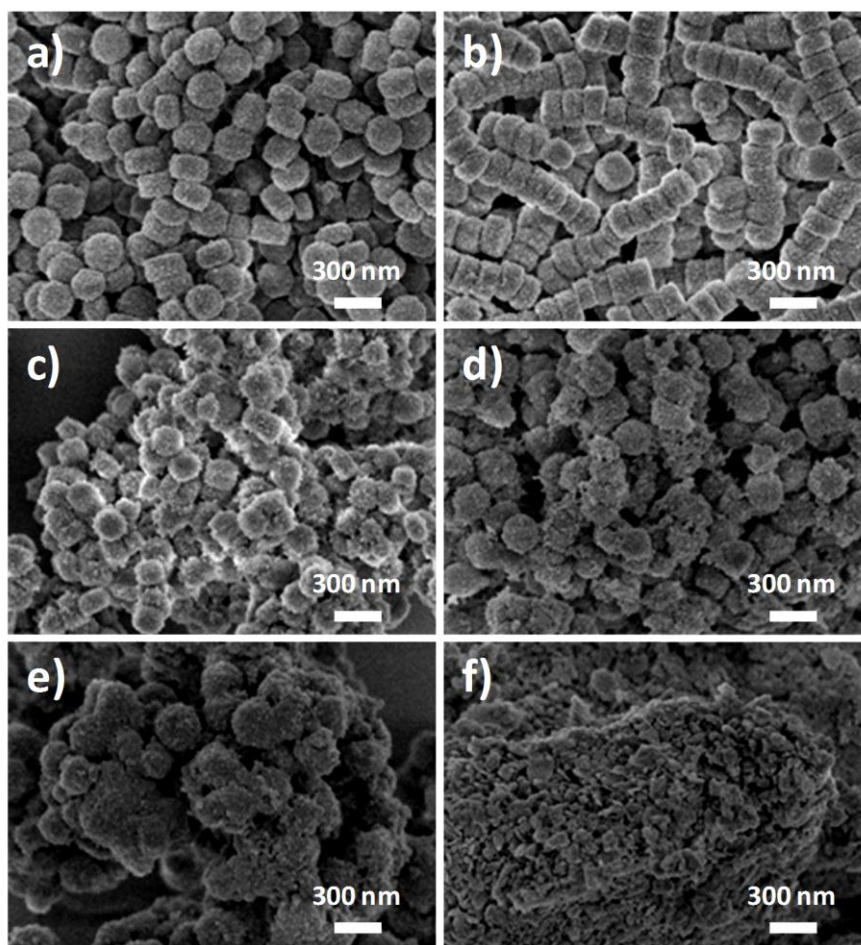
percentual molar em relação a sílica.

Em relação aos materiais sintetizados com diferentes concentrações de C8, tanto a variação total como a variação do evento **(I)** aumentaram proporcionalmente com a concentração de C8. Para as amostras C8-10 e C8-15 a decomposição em **(II)** teve uma redução aproximadamente 3% com aumento da quantidade nominal de C8. Outro importante fator verificado é o deslocamento para menores temperaturas do evento **(II)** para o conjunto de amostras C8 em relação às demais. Essas observações permitem concluir que há um aumento na decomposição de espécies presentes na superfície externa dos materiais sintetizados com C8.

**Tabela 6.** Variação de massa dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

Amostra	I	II	Varição Total
MFI	3,0 %	13,0 %	16,0 %
C16-5	3,2%	13,6%	16,8%
C12-5	8,1%	17,4%	25,5%
C8-5	8,6 %	13,8 %	22,4 %
C8-10	14,2 %	10,8 %	25,0 %
C8-15	16,4 %	10,6 %	27,0 %

Quanto a forma dos policristais das zeólitas, as micrografias de MEV-FEG (Figura 25) das amostras calcinadas revelaram a obtenção de partículas em forma de discos com aproximadamente 300 nm de diâmetro e 185 de altura. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para o tipo de metodologia de síntese empregada. Serrano et al.<sup>10</sup> obtiveram agregados de 300-400 nm formados por cristais da zeólita MFI com tamanhos em torno de 10 nm.

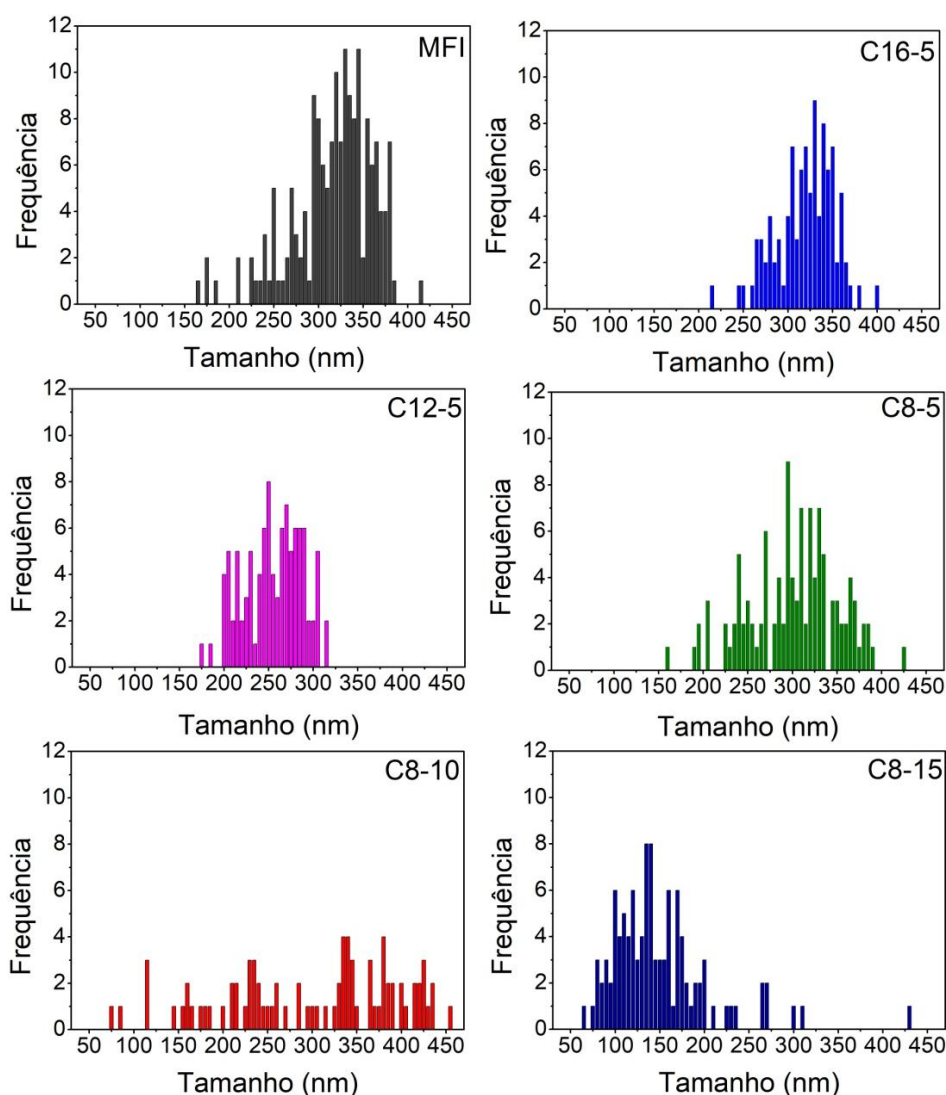


**Figura 25.** Micrografias de MEV-FEG das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas): (a) MFI, (b) C16-5, (c) C12-5, (d) C8-5, (e) C8-10 e (f) C8-15.

Com a adição de organossilanos se observa claramente a alteração na forma das partículas. Para a amostra C12-5 os discos são ligeiramente menores e com uma distribuição mais estreita de tamanhos, como pode ser observado no histograma presente na Figura 26. A micrografia da amostra C16-5 revela um alinhamento preferencial dos agregados cilíndricos, levando a grandes bastões. Este resultado é bastante intrigante visto que a análise por  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS não apresenta evidências da incorporação deste organossilano na zeólita. Porém, o ângulo de contato da C16-5 é aproximadamente o dobro do obtido para a amostra MFI e a TG revela uma variação de massa ligeiramente maior a da MFI. Além disso, a comparação com a curva de DTG da amostra de referência revela um pequeno deslocamento para maiores temperaturas do evento **(II)** na C16-5, pode estar relacionado com a união dos discos em bastões o que pode aumentar a dificuldade de saída dos compostos orgânicos do interior da estrutura. Sendo assim, pode-se

afirmar que o organossilano C16, apesar de não constatada a sua efetiva funcionalização, modifica a tendência de agregação secundária da zeólita MFI.

No caso das amostras contendo C8 é verificado que o aumento na quantidade do organossilano leva a perda gradual do formato cilíndrico resultando na amostra C18-15 constituída de agregados com diferentes formatos e tamanhos. Na amostra C8-5 o diâmetro dos agregados se encontra majoritariamente entre 250 e 350 nm, já para a C8-10 o histograma mostra uma ampla faixa, de 70-460 nm e, por fim, de 75-200 nm para a C8-15, evidenciando a redução do tamanho dos agregados com o aumento da quantidade. Esse efeito tem correlação com a termogravimetria, onde se observou que o aumento na quantidade de C8 favoreceu a saída do material orgânico em menores temperaturas, provavelmente devido a redução no tamanho dos agregados.

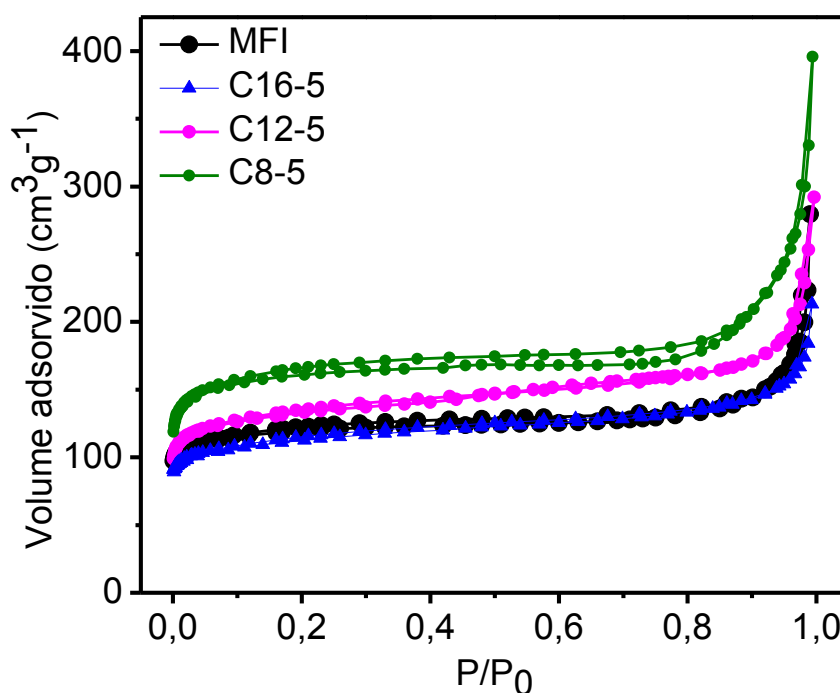


**Figura 26.** Histogramas de tamanhos de partículas para as zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.

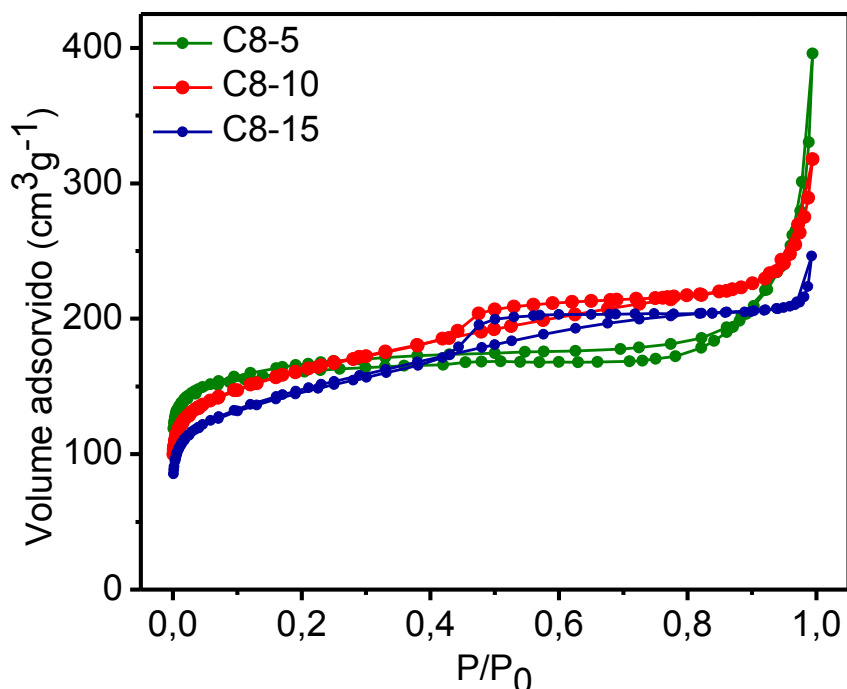
### 3.2.2 Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das zeólitas calcinadas são apresentadas nas Figuras 27 e 28 foram medidas com o intuito de avaliar o efeito dos diferentes organossilanos na obtenção de mesoporos. As isotermas das zeólitas MFI sintetizadas com 5% de organossilanos exibem um perfil semelhante à isoterma do Tipo I da classificação da IUPAC<sup>63</sup>, que apresenta um intenso aumento na quantidade adsorvida na região de baixas pressões relativas seguido de um extenso patamar, correspondendo ao preenchimento dos microporos<sup>64</sup>. O aumento progressivo do volume para pressões relativas superiores a 0,9 é observado em materiais que apresentam macroporos e se deve a condensação de N<sub>2</sub> nos espaços entre as partículas<sup>50,64</sup>.

