

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 23/02/2019.

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

COORDENADOR: THIAGO FAHEINA CHAVES

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

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

Departamento de Física / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. WELLINGTON HENRIQUE CASSINELLI

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. THIAGO FAHEINA CHAVES

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 TiO₂: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 TiO₂: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 TiO₂: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 Plategher 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 Zaghet 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 ($d \sim 0,5 \text{ }\mu\text{m}$) em relação ao material somente funcionalizado ($d \sim 0,3 \text{ }\mu\text{m}$). Além disso, foi possível compreender o processo de formação da porosidade nos materiais e como controla-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 ($d \sim 0,5 \text{ }\mu\text{m}$) when compared with only functionalization zeolite ($d \sim 0,3 \text{ }\mu\text{m}$). 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

Figura 1. Hipótese para interação entre núcleos zeolíticos funcionalizados com organossilanos e uma fase óleo (dodecano). (Fonte: próprio autor).....	19
Figura 2. Unidades Secundárias encontradas em zeólitas. (Fonte: referência 1).	21
Figura 3. Zeólitas correlacionados a cavidades- β 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
Figura 4. Esquema ilustrativo de cátions M^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al. (Fonte: referência 21)	23
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).....	23
Figura 6. Princípio básico de uma peneira molecular.(Fonte: referência 1).....	24
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 29).	26
Figura 8. Esquema do mecanismo de cristalização de Sílica-Tetrapropilamônio-MFI. (Fonte: adaptado referência 36).	28
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).	30
Figura 10. 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
Figura 11. Materiais zeolíticos com propriedades de difusão melhoradas pela presença u de poros hierárquicos.(Fonte: referência 44).	33
Figura 12. 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
Figura 13. Rota proposta para síntese de zeólitas com poros	

hierarquicamente estruturados pela funcionalização da superfície de sementes. (Fonte: referência 11).....	37
Figura 14. Estrutura química dos organossilanos investigados neste trabalho. (Fonte: próprio autor).....	40
Figura 15. Fluxograma do procedimento experimental de síntese das zeólitas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.	41
Figura 16. Fluxograma do procedimento experimental para as sínteses de zeólita com adição de uma fase óleo	43
Figura 17. Representação das tensões interfaciais e ângulo de contato. (Fonte: adaptado referência 48).	45
Figura 18. Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).....	50
Figura 19. Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos (amostras calcinadas).	50
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).	52
Figura 21. Espécies siloxano Q^n e organosiloxano T^m . (Fonte: próprio autor).....	53
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.	54
Figura 23. Curvas de TG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).	55
Figura 24. Curvas de DTG das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos (amostras tal como sintetizadas).	56
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.....	58
Figura 26. Histogramas de tamanhos de partículas para as zeólitas sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de organossilanos.	59
Figura 27. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes tipos de organossilanos (amostras calcinadas).	60

Figura 28. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas com diferentes quantidades do organossilano C8 (amostras calcinadas).	61
Figura 29. Distribuição BJH de diâmetro de poros das zeólitas sintetizadas: (a) com diferentes tipos e (b) diferentes quantidades de organossilanos	63
Figura 30. Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações do organossilano C8 (amostras tal como sintetizadas).	64
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).	65
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+. (Fonte: próprio autor)	65
Figura 33. Espectros de RMN ^{27}Al -MAS das zeólitas sintetizadas com diferentes concentrações de C8:(a) amostras tal como sintetizadas, (b) amostras calcinadas.....	67
Figura 34. Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas).	71
Figura 35. Difractogramas das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras calcinadas).	71
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).	72
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.....	72
Figura 38. Espectros de FTIR das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8 (amostras tal como sintetizadas).	74
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.....	74
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	75
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).....	76
Figura 42. Distribuição BJH de diâmetro de mesoporos das zeólitas sintetizadas com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.....	77
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).....	79
Figura 44. Distribuição diferencial de tamanho de poros dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e quantidade fixa de 10% de C8.....	79
Figura 46. Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. (fonte: próprio autor).....	94
Figura 47. Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8.(fonte: próprio autor).....	94

Lista de Tabelas

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

Sumário

Motivação	18
Capítulo 1 - Conceitos Básicos e Revisão da Literatura.....	20
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
Objetivos	38
Capítulo 2 - Procedimentos Experimentais e Métodos	39
2.1. Parte Experimental	40
2.1.1. Síntese da zeólita MFI com diferentes organossilanos.....	40
2.1.2. Síntese com adição de uma fase óleo	42
2.2. Caracterizações	43
2.2.1. Difractometria 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 ^{29}Si , ^{27}Al e ^{13}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
Capítulo 3 - Efeitos do tipo e da quantidade de organossilano.....	48
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
Capítulo 4 - Estudo da adição de dodecano como molde p/ geração de macroporos 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

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

Motivação

Zeólitas são materiais compostos por alumínio, silício e oxigênio com características peculiares não encontradas nos demais aluminosilicatos, 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^{1,2}.