Por outro lado, as isotermas das amostras C8-10 e C8-15, apresentam um laço de histerese para  $P/P_0 > 0,4$  (Figura 28), que é um fenômeno verificado em materiais mesoporosos devido ao fenômeno de condensação capilar do N<sub>2</sub> nos poros<sup>64</sup>. As histereses observadas são bastante semelhantes à do tipo H2, que de acordo com a classificação da IUPAC, é verificada em estruturas constituídas de redes interligadas por poros de diferentes formas e tamanhos<sup>65</sup>.



**Figura 27.** Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos de organossilanos (amostras calcinadas).



**Figura 28.** Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes quantidades do organossilano C8 (amostras calcinadas).

Na Tabela 7 estão contidas as propriedades texturais, bem como tamanho médio de partículas determinadas a partir das isotermas de adsorção. De forma geral, é possível notar a redução do tamanho das partículas e consequentemente o aumento da área externa com a adição de diferentes tipos e quantidades organossilanos. Isso demonstra que a funcionalização promoveu a estabilização dos núcleos da zeólita controlando o crescimento dos cristais. O tamanho das partículas obtidos através da fisssorção é menor que o observado na microscopia reforçando a ideia da agregação de partículas nanométricas da zeólita. O valor de área externa é de 86 m<sup>2</sup>/g para a amostra sem organossilano e passa para 130, 113 e 121 m<sup>2</sup>/g, para as zeólitas C12-5, C16-5 e C8-5, respectivamente. Aumentando a quantidade do organossilano C8 os valores de área externa aumentam progressivamente, atingindo valores da ordem de 288 m<sup>2</sup>/g para amostra C8-15.

A zeólita de referência apresentou um volume de microporos de 0,150 cm<sup>3</sup>/g, enquanto as amostras C12-5 e C16-5 revelaram valores próximos, 0,151 cm<sup>3</sup>/g e 0,128 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Em contrapartida, se observa que a C8-5 apresenta um valor superior, de 0,203 cm<sup>3</sup>/g. Na literatura, o volume de microporos para a zeólita MFI convencional é relatado entre 0,130-0,230 cm<sup>3</sup>/g<sup>66</sup>.

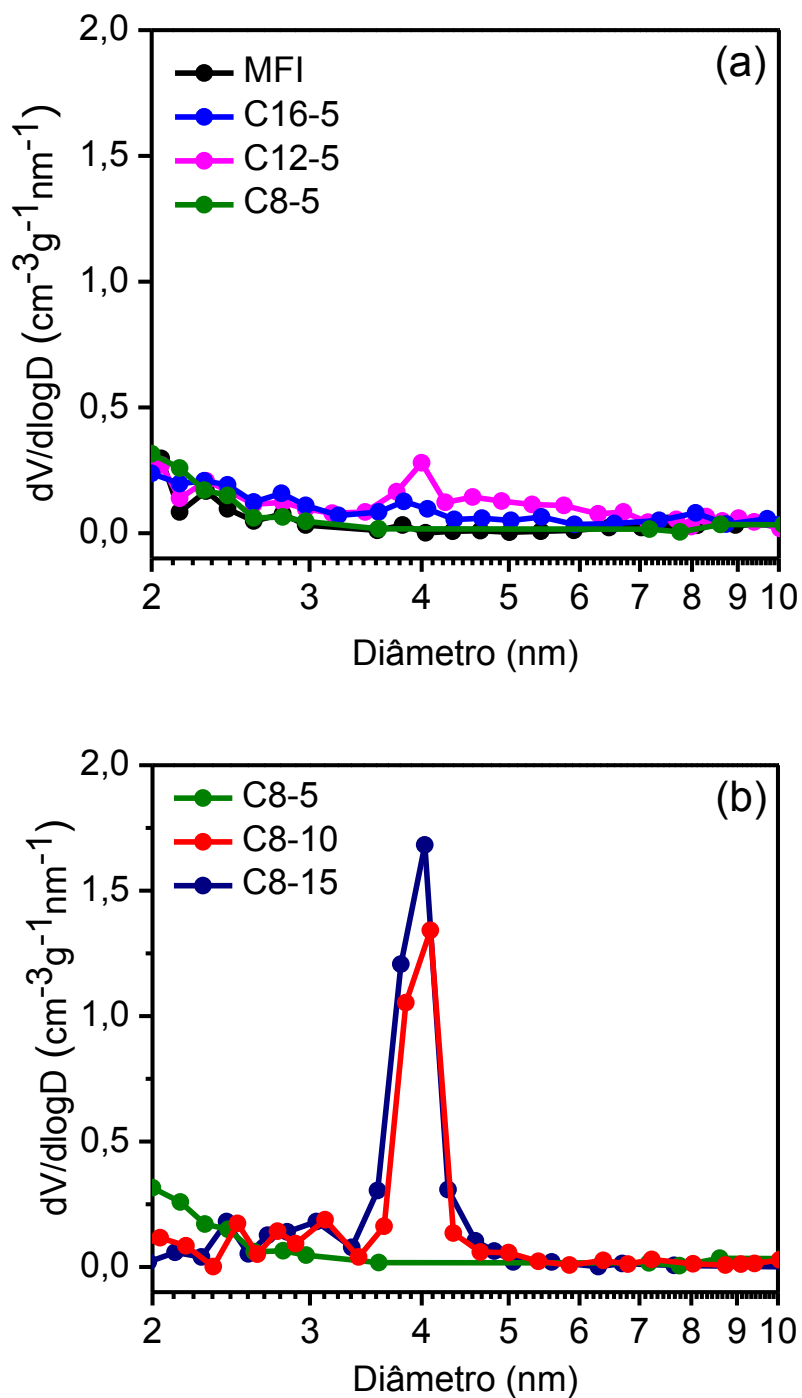
As amostras sintetizadas com 5% de organossilanos não revelaram um aumento significativo de mesoporos, mostrando que essa quantidade não é suficiente para a formação de uma família adicional de poros. Por outro lado, nota-se que quando utilizados 10 e 15% de C8 foram obtidos volumes de 0,211 cm<sup>3</sup>/g e 0,215 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Este aumento é acompanhado pela redução dos microporos, indicando que a formação dos mesoporos ocorre em detrimento dos microporos.

O aumento da área externa com a concentração organossilanos nas zeólitas C8, assim como a redução do volume de microporos pode ser associado com a termogravimetria conforme já foi discutido no Item 3.2.1. Nota-se que as amostras C8-10 e C8-15 apresentam uma maior variação de massa nas temperaturas de dessorção dos compostos na superfície externa e menor variação para as temperaturas de evaporação do interior dos microporos,

**Tabela 7.** Propriedades texturais e diâmetro médio de partícula das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas).

<b>Amostra</b>	<b>V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>D (nm)</b>
<b>MFI</b>	0,218	0,150	0,068	314	86	37
<b>C16-5</b>	0,216	0,128	0,088	268	113	28
<b>C12-5</b>	0,256	0,151	0,105	316	130	25
<b>C8-5</b>	0,299	0,203	0,096	428	121	27
<b>C8-10</b>	0,341	0,130	0,211	278	273	12
<b>C8-15</b>	0,317	0,102	0,215	220	288	11

A distribuição de tamanho de poros determinada pelo método BJH, Figura 29, mostra uma estreita distribuição de diâmetro de poros em torno de 4 nm para as amostras C8-10 e C8-15. O aumento na concentração de C8 leva a perda do formato cilíndrico das partículas como visto nas micrografias de MEV-FEG, mas também ao aumento da área externa e do volume de mesoporos. Dessa forma, a porosidade adicional observada nessas amostras está associada à perda da morfologia cilíndrica e consequente criação de mesoporos com diâmetro em torno de 4 nm entre as partículas (porosidade intercrystalina). A presença da histerese nas curvas de adsorção-dessorção também é um indicativo que maiores quantidades do organossilano C8 foram promissoras na obtenção de estruturas MFI hierárquicas contendo micro-mesoporos.

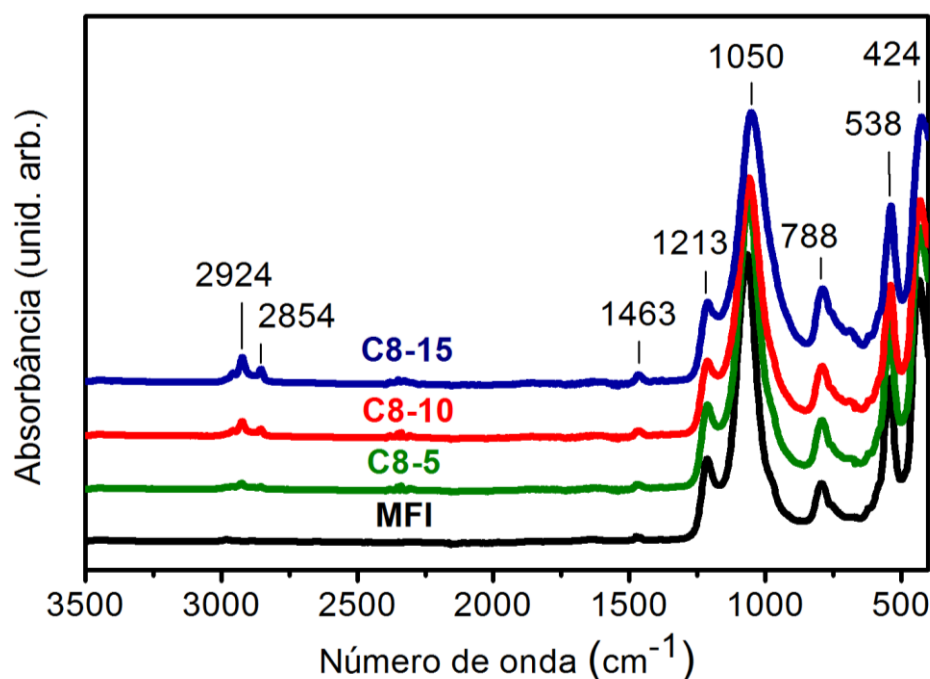


**Figura 29.** Distribuição BJH de diâmetro de poros das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos.

Diante do efeito positivo da adição de C8 no aumento da área externa e da porosidade, as amostras sintetizadas com este organossilano foram submetidas a um conjunto mais abrangente de caracterizações que são abordadas a seguir.