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 outros¹.

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)³. 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 subutilizado¹. 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 poros⁴.

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 hierárquica⁵⁻⁸. 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 macroporosas⁵⁻⁸. 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 promissores⁹.

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.,^{10,11} 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.

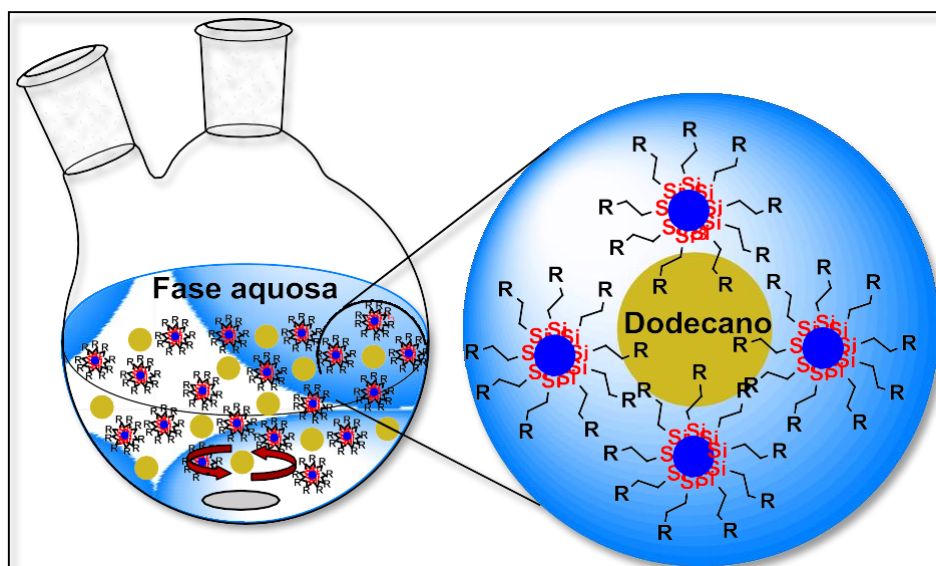


Figura 1. Hipótese para interação entre núcleos zeolíticos funcionalizados com organossilanos e uma fase óleo (dodecano). (Fonte: próprio autor).

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^{9–13}. 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 heterogênea¹⁴.

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 água². Pela definição clássica, zeólitas são uma classe de aluminosilicatos cristalinos compostos por unidades de SiO_4 e/ou AlO_4^- , em que cada átomo de silício ou alumínio se encontra no centro de um tetraedro com quatro átomos de oxigênio nos vértices¹⁵. 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 interconectados¹⁶. 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 existentes¹.

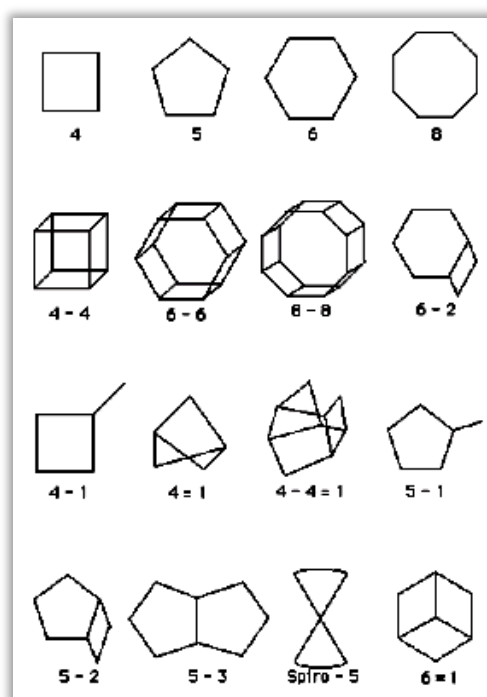


Figura 2. Unidades Secundárias encontradas em zeólitas. (Fonte: referência 1).