### 3.2.3. Características estruturais complementares das zeólitas C8

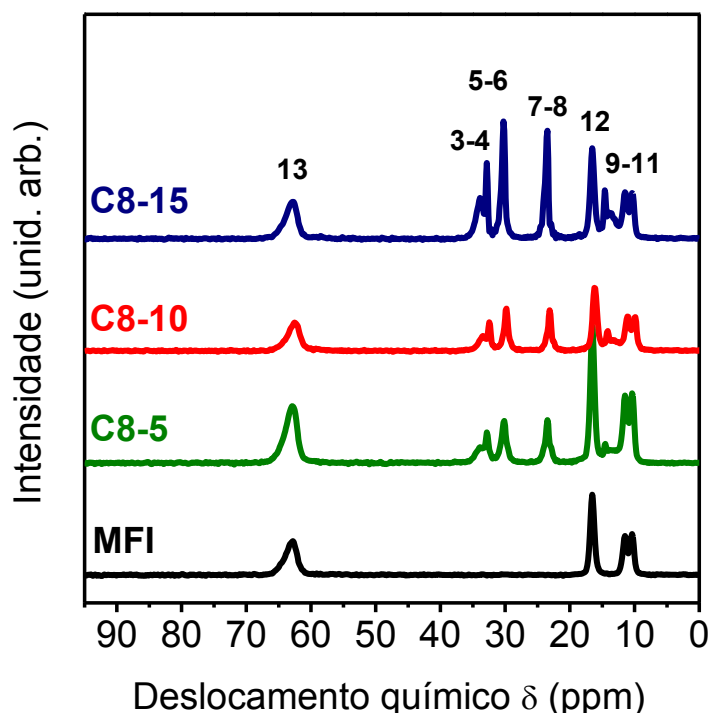
Nos espectros FTIR das zeólitas C8 e de referencia tal como sintetizadas (Figura 30) se observa o aumento progressivo nas bandas em 1465, 2924 e 2854  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação angular simétrica, estiramento assimétrico e estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_2$ , respectivamente, evidenciando uma maior presença de grupos orgânicos com o aumento na quantidade do organossilano<sup>67-70</sup>. As bandas na região entre 1050 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações  $\text{TO}_4$  (T = Si ou Al) e em 788  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento simétrico  $\text{TO}_4$ <sup>69,71,72</sup>. Já a presença da banda em torno de 538  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibração dos anéis de cinco membros da MFI (unidades pentasil), corroborando com os dados de DRX quanto à obtenção da estrutura. Por fim, a banda em 424  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular das ligações  $\text{TO}_4$ <sup>11,72</sup>.



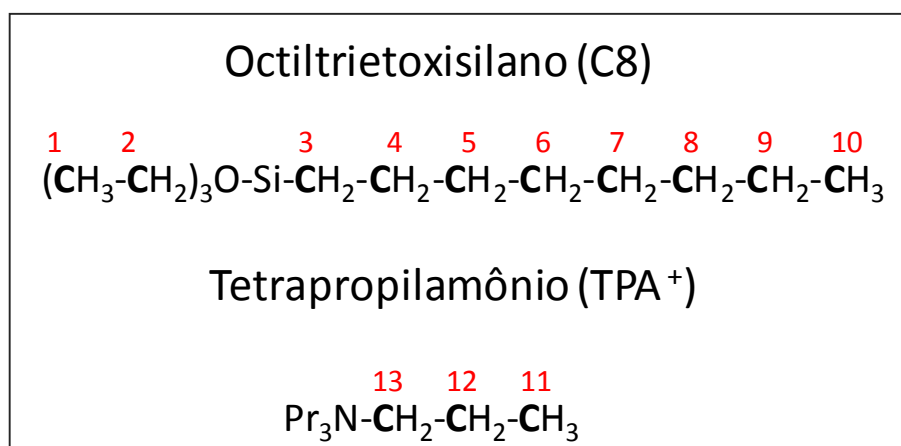
**Figura 30.** Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8 (amostras tal como sintetizadas).

A análise por  $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$  CP-MAS permite diferenciar as espécies de carbono provindas do íon  $\text{TPA}^+$  e do organossilano C8. Na Figura 31 os sinais nos espectros estão identificados numericamente para cada átomo de carbono representado na Figura 32. Essa análise permite confirmar a ligação das moléculas de C8 à estrutura MFI nas amostras tal como sintetizadas, conforme já constatado nos espectros de  $^{29}\text{Si}$ , e evidenciar a cadeia linear composta por oito carbonos nas amostras contendo

C8. Para a amostra MFI, nota-se a contribuição dos sinais em 10, 11, 16 e 63 ppm associadas aos carbonos da cadeia propil do TPA<sup>+</sup>. Ambos os sinais 10 e 11 ppm pertencem ao grupo metila e a divisão entre eles é atribuída a dois ambientes distintos dos grupos propil, nos canais retos e nos canais sinusoidais<sup>73</sup>. Esses sinais também são vistos nas amostras contendo C8, além dos deslocamentos em 12-14, 23 e 30-33 ppm que mostram a presença do organossilano nos materiais.



**Figura 31.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8 (amostras tal como sintetizadas).



**Figura 32.** Espécies de carbono referentes aos sinais em RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS das moléculas do organossilano C8 e íon TPA<sup>+</sup>. (Fonte: próprio autor).

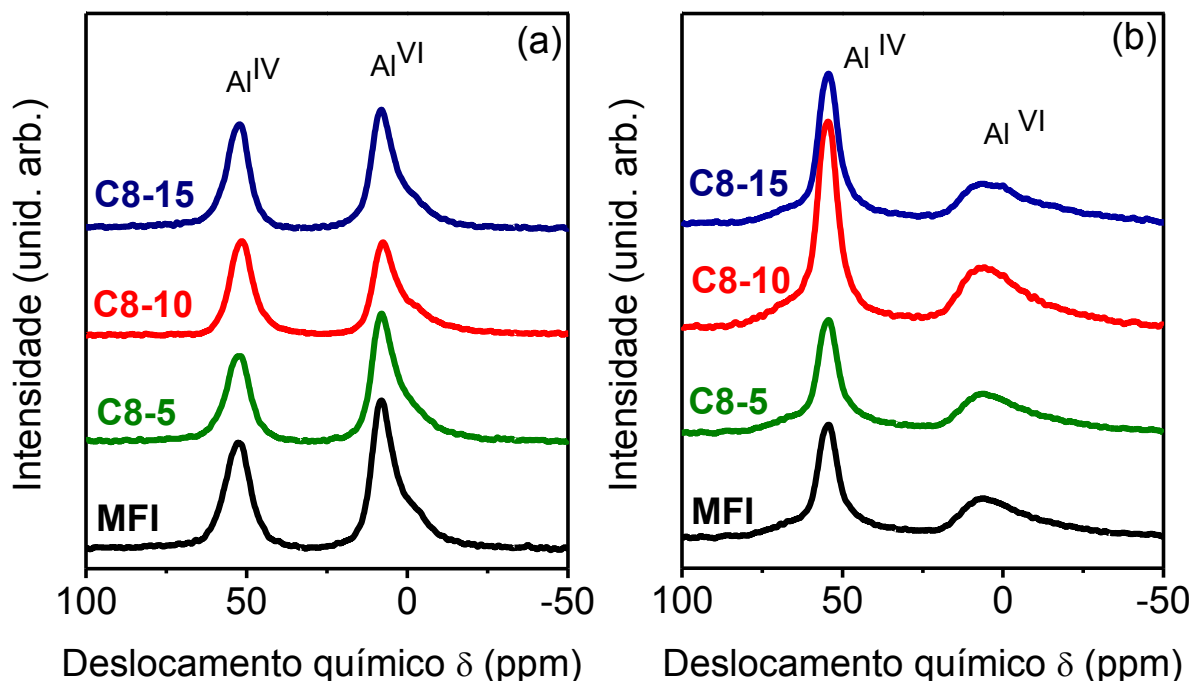
A quantidade de alumínio presente na estrutura é um fator importante, pois

afeta a distribuição da densidade de carga negativa, a capacidade de troca iônica, força dos sítios ácidos de Brønsted, a estabilidade térmica e a hidrofobicidade/hidrofilicidade<sup>1</sup>. A razão Si/Al para os materiais estudados encontra-se na Tabela 8 e os valores obtidos são inferiores a razão nominal dos precursores adicionados à síntese (Si/Al = 30), mostrando que nem toda a sílica foi incorporada ao material final.

**Tabela 8.** Razão Si/Al nas zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8.

<b>Amostra</b>	<b>Razão Si/Al</b>
<b>MFI</b>	17
<b>C8-5</b>	14
<b>C8-10</b>	16
<b>C8-15</b>	15

A determinação das espécies de alumínio presentes é um importante parâmetro a ser avaliado, pois tem relação direta com o desempenho das zeólitas em diversas aplicações. Na Figura 33 encontram-se os espectros de RMN <sup>27</sup>Al MAS obtidos para as amostras antes e após a calcinação. É importante destacar que os núcleos de <sup>27</sup>Al sofrem o efeito das interações quadrupolares por serem núcleos com spin I >1/2 o que naturalmente leva ao alargamento dos sinais de ressonância. Nos espectros são observados os sinais próximos de 54 ppm referentes as espécies de Al na rede (tetraédrico) e de 22 a -16 ppm referente as espécies de alumínio extra-rede (octaédrico). Os materiais tal como sintetizados (Figura 33a) possuem elevada proporção de alumínio extra-rede, cerca de 60% conforme as áreas relativas obtidas para os sinais e dispostas na Tabela 9. Isso mostra que nem todo o alumínio presente foi incorporado à estrutura da zeólita durante a síntese. Por outro lado, os espectros das amostras calcinadas revelam a redução do sinal de alumínio octaédrico, mostrando um aumento de aproximadamente 15% do alumínio na rede. As espécies octaédricas de alumínio podem bloquear os poros e prejudicar a acessibilidade aos sítios ativos. Uma possível solução para este problema pode ser a lavagem dos materiais com uma solução de ácido oxálico para lixiviação das espécies iônicas.



**Figura 33.** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$ -MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações de C8:(a) amostras tal como sintetizadas, (b) amostras calcinadas.

**Tabela 9.** Áreas relativas das espécies de Al presentes nos espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS.

Amostra	Tal c/ sint. (%) $\text{Al}^{\text{IV}}$	Tal c/ sint. (%) $\text{Al}^{\text{VI}}$	Calcinada (%) $\text{Al}^{\text{IV}}$	Calcinada (%) $\text{Al}^{\text{VI}}$	Incorporado (%)
MFI	40	60	54	46	14
C8-5	37	63	54	46	18
C8-10	44	56	57	43	13
C8-15	42	58	57	43	14

### 3.3. Conclusões parciais

Foi possível mostrar na primeira parte deste trabalho que a formação de uma família adicional de poros pode ser obtida em cristais nanométricos da zeólita MFI a depender da natureza e da quantidade do organossilano empregado. As moléculas de octiltrimetoxissilano (C8) e de dodeciltriétoxissilano (C12) mostraram resultados promissores no controle das propriedades texturais das zeólitas. Constatou-se que esses organossilanos foram funcionalizados na estrutura zeolítica. No entanto, a formação de uma família de mesoporos só foi observada para as amostras sintetizadas com 10 e 15% de C8. Quantidades acima de 5% para o organossilano C12 não foram avaliadas, mas o aumento na área externa específica e na capacidade de adsorção total da amostra C12-5 são evidências de que maiores

concentrações deste organossilano pode promover a geração de mesoporos. A amostra com hexadeciltrimetoxissilano (C16) apresentou propriedades texturais semelhantes à amostra de referência, indicando que não ocorre a funcionalização da zeólita com as moléculas de C16. Assim sendo, os resultados demonstram a viabilidade de preparar zeólitas com estrutura MFI e porosidade hierárquica contendo micro-mesoporos utilizando o organossilano C8.

**Capítulo 4**  
**Estudo da adição de dodecano como molde para**  
**geração de macroporos**

## **4.1. Introdução**

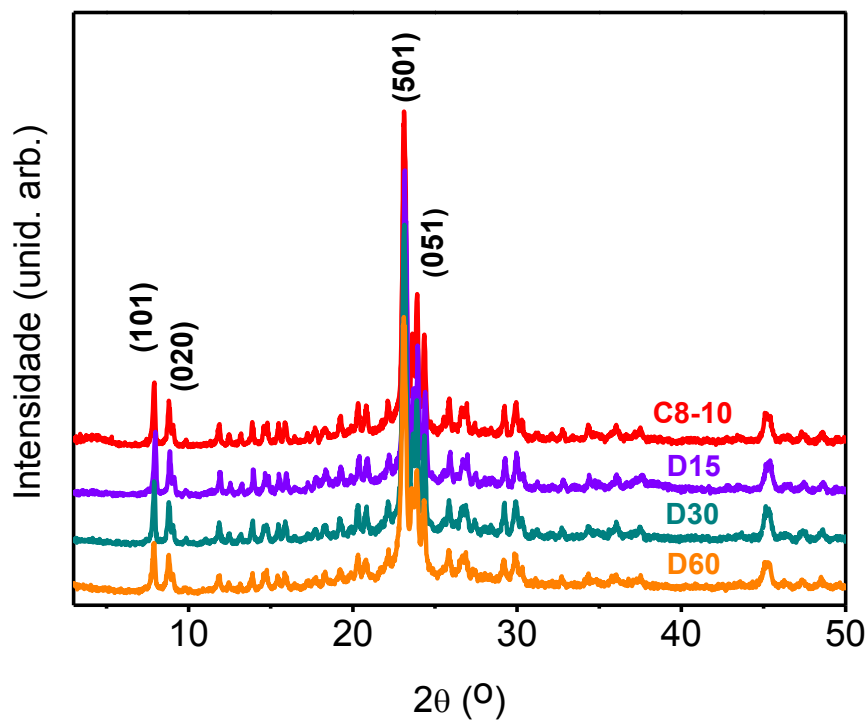
Neste capítulo é apresentado o estudo da adição de dodecano nas sínteses de estruturas MFI funcionalizadas com a finalidade de promover a geração de macroporos. Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior a concentração de 10% do organossilano octiltrióxido (C8) foi adotada nesta etapa devido a maior capacidade de adsorção e elevada área externa específica  $\cong 273 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  apresentada pela zeólita C8-10.

Para tanto, foram avaliadas as proporções molares de 15, 30 e 60 de dodecano nas propriedades texturais finais da zeólita MFI. Além disso, os materiais foram analisados por diversas técnicas para caracterização estrutural e de algumas propriedades.

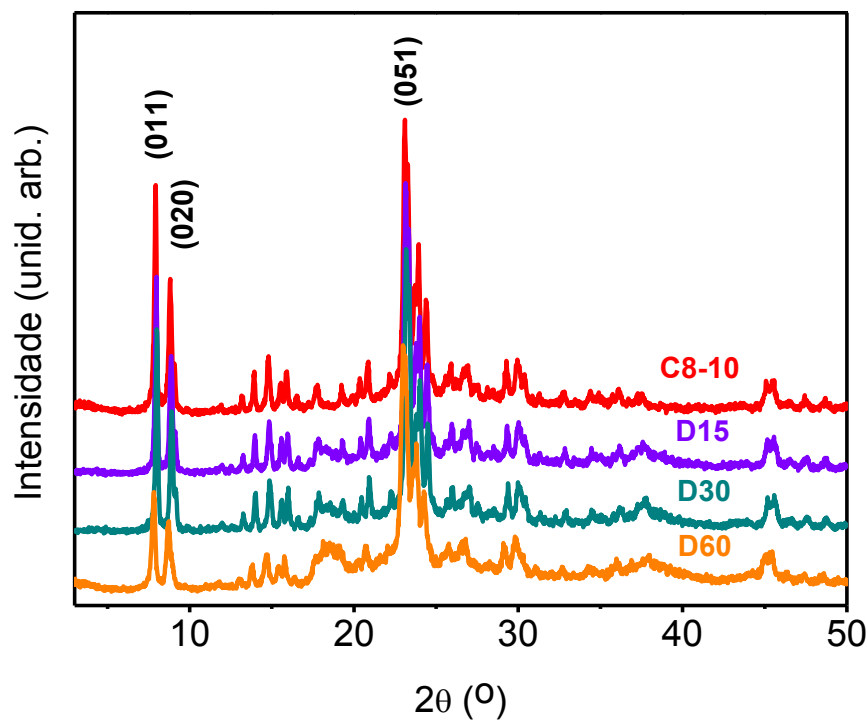
## **4.2. Resultados e Discussão**

### **4.2.1. Caracterização estrutural, morfológica e molhabilidade**

Os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de dodecano mostram que a estrutura MFI foi formada e a presença de uma fase óleo não interferiu na obtenção da zeólita, (Figura 34). A estrutura manteve-se após o processo de calcinação (Figura 35).

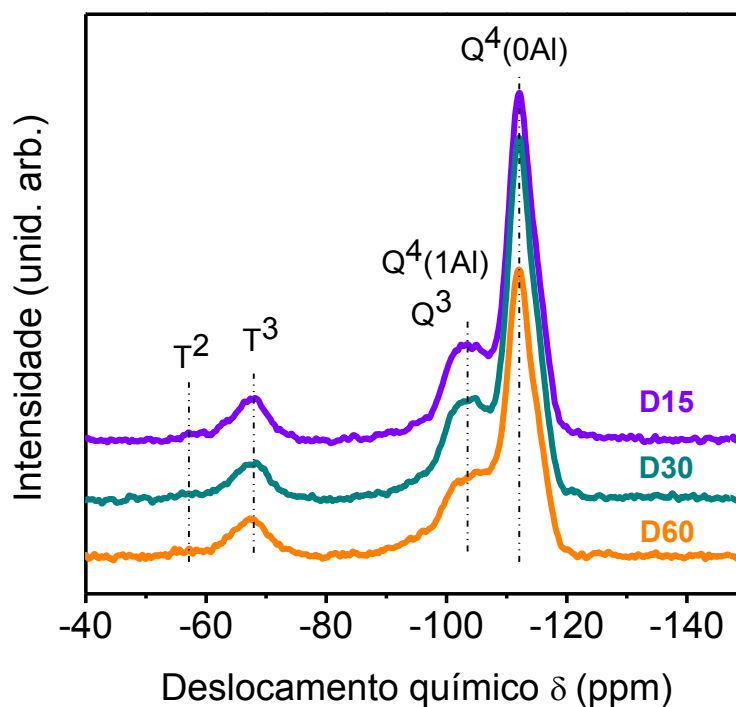


**Figura 34.** Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas).



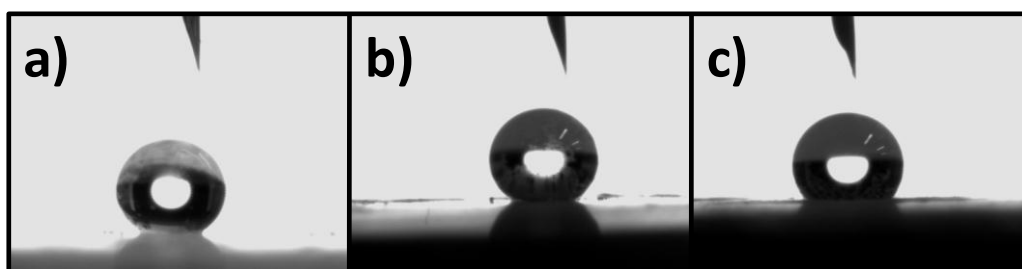
**Figura 35.** Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas).

Na análise por RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS, Figura 36, observa-se que a funcionalização com C8 é mantida. Porém, nota-se que há uma pequena contribuição do sinal na região próxima de -57 ppm correspondendo a espécies  $\text{T}^2$ , indicando a existência de moléculas de C8 parcialmente ligadas à zeólita.



**Figura 36.** Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas).

A funcionalização também é verificada a partir das imagens das gotas de água usadas na determinação do ângulos de contato (Figura 37 e Tabela 10). O formato esferoidal das gotas indica que as amostras apresentam elevada hidrofobicidade. Além disso, a diminuição do ângulo de contato mostra que a molhabilidade se torna mais favorável com o aumento da concentração da fase óleo.

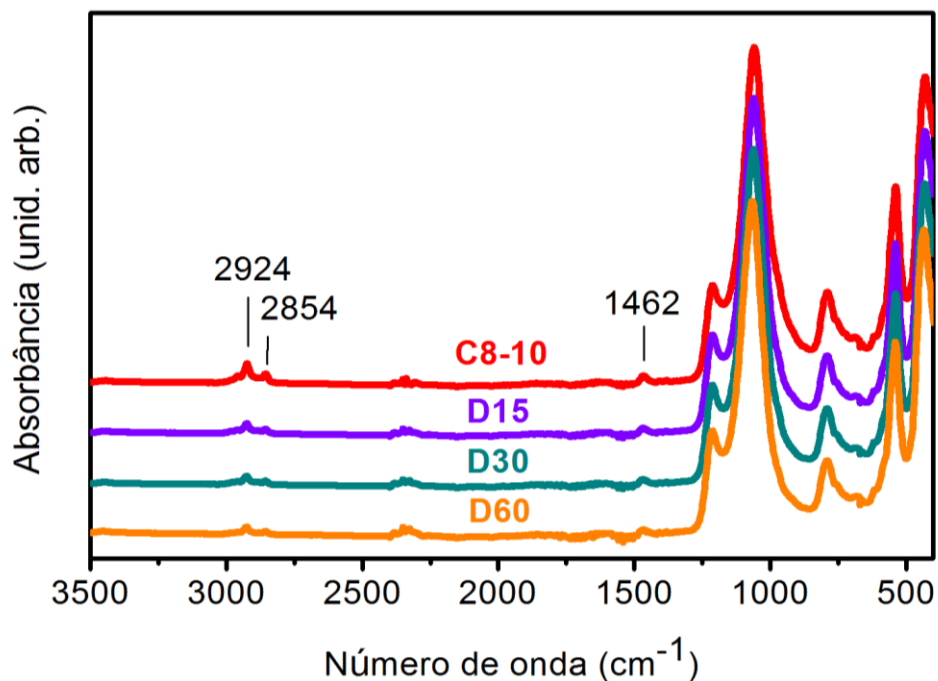


**Figura 37.** Imagem das gotas de água sobre as zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas): (a) D15, (b) D30 e (c) D60.

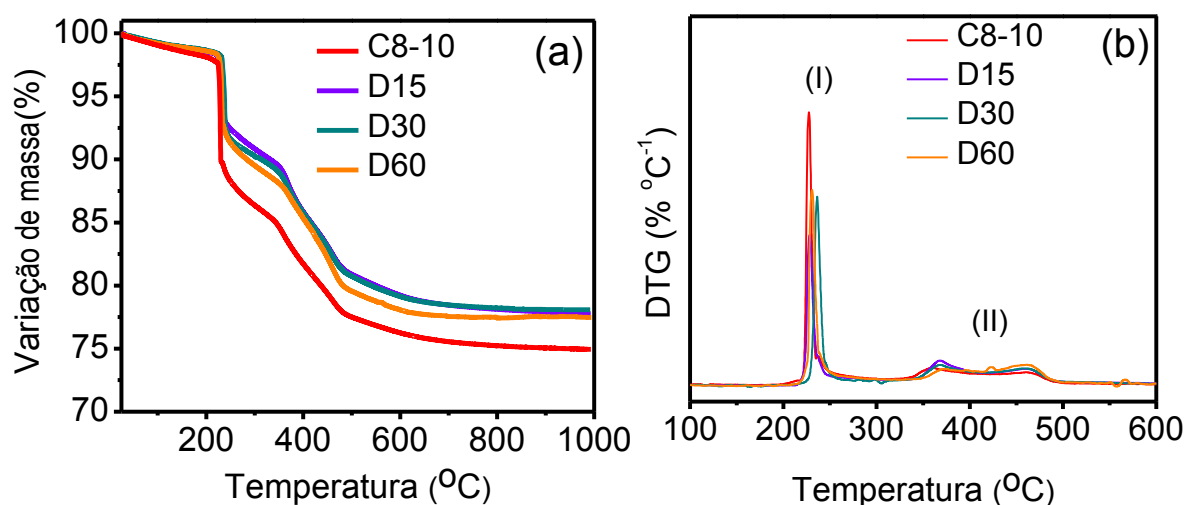
**Tabela 10.** Ângulo de contato das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo médio (°)</b>
<b>C8-10</b>	139,5
<b>D15</b>	137,7
<b>D30</b>	135,5
<b>D60</b>	125,6

Quando os espectros de FTIR dos materiais são comparados com a amostra C8-10 vemos que as bandas referentes às vibrações dos grupos orgânicos são gradativamente reduzidas com a concentração do óleo o que indica menor presença de orgânico e conseqüentemente de organossilano nessas amostras (Figura 38). Essa hipótese foi confirmada com a análise das curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 39 e na Tabela 11, onde se constata um perfil de decomposição térmica bastante semelhante, porém com menor variação de massa total (cerca de 3%) para os materiais sintetizados com o óleo. Esse resultado possivelmente tem sua explicação no procedimento de lavagem e filtração do sólido ao término da cristalização, no qual a maior parte da fase óleo acaba sendo retirada. Como o organossilano C8 possui uma cadeia linear contendo oito carbonos e uma extremidade contendo um átomo de silício que é um elemento cuja eletronegatividade é próxima do carbono (Si = 1,9 e C = 2,6)<sup>74</sup>, a natureza da molécula é pouco polar e possui elevada afinidade pela fase apolar óleo. Dessa forma, essas moléculas não são totalmente incorporadas na estrutura zeolítica estão sendo lixiviadas juntamente com a fase óleo durante a lavagem. Uma pequena contribuição de espécies T<sup>2</sup> verificada nos espectros de RMN de <sup>29</sup>Si reforça a ideia da presença de moléculas C8 que não estão com os três grupos etoxi totalmente funcionalizados.