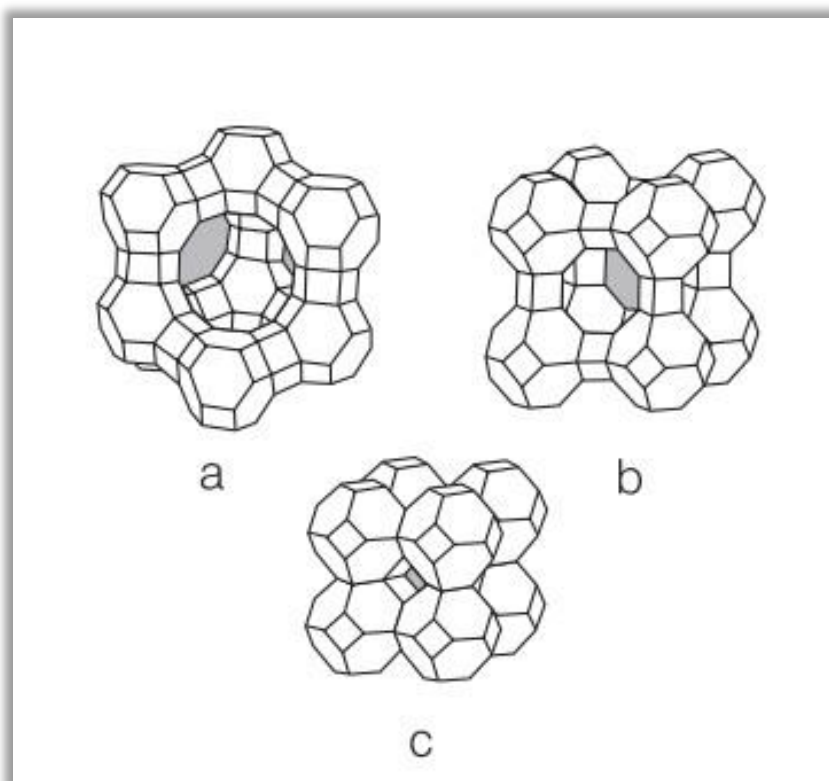


Figura 3. Zeólitas correlacionados a cavidades- β comuns: (a) estrutura da faujasita natural ou das zeólitas X e Y sintéticos, (b) estrutura da zeólita A, sintética e (c) estrutura da sodalita. (Fonte: referência 2).

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^{17,18}. É importante ressaltar que a definição clássica abrange somente os aluminosilicatos. Estruturas análogas, contendo tetraedros de outros elementos (PO_4 , GeO_4 , GaO_4 , etc.), são referidas como zeotipos, do inglês “zeotypes”¹⁹.

A razão Si/Al nas estruturas zeolíticas pode variar de 1:1 até ∞ :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 Löwenstein²⁰. A substituição de Si^{4+} por Al^{3+} gera uma carga negativa que deve ser neutralizada pela presença de cátions externos, como ilustra a Figura 4²¹. 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 adsorvidas²².

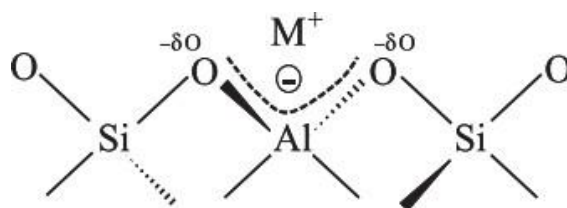


Figura 4. Esquema ilustrativo de cátions M^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al. (Fonte: referência 21).

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^+)^{2,23}. Os cátions externos podem ser substituídos através de troca iônica²⁴ 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 próton²⁵. Quando desidratados, os sítios de Brønsted geram sítios ácidos de Lewis²⁵, como mostra a Figura 5. A zeólita na sua forma ácida pode ser aplicada nas mais variadas reações que necessitem de sítios ácidos²⁵.