**Figura 38.** Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas).

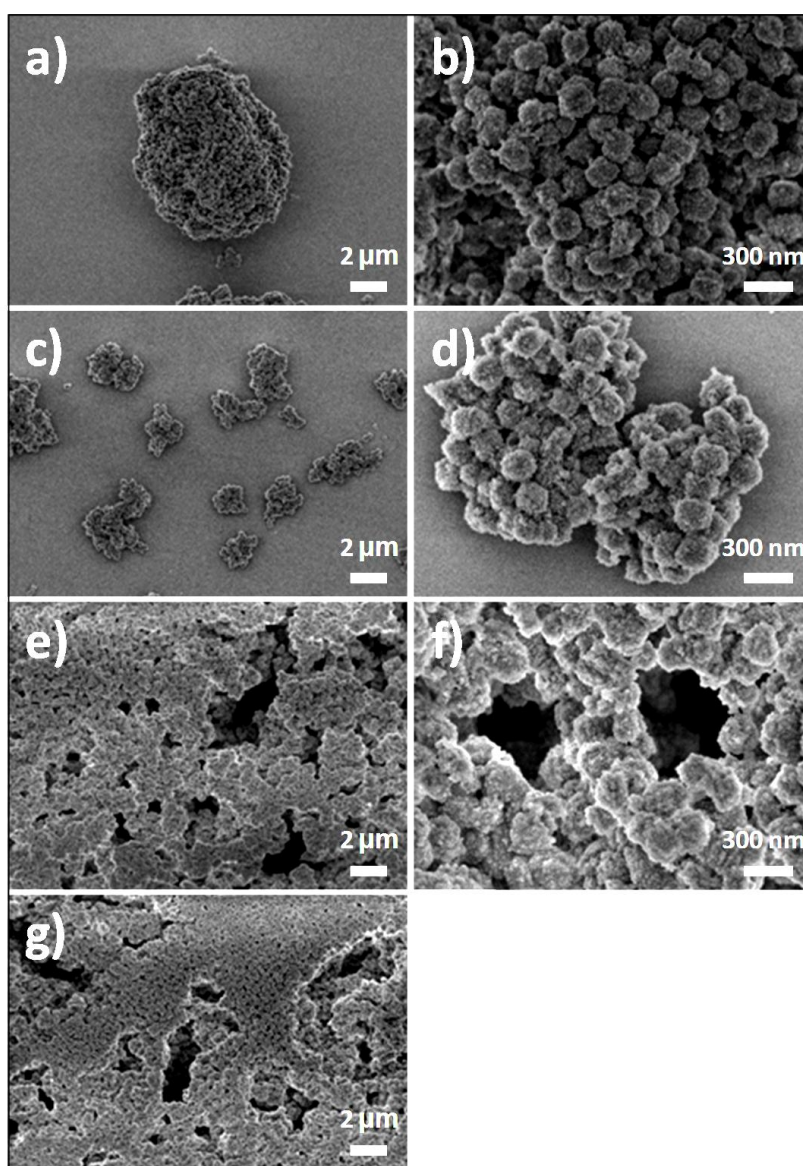


**Figura 39.** Curvas de termogravimetria das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas): (a) TG e (b) DTG.

**Tabela 11.** Variação de massa das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

Amostra	I	II	Variação total
C8-10	14,2 %	10,8 %	25,0 %
D15	9,9%	12,3%	22,2%
D30	9,8%	12,5%	22,3%
D60	9,6%	12,9%	22,5%

As micrografias de MEV-FEG dos materiais calcinados são apresentadas na Figura 40. As amostras são compostas por partículas nanométricas agregadas em discos, semelhantes as observadas nos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos, mas com empacotamentos distintos. As amostras D15 e D30, sintetizadas com as menores concentrações de dodecano são formadas por agregados dispersos. Na amostra D60 se verifica grandes agregados que formam poros com tamanho superior a 50 nm, resultando em uma família de macroporos. Uma discussão mais detalhada sobre a porosidade dessas amostras é apresentada no próximo tópico.

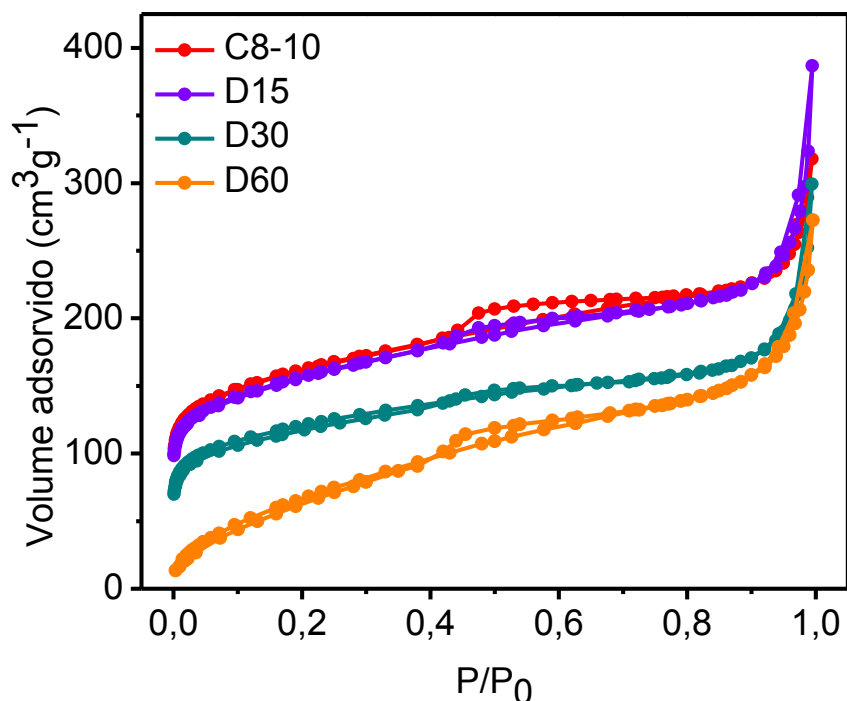


**Figura 40.** Micrografias de MEV-FEG dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas): (a)-(b) D15, (c)-(d) D30 e (e)-(g) D60.

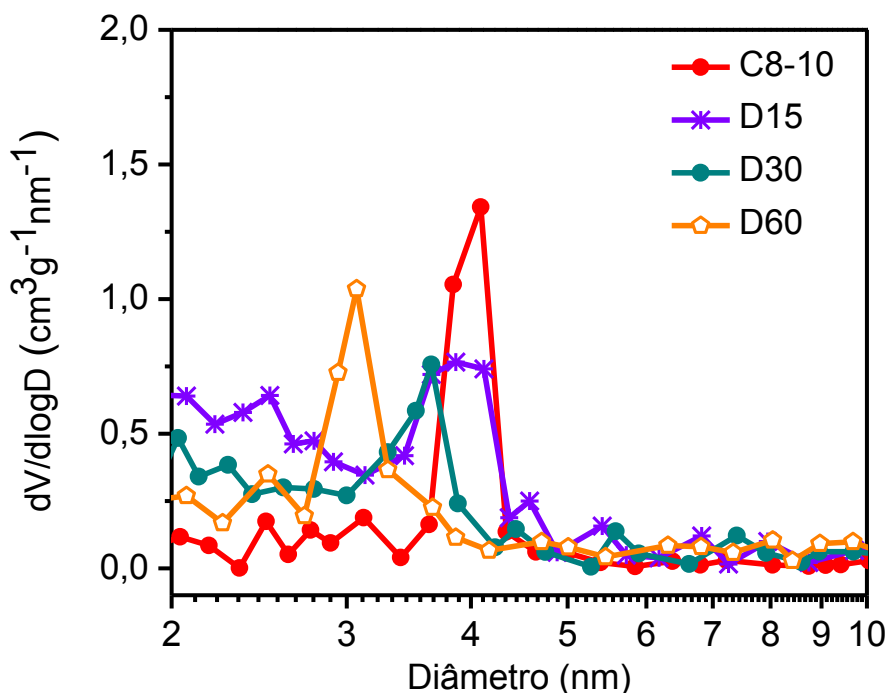
#### 4.2.2. Propriedades Texturais

Para avaliar os efeitos da adição de dodecano nas propriedades texturais da MFI foram obtidas as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH, Figuras 41 e 42. Nota-se a redução da área do laço de histerese e do volume total adsorvido para as amostras sintetizadas nas proporções de 30 e 60 de dodecano. Na amostra D15 constata-se um aumento da capacidade de adsorção em  $P/P_0 \cong 0,9$  em relação a C8-10, enquanto a amostra D30 apresenta uma redução de adsorção ao longo de toda a isoterma. A amostra D60 mostra um perfil intermediário entre as isotermas dos tipos I e II, sendo que o tipo IV é característico de sólidos não porosos ou macroporos segundo a classificação da IUPAC<sup>64</sup>. Entretanto, a confirmação da obtenção da zeólita MFI através da difratometria de raios X demonstra que não se trata um sólido não poroso.

Nas curvas de distribuição de tamanho de mesoporos, Figura 42, verifica-se a nas zeólitas C8-10 e D15 a presença de uma família de poros em torno de 4 nm, enquanto as amostras D30 e D60 possuem uma distribuição entre 3 e 4 nm.



**Figura 41.** Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas).



**Figura 42.** Distribuição BJH de diâmetro de mesoporos das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

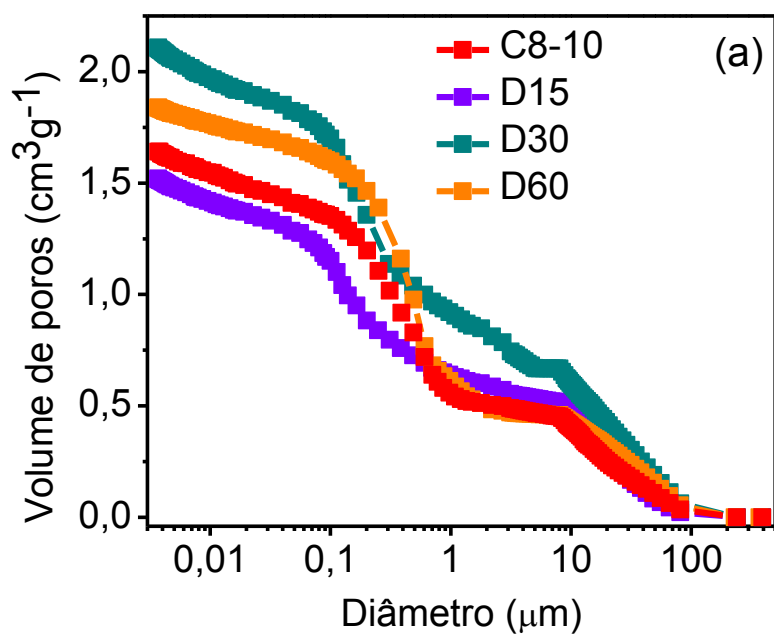
Os valores dos parâmetros da textura porosa apresentados na Tabela 12 permitem visualizar que o aumento na quantidade da fase óleo provoca uma redução da área externa e do volume de micro e mesoporos. Também é interessante notar uma redução de aproximadamente 50% no volume de microporos para a amostra D60 com  $0,060 \text{ cm}^3/\text{g}$ , um valor não esperado para uma zeólita<sup>66</sup>. Uma explicação para o baixo valor encontrado pode estar relacionada com as limitações do modelo matemático aplicado na obtenção desses parâmetros, no caso o método *t-plot* (Item 2.3.8). Galarneu et al.,<sup>48</sup> realizaram um estudo para avaliar a validade do método *t-plot* em zeólitas com porosidade hierárquica demonstrando que este método pode levar a uma subestimação de até 40% no volume de microporos. Os autores atribuem essa limitação ao fato de para uma dada superfície e pressão, a espessura do filme de adsorbato nos micro e mesoporos “pequenos” ( $< 10\sigma$ , sendo  $\sigma$  o diâmetro do adsorbato) aumenta com a diminuição do tamanho do poro devido ao efeito de curvatura dos poros. Essa situação é concebível no caso da amostra D60, pois a distribuição BJH mostra a redução para 3 nm no diâmetro de poro o que obedece a relação de  $10\sigma$  abordada por Galarneu ( $\sigma = 0,36 \text{ nm}$  para  $\text{N}_2$ ). Outro estudo recente demonstrou a limitação do uso do *t-plot* na família de sílicas porosas SBA e exemplos utilizando o auxílio de outras metodologias<sup>75</sup>. De maneira

geral, para uma estimativa mais correta do volume de microporos da amostra D60 é necessário um estudo mais aprofundado levando em conta diferentes metodologias. Os diagramas t estão dispostos no Apêndice B.

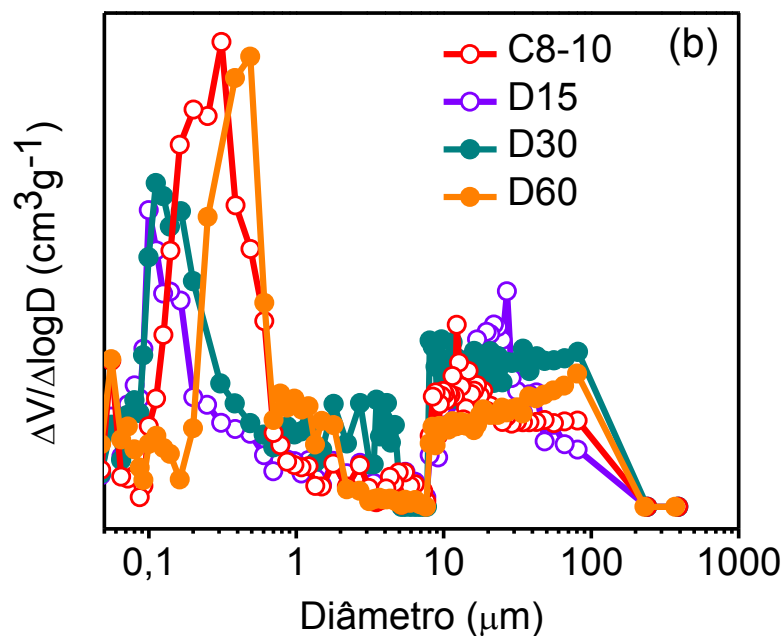
**Tabela 12.** Propriedades texturais e diâmetro médio de partícula das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

<b>Amostra</b>	<b>V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>D (nm)</b>
<b>C8-10</b>	0,341	0,130	0,211	278	273	12
<b>D15</b>	0,336	0,117	0,219	249	285	11
<b>D30</b>	0,255	0,090	0,165	193	219	15
<b>D60</b>	0,229	0,060	0,169	113	172	19

O volume e a distribuição de tamanho de macroporos foram avaliados por porosimetria de mercúrio e são apresentados nas Figuras 43 e 44, e na Tabela 13. A amostra C8-10 sintetizada sem adição da fase óleo mostra uma distribuição de poros com tamanhos em torno de 0,3  $\mu\text{m}$ . Já as amostras D15 e D30 apresentam uma redução nos tamanhos com a distribuição centrada em 0,1  $\mu\text{m}$ , sendo mais estreita para a zeólita D15. A amostra D60 exibe poros com diâmetros em torno de 0,5  $\mu\text{m}$ . A principal diferença entre o volume de poros dos materiais é observada na região entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$ , na qual as amostras D30 e D60 possuem um maior volume de poros, não havendo diferença significativa nas demais regiões. Contudo, se observa que mesmo a amostra sintetizada sem óleo apresenta macroporos que são gerados pelo empacotamento dos agregados de partículas. Dessa forma, podemos afirmar que o dodecano não promove a formação dos macroporos, mas influencia no empacotamento promovendo uma expansão dos diâmetros na amostra D60. Além disso, através das micrografias da amostra D60 (Figura 40 e-g) podemos afirmar que os macroporos foram formados pela organização dos agregados zeolíticos em torno de regiões da fase óleo. Essa organização pode ser explicada pela afinidade química entre os núcleos zeolíticos funcionalizados e com características hidrofóbicas e a fase dodecano apolar. Assim, no momento da calcinação os compostos orgânicos são eliminados originando os macroporos.



**Figura 43.** Volume de poros em função do diâmetro das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras sintetizadas).



**Figura 44.** Distribuição diferencial de tamanho de poros dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

**Tabela 13.** Propriedades texturais obtidas por porosimetria de mercúrio das zeólita sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.

<b>Amostra</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros entre 0,1-0,5 µm (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>C8-10</b>	1,64	1,04
<b>D15</b>	1,52	0,86
<b>D30</b>	2,11	1,27
<b>D60</b>	1,84	1,26

#### **4.3. Conclusões Parciais**

A adição das proporções molares 15, 30 e 60 do dodecano não interferiram na obtenção da zeólita mostrando que é possível utilizar essa substância em meios de síntese hidrotermal para síntese da estrutura MFI. Foi possível constatar que as menores concentrações de dodecano avaliadas não promoveram uma variação significativa nas propriedades texturais dos materiais em relação à amostra funcionalizada com 10% do organossilano C8. No entanto, a amostra D60 sintetizada com uma maior concentração mostrou que a presença da fase óleo promove uma organização distinta dos agregados zeolíticos, gerando macroporos com aproximadamente 0,5 µm. Dessa forma, conclui-se que é possível controlar a formação dos macroporos em zeólitas MFI funcionalizadas variando-se a concentração da fase óleo.

## **Capítulo 5**

### **Conclusões**

## 5.1. Conclusões gerais

Com esse estudo constatou-se que a obtenção de poros hierárquicos na zeólita MFI é dependente da natureza e da quantidade do organossilano empregado. Quando avaliou-se o efeito do tipo de organossilano foi possível verificar que o octiltriétoxissilano (C8) e o dodeciltriétoxissilano (C12) apresentaram maior afinidade química pela fase zeolítica em condições hidrotermais e foram efetivamente incorporados na estrutura. Além disso, esses organossilanos promoveram um aprimoramento das características texturais com o aumento do volume total de poros e da área externa específica das zeólitas. Por outro lado, constatou-se que o hexadeciltrimetoxissilano (C16) não foi funcionalizado levando a obtenção da zeólita com propriedades semelhantes a zeólita não modificada. No entanto, a presença de micro-meso-macroporos hierárquicos com considerável volume de mesoporos foi observada apenas com o emprego de maiores quantidades de octiltriétoxissilano. Os mesoporos intercristalinos gerados se deram pela perda do formato de disco das zeólitas promovendo um considerável aumento na área externa dos materiais. Além disso, o mesoporos possuem uma estreita distribuição de diâmetros em torno de 4 nm. Com a segunda etapa de estudos, onde objetivou-se avaliar a influência da adição de uma fase óleo após a funcionalização com C8 verificou-se a viabilidade da nova metodologia de síntese. Os resultados demonstram que menores proporções molares do óleo estão associadas a macroporos de menores diâmetros, enquanto que uma maior proporção produz o aumento do diâmetro de macro mas reduz o diâmetro de mesoporos. Sendo assim, conclui-se que é possível controlar o diâmetro dos poros hierárquicos em zeólitas MFI micro-meso-macroporosas de acordo com a aplicação desejada por meio da funcionalização com C8 e da variação da proporção do óleo adicionada na etapa subsequente.

## **Perspectivas Futuras**

Serão realizados testes catalíticos na reação de eterificação do glicerol, uma reação que tem como produto a formação de anéis aromáticos que são moléculas volumosas e, dessa forma, são ideais para avaliar as propriedades texturais aprimoradas na zeólita MFI. Estes testes já foram iniciados e alguns parâmetros de reação já estão otimizados.

## Referências

1. Braga, A. A. C. & Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quim. Nova.** v. 30, p. 178–188, 2007.
2. Mascarenhas, A. J. S., Oliveira, E. C. & Pastore, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seus Tamanhos. **Cad. Temáticos Química Nov. na Esc.** p. 25–34, 2001.
- 3 Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. & Chen, J. Synthesis, Structure, and Characterization of Mesoporous Materials. in **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials.** Jhon Wiley & Sons Asia Pte Ltd, 2007. cap 8, p. 469–60.
4. Schwieger, W. *et al.* Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chem Soc Ver.** v. 45, p. 3353–3376, 2016.
5. Sharma, P., Han, M. H. & Cho, C. H. An emulsion-based droplet hydrothermal synthesis method for the production of uniform sized zeolite nanocrystals. **J. Colloid Interface Sci.** v. 422, p. 45–53, 2014.
6. Zhang, H. & Cooper, A. I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. **Soft Matter.** v. 1, p. 107–113, 2005.
7. Zhang, H., Hardy, G. C., Khimyak, Y. Z., Rosseinsky, M. J. & Cooper, A. I. Synthesis of Hierarchically Porous Silica and Metal Oxide Beads Using Emulsion-Templated Polymer Scaffolds. **Chem. Mater.** v 16, p. 4245–4256, 2004.
8. Lee, S. & Shantz, D. F. Zeolite Growth in Nonionic Microemulsions : Synthesis of Hierarchically Structured Zeolite Particles. **Chem. Mater.** v. 17, p. 409–417, 2005.
9. Möller, K. & Bein, T. Mesoporosity--a new dimension for zeolites. **Chem. Soc. Rev.** v. 42, p. 3689–707, 2013.
10. Serrano, D. P. *et al.* Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization. **Chem. Mater.** p. 216, v. 641–654, 2009.
11. Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Rodriguez, J. M. & Peral, A. Effect of the organic moiety nature on the synthesis of hierarchical ZSM-5 from silanized protozeolitic units. **J. Mater. Chem.** p. 18, v. 4210–4218, 2008.
12. Choi, M. *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nat. Mater.** p. 5, v. 718–723, 2006.
13. Serrano, D. P. *et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 by silanization and alkoxylation of protozeolitic units. **Catal. Today.** p 168, v. 86–95, 2011.
14. Gonçalves, V. L. ., P. Pinto, B., C. Silva, J. & Mota, C. J. . Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catal. Today,** v. 133–135, p. 673–677, 2008.
15. Serrano, D. P., Escola, J. M. & Pizarro, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.** p. 42, v. 4004–4035, 2013.
- 16 Meier, W. M., Olson, D. H. & Baerlocher, C. **Atlas of zeolite structure types.** p. 1-19. (Elsevier, 2001). 82
17. Zeolites, C. on N. **Index of Natural Zeolites Datasheets.** Commission on Natural Zeolites. Disponível em: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm>. (Acessado em: 21de Novembro 2017)

18. **Framework Type Codes**. Structure Commission of the International Zeolite Association (2017). Disponível em: <http://www.iza-structure.org/>. (Acessado em: 21 de Novembro de 2017)
- 19 Cubillas, P. & Anderson, W. M. Synthesis, Reactions and Applications. in **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. cap. 7, p. 1-50.
20. Luna, F. J. & Schuchardt, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. **Quim. Nova**. p. 24, v. 885–892, 2001.
21. Martins, L. & Cardoso, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Quim. Nova**. p. 29, v. 358–364, 2006.
22. Dutta, K. P., Pramatha, P. **Zeolites: A Primer**. Aurebach, S. M., Carrado, A. K. Dutta, K. P. In: Handbook of Zeolite Science and Technology. Marcel Dekker, 2003. cap. 1, p. 15-39.
23. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors , intermediates and reaction mechanism. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 82, p. 1–78, 2005.
24. Grecco, S. de T. F., Rangel, M. do C. & Urquieta-González, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Quim. Nova**. p. 36, v. 131–142, 2013.
25. Moreno, E. L. & Rajagopal, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Quim. Nova**. v 37, p. 1410–1416, 2014.
26. Wright, P. A. & Pearce, G. M. Structural Chemistry of Zeolites. in: **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010 . cap. 7. p. 171–204.
27. Zimmermann, N. E. R. & Haranczyk, M. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. **Cryst. Growth Des.** v. 16, p. 3043–3048, 2016.
28. Di, I., Kokkoli, E., Terasaki, O. & Tsapatsis, M. Surface Structure of Zeolite ( MFI ) Crystals. **Chem. Mater.** v. 10, p. 5226–5232, 2004.
29. Flanagan, D. M. U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Zeolites Statistics and Information. **ZEOLITES (NATURAL): Data in metric tons unless otherwise noted** 190–191 (2017). Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>. (Acessado em: 20 de Novembro de 2017)
30. da Luz, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnológica Mineral, v. 68, p. 35, 1995). Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/132>. (Acessado em: 20 de Novembro de 2017)
31. Rezende, N. G. A. & Angélica, R. S. Sedimentary Zeolites in Brazil. **Mineral. Petrogr. Acta**. v. 42, p. 71–82, 1991.
32. Ruiz, M. **Zeólitas em Amígdalas do basalto das cidades de Araraquara e Serrana - São Paulo**. 2001, 74 f. Tese de Doutorado. (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
33. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites : History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chem. Rev.** p. 103, v. 663–701, 2003.