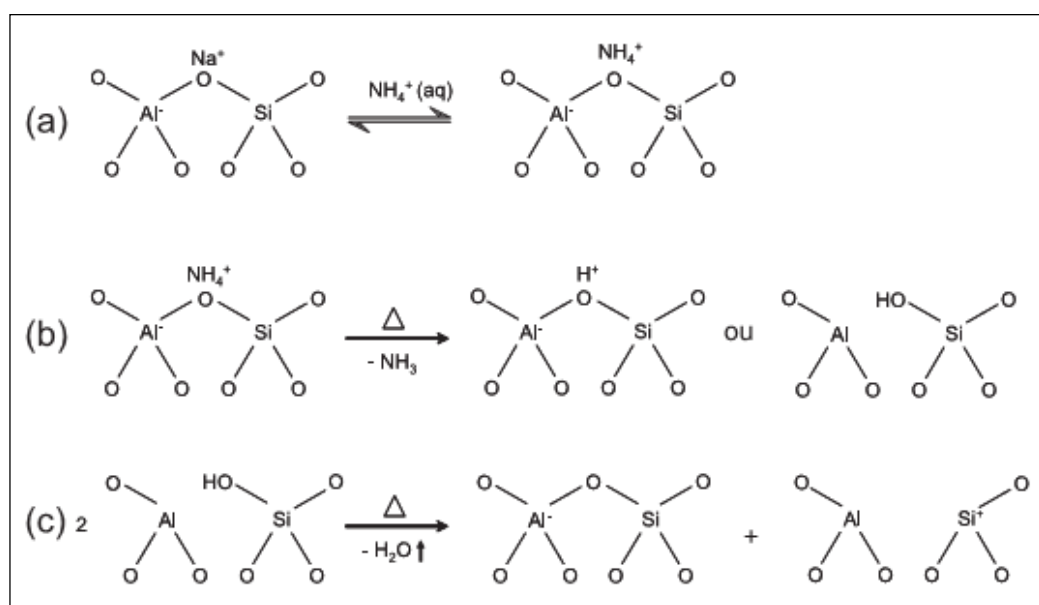


Figura 5. Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para 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)^{3,9}. 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 tridimensional²². 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 poros²⁶:

- 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..

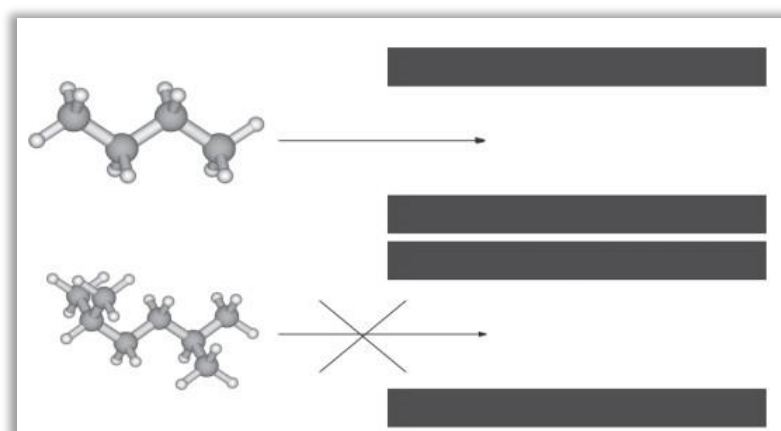


Figura 6. Princípio básico de uma peneira molecular.(Fonte: referência 1).

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 indústria²⁰. 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 gases²². 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 anteriormente²². 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 derivados²⁵.

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 feita²⁷. 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 O²⁶. 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⁺, 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 ²⁸.