34. Maschmeyer, T. & van de Water, L. An Overview of Zeolite, Zeotype and Mesoporous Solids Chemistry: Design, Synthesis and Catalytic Properties. in: **Catalysts for Fine Chemical Synthesis**. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. vol. 4, cap. 1, p. 1-30.
35. Davis, M. E., Katz, A. & Ahmad, W. R. Rational catalyst design via imprinted nanostructured materials. **Chem. Mater.** p. 8, v. 1820–1839, 1996.
36. Cardoso, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. Gráfica da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1987. p. 151-179
37. Schoeman, B. J. A high temperature in situ laser light-scattering study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1. **Zeolites**, v. 18, p. 97–105, 1997.
38. Houaiss, A., Villar, M. de S. & Franco, de M. M. F. Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa. (Objetiva Ltda, 2001).
39. Pérez-Ramírez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H. & Groen, J. C. Hierarchical zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, p. 2530–2542, 2008.
40. Ding, K. *et al.* Constructing Hierarchical Porous Zeolites via Kinetic Regulation. **J. Am. Chem. Soc.** p. 137, v. 11238–11241, 2015.
41. Mitchell, S., Pinar, A. B., Kenvin, J., Crivelli, P. & Pe, J. Structural analysis of hierarchically organized zeolites ". **Nat. Commun.** 2015.
42. Ivanova, I. I. & Knyazeva, E. E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. **Chem. Soc. Rev.** p. 42, v. 3671–88, 2013.
43. Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H. & Groen, J. C. Hierarchical zeolites : enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, p. 2530–2542, 2008.
44. Luna, F. J. Argilas Pilarizadas: Uma Introdução. **Quim. Nova.** v. 22, p. 104–109 , 1999.
45. Li, H. *et al.* Synthesis of a hierarchically macro-/mesoporous zeolite based on a micro-emulsion mechanism. **J. Mater. Chem.** v. 21, p. 19395–19401, 2011.
46. Na, K., Choi, M. & Ryoo, R. Microporous and Mesoporous Materials Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous Mesoporous Mater.** v.166, p. 3–19, 2013.
47. Luz, a. P., Ribeiro, S. & Pandolfelli, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica.** v. 54, p. 174–183, 2008.
48. Galarneau, A., Rodriguez, J. & Coasne, B. Validity of the t – plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro / Mesoporous Materials. **Langmuir.** p. 30, v. 13266–13274, 2014.
49. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.** v. 73, p. 373–380, 1951.
50. Song, W., Justice, R. E., Jones, C. A., Grassian, V. H. & Larsen, S. C. Synthesis , Characterization , and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. **Langmuir.** v. 20, p. 8301–8306, 2004.
51. WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.* **17**, 273–283 (1921).

52. WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Phys. Rev.** p. 17, v. 273–283, 1921.
52. OPERATOR'S manual-AutoPore III. **Norcross: Micromeritics**, D1–D6, 1998.
53. LOWELL, S. & SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. ed. 2. London: Chapman and Hall, 1984. p. 205-224.
54. Koningsveld, H. Van, Jansen, J. C. & Bekkum, H. van. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5 . Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**. p. 10, v. 235–242, 1990.
55. Koningsveld, H. Van, Jansen, J. C. & Van~Bekkum, H. The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5. **Zeolites**. v. 7, p. 564–568, 1987.
56. Hay, D. G., Jaeger, H. & West, G. W. Examination of the Monoclinic/Othorhombic Transition In Silicalite Using XRD and Silicon NMR. **J. Phys. Chem.** v. 89, p.1070–1072, 1985.
57. Geus, E. R. & Bekkum, H. van. Calcination of large MFI-type single crystals , Part 2 : Crack formation and thermomechanical properties in view of the preparation of zeolite membranes. **Zeolites**. v. 15, p. 333–341, 1995.
58. Chaves, T. F. & Carvalho, K. T. G. One-Step Synthesis of Functionalized ZSM-12 Zeolite as a Hybrid Basic Catalyst. **Catal Lett**. v. 146, p. 2200–2213, 2016.
59. Magusin, P. C. M. M. *et al.* Template-aluminosilicate structures at the early stages of zeolite ZSM-5 formation. A combined preparative, solid-state NMR, and computational study. **J. Phys. Chem. B**. v. 109, p. 22767–22774, 2005.
- 60 Karge, H. G. & Weitkamp, J. General Aspects of Solid-State NMR Spectroscopy: in **Molecular Sieves: Science and Technology**. Springer, 2003. cap. 4, p. 204–294.
61. Bilger, S., Soulard, M., Kessler, H. & Guth, J. L. Identification of the volatile products resulting from the thermal decomposition propylammonium cations occluded in MFI- type zeolites. **Zeolites**. v. 11, p. 784–791, 1991.
62. Bourgeat-lami, E. *et al.* Mechanism of the Thermal Decomposition of Tetraethylammonium in Zeolite beta. **J. Phys. Chem.** v. 6, p. 3807–3811, 1992
63. McCusker, L. B., Liebau, F. & Englehardt, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, IUPAC recommendations 2001. **Pure Appl. Chem.** v. 73, p. 381-394, 2001.
64. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption data for gas/ solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure Appl. Chem.** v. 54, p. 2201–2218, 1982.
- 65 Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 1999. p. 204
66. Sayari, a, Crusson, E., Kaliaguine, S. & Brown, J. R. External Surface Areas of H-ZSM-5 Zeolites. **Langmuir**. v. 7, p. 314–317, 1991.
67. Lorentz, R. *et al.* One-pot synthesis of sub-micron organosilicate particles for the formulation of Pickering emulsions. **Powder Technol.** v. 264, p. 446–45, 2014.
68. Sun, H. *et al.* Preparation of superhydrophobic nanocomposite fiber membranes by electrospinning poly(vinylidene fluoride)/silane coupling agent modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 134, p. 1–8, 2017.

69. Pasternack, R. M., Amy, S. R. & Chabal, Y. J. Attachment of 3- ( Aminopropyl ) triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces : Dependence on Solution Temperature. **Langmuir**. v. 7, p. 12963–12971, 2008.
- 70 Silverstein, M. R., Webster, X. F. & Kiemle, J. D. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. ed. 7. LTC, 2007. p. 72.
71. Hasan, A. & Pandey, L. M. Kinetic studies of attachment and re-orientation of octyltriethoxysilane for formation of self-assembled monolayer on a silica substrate. **Mater. Sci. Eng. C**. p. 68, v. 423–429, 2016.
72. Wang, Y. *et al.* Synthesis and properties of MFI zeolites with microporous, mesoporous and macroporous hierarchical structures by a gel-casting technique. **New J. Chem.** v. 40, p. 4398–4405, 2016.
73. Kovalakova, M., Wouters, B. H. & Grobet, P. J. 13 C MAS NMR of organic templates in zeolites. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 22, p. 193–201, 1998.
- 76 Atkins, P. & Jones, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Ed. 5. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 78.
- 74 Atkins, P. & Jones, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Ed. 5. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 78.
75. Landers, J., Gor, G. Y. & Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** v. 437, p. 3–32, 2013.



SI23	Si	0.63082	0.07268	-0.17757	0.32	1.0
SI24	Si	0.68070	0.19446	-0.29789	0.26	1.0
O1	O	0.0588	0.3779	-0.2194	0.79	1.0
O2	O	0.0662	0.3106	-0.0564	0.63	1.0
O3	O	0.0472	0.2018	0.0465	0.92	1.0
O4	O	0.0671	0.1032	-0.0784	0.63	1.0
O5	O	0.0443	0.1230	-0.2693	0.66	1.0
O6	O	0.0477	0.2483	-0.2248	0.89	1.0
O7	O	-0.1533	0.3769	-0.2289	0.89	1.0
O8	O	-0.1669	0.3050	-0.0725	0.79	1.0
O9	O	-0.1558	0.1960	0.0316	0.76	1.0
O10	O	-0.1689	0.0885	-0.0753	0.89	1.0
O11	O	-0.1511	0.1208	-0.2630	0.87	1.0
O12	O	-0.1376	0.2483	-0.2424	0.95	1.0
O13	O	-0.0485	0.3189	-0.1490	1.03	1.0
O14	O	-0.0509	0.0781	-0.1529	0.74	1.0
O15	O	0.1253	0.4145	-0.3771	0.82	1.0
O16	O	-0.0041	0.3923	-0.3892	0.87	1.0
O17	O	-0.1340	0.4022	-0.4186	0.71	1.0
O18	O	0.1298	0.2003	-0.3583	0.63	1.0
O19	O	0.0026	0.2099	-0.4008	0.82	1.0
O20	O	-0.1275	0.1948	-0.4188	0.68	1.0
O21	O	0.0515	0.0032	-0.2041	0.58	1.0
O22	O	-0.1475	-0.0023	-0.2098	0.68	1.0
O23	O	-0.2501	0.4239	-0.3413	0.82	1.0
O24	O	-0.2435	0.1987	-0.3356	0.68	1.0
O25	O	-0.2525	0.2822	0.0676	0.61	1.0
O26	O	-0.2526	0.1101	0.0697	0.53	1.0
O27	O	0.4503	0.3799	-0.2408	0.92	1.0
O28	O	0.4480	0.3143	-0.0754	0.68	1.0
O29	O	0.4318	0.1991	0.0094	0.82	1.0
O30	O	0.4478	0.0812	-0.0669	0.84	1.0
O31	O	0.4351	0.1206	-0.2527	0.63	1.0
O32	O	0.4401	0.2505	-0.2451	0.79	1.0
O33	O	0.6590	0.3797	-0.2169	0.74	1.0
O34	O	0.6459	0.3148	-0.0508	0.58	1.0
O35	O	0.6513	0.1961	0.0270	0.68	1.0
O36	O	0.6559	0.0822	-0.0653	0.92	1.0
O37	O	0.6678	0.1232	-0.2504	0.92	1.0
O38	O	0.6694	0.2497	-0.2144	0.84	1.0
O39	O	0.5530	0.3054	-0.1913	1.05	1.0
O40	O	0.5519	0.0851	-0.1834	0.84	1.0
O41	O	0.3714	0.4186	-0.3885	0.89	1.0
O42	O	0.5015	0.4154	-0.4135	0.76	1.0
O43	O	0.6320	0.3938	-0.4087	0.74	1.0
O44	O	0.3711	0.1900	-0.3847	0.66	1.0
O45	O	0.5032	0.1862	-0.3863	0.74	1.0
O46	O	0.6326	0.2074	-0.3914	0.92	1.0
O47	O	0.4576	-0.0039	-0.2104	0.66	1.0
O48	O	0.6481	-0.0013	-0.2120	0.71	1.0

## 2) Dados obtidos através do refinamento dos difratogramas dos materiais estudados (exemplo para a amostra MFI)

### R-Values

Rexp : 9.39      Rwp : 11.10      Rp : 8.01      GOF : 1.18  
 Rexp` : 10.02      Rwp` : 11.84      Rp` : 9.11      DW : 1.59

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : MFI      100.000 %

### Background

Chebychev polynomial, Coefficient	0	8.2(20)
	1	-28.6(30)
	2	-16.9(21)
	3	6.4(22)
	4	15.3(19)
	5	1.8(10)

### Instrument

Primary radius (mm)	173
Secondary radius (mm)	173
Receiving slit width (mm)	0.0(10)
FDS angle (°)	0(1200)
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	3(11)
Secondary Sollers (°)	3(11)

### Corrections

Zero error	0.01(22)
Specimen displacement	0.03(33)
LP Factor	90

### Miscellaneous

X Calculation Step	0.02
Start X	3
Finish X	50

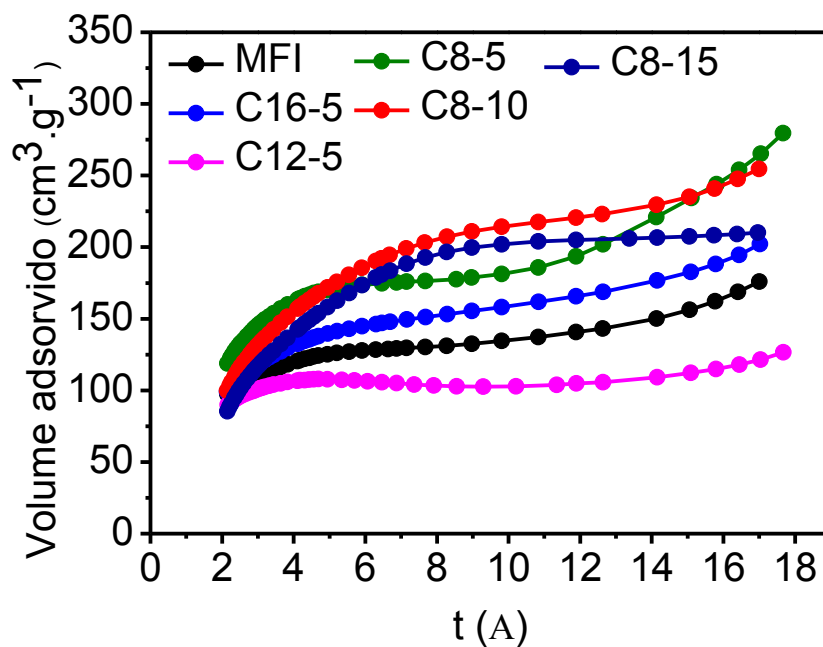
### Structure 1

Phase name	MFI
R-Bragg	1.086
Spacegroup	P121/n1
Scale	0.00000559(19)
Cell Mass	5768.074
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	5336.7(31)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	64.632(38)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.7948(11)
Lattice parameters	
a (Å)	19.8762(69)
b (Å)	20.0588(65)
c (Å)	13.3859(46)
beta (°)	90.473(13)

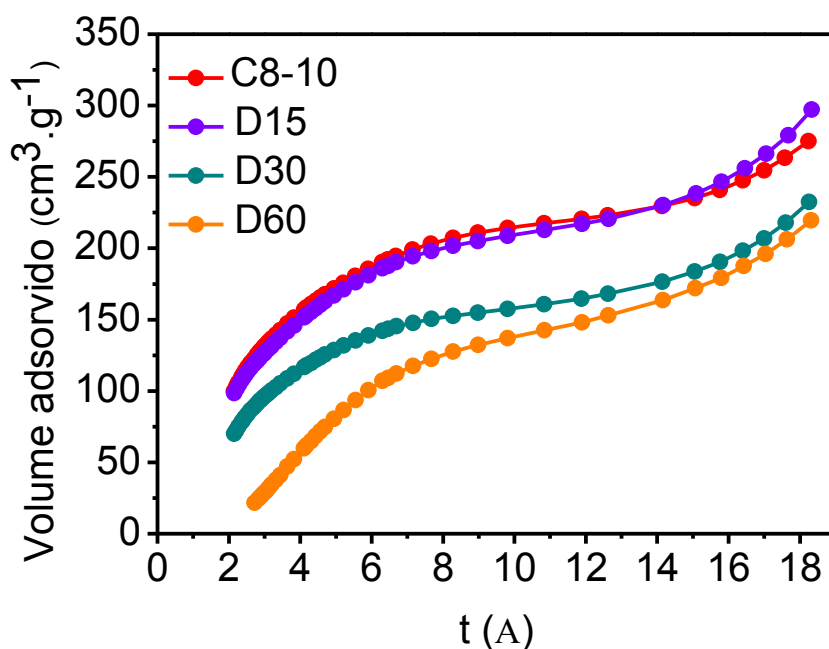
Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
SI1	4	-0.0389 (58)	0.4306 (74)	-0.3980 (86)	Si	1	0.26
SI2	4	0.0735 (66)	0.3577 (66)	-0.182 (11)	Si	1	0.29
SI3	4	0.0554 (81)	0.2867 (81)	-0.063 (10)	Si	1	0.29
SI4	4	0.1307 (61)	0.0957 (53)	0.045 (11)	Si	1	0.29
SI5	4	0.0645 (58)	0.0416 (61)	-0.1924 (95)	Si	1	0.26
SI6	4	0.0337 (59)	0.1966 (77)	-0.340 (11)	Si	1	0.26
SI7	4	-0.2171 (64)	0.3655 (57)	-0.257 (11)	Si	1	0.29
SI8	4	-0.1430 (65)	0.2979 (68)	-0.1666 (97)	Si	1	0.29
SI9	4	-0.1781 (64)	0.2048 (65)	-0.0044 (96)	Si	1	0.26
SI10	4	-0.2127 (55)	0.0947 (67)	0.1919 (88)	Si	1	0.29
SI11	4	-0.1695 (82)	0.0673 (79)	-0.189 (12)	Si	1	0.29
SI12	4	-0.1826 (58)	0.2184 (58)	-0.4452 (93)	Si	1	0.29
SI13	4	0.4017 (73)	0.4352 (62)	-0.3524 (92)	Si	1	0.26
SI14	4	0.4693 (66)	0.2972 (74)	-0.1902 (80)	Si	1	0.29
SI15	4	0.4493 (62)	0.3023 (66)	0.1199 (76)	Si	1	0.29
SI16	4	0.4790 (71)	0.1215 (64)	-0.0098 (88)	Si	1	0.29
SI17	4	0.4057 (52)	0.0525 (53)	-0.1632 (98)	Si	1	0.26
SI18	4	0.4482 (63)	0.2014 (80)	-0.286 (11)	Si	1	0.29
SI19	4	0.6653 (55)	0.4556 (62)	-0.333 (10)	Si	1	0.26
SI20	4	0.6384 (77)	0.3500 (72)	-0.115 (11)	Si	1	0.32
SI21	4	0.6756 (63)	0.2837 (55)	-0.0126 (93)	Si	1	0.29
SI22	4	0.7022 (62)	0.0868 (61)	0.080 (12)	Si	1	0.29
SI23	4	0.6416 (60)	0.0801 (53)	-0.0954 (92)	Si	1	0.32
SI24	4	0.6437 (76)	0.1885 (79)	-0.347 (12)	Si	1	0.26
O1	4	0.1029 (96)	0.429 (13)	-0.078 (17)	O	1	0.79
O2	4	-0.021 (11)	0.325 (11)	-0.127 (17)	O	1	0.63
O3	4	0.048 (13)	0.120 (10)	0.025 (18)	O	1	0.92
O4	4	0.071 (12)	0.109 (11)	0.153 (16)	O	1	0.63
O5	4	0.012 (10)	0.088 (12)	-0.283 (17)	O	1	0.66
O6	4	0.063 (11)	0.289 (13)	-0.209 (16)	O	1	0.89
O7	4	-0.123 (11)	0.511 (11)	-0.112 (16)	O	1	0.89
O8	4	-0.157 (11)	0.336 (11)	-0.276 (22)	O	1	0.79
O9	4	-0.098 (12)	0.222 (12)	0.047 (19)	O	1	0.76
O10	4	-0.122 (13)	0.122 (12)	-0.270 (15)	O	1	0.89
O11	4	-0.197 (12)	0.048 (17)	-0.230 (22)	O	1	0.87
O12	4	-0.057 (11)	0.186 (10)	-0.111 (18)	O	1	0.95
O13	4	-0.133 (13)	0.383 (12)	-0.145 (15)	O	1	1.03
O14	4	-0.039 (14)	0.108 (11)	-0.198 (20)	O	1	0.74
O15	4	0.228 (11)	0.501 (15)	0.001 (17)	O	1	0.82
O16	4	-0.0755 (92)	0.304 (11)	-0.429 (19)	O	1	0.87
O17	4	-0.253 (11)	0.3448 (82)	-0.620 (14)	O	1	0.71
O18	4	0.187 (14)	0.109 (13)	-0.280 (15)	O	1	0.63
O19	4	-0.002 (12)	0.291 (10)	-0.425 (21)	O	1	0.82
O20	4	-0.227 (10)	0.2297 (89)	-0.628 (21)	O	1	0.68
O21	4	0.026 (18)	-0.008 (13)	-0.415 (22)	O	1	0.58
O22	4	-0.2217 (95)	0.006 (16)	-0.298 (17)	O	1	0.68
O23	4	-0.195 (11)	0.414 (10)	-0.479 (20)	O	1	0.82
O24	4	-0.293 (17)	0.212 (24)	-0.341 (40)	O	1	0.68
O25	4	-0.294 (15)	0.379 (13)	0.148 (16)	O	1	0.61
O26	4	-0.269 (12)	-0.017 (10)	0.371 (20)	O	1	0.53
O27	4	0.484 (15)	0.513 (14)	-0.122 (23)	O	1	0.92
O28	4	0.334 (11)	0.406 (11)	-0.032 (19)	O	1	0.68
O29	4	0.3987 (84)	0.3192 (92)	-0.050 (18)	O	1	0.82
O30	4	0.453 (15)	0.223 (11)	-0.014 (18)	O	1	0.84
O31	4	0.422 (12)	0.108 (13)	-0.294 (18)	O	1	0.63
O32	4	0.391 (15)	0.227 (13)	-0.341 (22)	O	1	0.79
O33	4	0.661 (11)	0.424 (13)	-0.133 (19)	O	1	0.74

O34	4	0.656 (11)	0.294 (14)	0.113 (16)	0	1	0.58
O35	4	0.688 (12)	-0.005 (13)	0.024 (16)	0	1	0.68
O36	4	0.6063 (98)	0.187 (10)	-0.038 (15)	0	1	0.92
O37	4	0.6610 (97)	0.151 (11)	-0.213 (19)	0	1	0.92
O38	4	0.687 (21)	0.214 (26)	-0.317 (42)	0	1	0.84
O39	4	0.567 (12)	0.369 (11)	-0.186 (16)	0	1	1.05
O40	4	0.524 (12)	-0.000 (11)	-0.283 (18)	0	1	0.84
O41	4	0.191 (13)	0.3293 (99)	-0.228 (17)	0	1	0.89
O42	4	0.493 (13)	0.415 (13)	-0.387 (16)	0	1	0.76
O43	4	0.702 (11)	0.385 (11)	-0.568 (19)	0	1	0.74
O44	4	0.355 (11)	0.174 (14)	-0.371 (18)	0	1	0.66
O45	4	0.373 (10)	0.042 (11)	-0.377 (19)	0	1	0.74
O46	4	0.605 (11)	0.139 (11)	-0.356 (19)	0	1	0.92
O47	4	0.4431 (89)	-0.087 (10)	-0.156 (15)	0	1	0.66
O48	4	0.5483 (97)	-0.0338 (95)	-0.465 (17)	0	1	0.71

## Apêndice B - Diagramas $t$ dos materiais estudados



**Figura 45.** Diagramas  $t$  dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. (fonte: próprio autor).



**Figura 46.** Diagramas  $t$  dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8. (fonte: próprio autor).