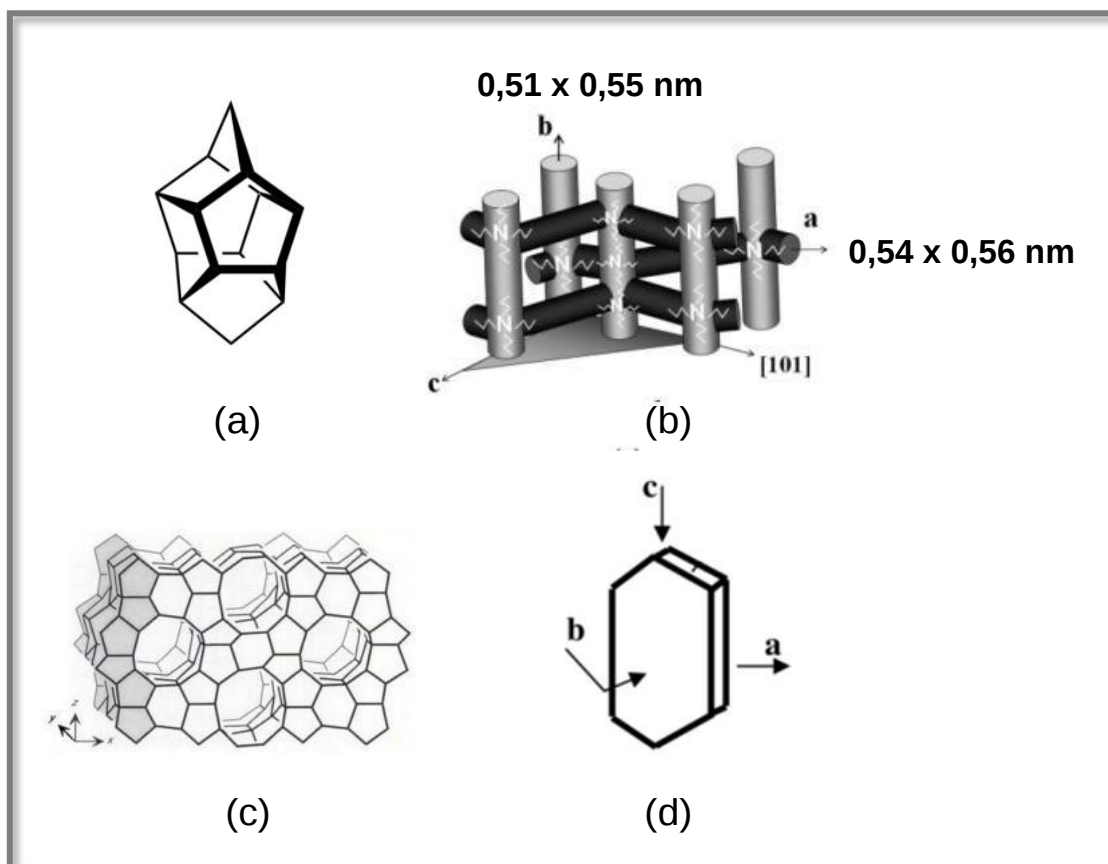


Figura 7. Formação da estrutura zeolítica MFI em (a) unidades Pentasil, (b) representação do sistema de poros, (c) visualização ao longo do plano (010) e (d) crescimentos dos cristais em prismas hexagonais. (Fonte: adaptado referência ²⁸).

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 adsorção¹.

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 pressões².

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 precisos²⁹.

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)³⁰. No estado do Maranhão, está localizado o principal depósito de zeólita natural já encontrado no Brasil, sendo a estilbita a forma de zeólita predominante³¹. 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 doutorado³².

As primeiras zeólitas sintéticas foram obtidas por Richard Barrer e Robert Milton no ano de 1940²³. 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 natureza³³. A partir do ano de 1960 as sínteses passaram a empregar cátions orgânicos como o tetrametilamônio (TMA⁺), tetraetilamônio (TEA⁺) e tetrapropilamônio (TPA⁺) e também fontes orgânicas de sílica como o alcóóxido tetraetilortosilicato (TEOS)²³. 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^{19,20}. Assim, as cadeias hidrofóbicas do direcionador e do precursor de SiO₂ interagem por forças de Van der Waals promovendo o crescimento da fase zeolítica em torno do direcionador, como é exemplificado na Figura 8³⁴. A remoção do direcionador por calcinação leva a desobstrução dos poros na estrutura²⁴.

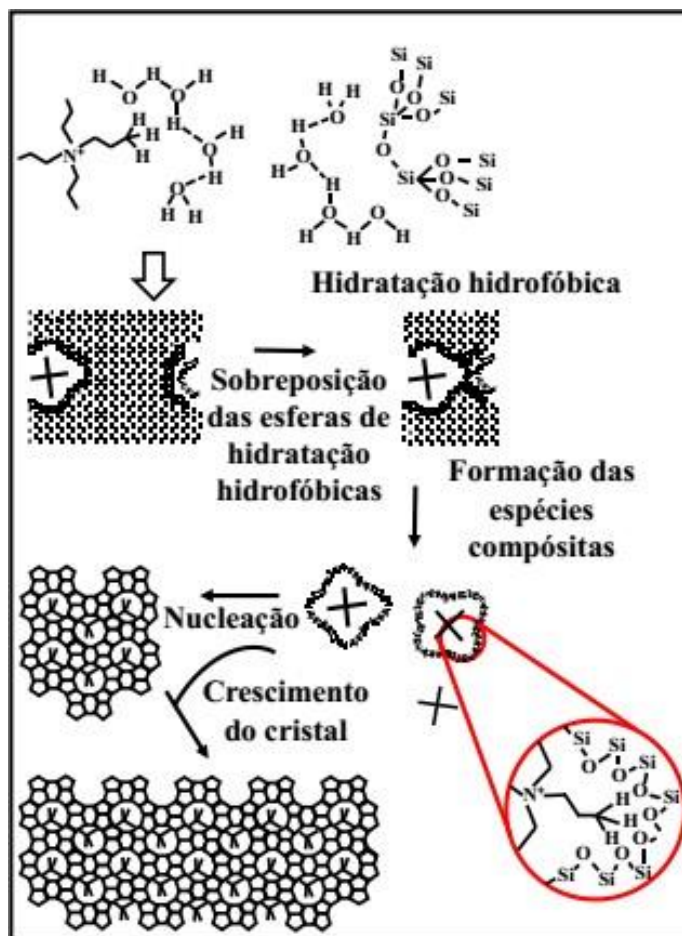


Figura 8. Esquema do mecanismo de cristalização de Sílica-Tetrapropilamônio-MFI. (Fonte: adaptado referência 35).

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)¹⁹:

- (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 (μ_s) e na fase sólida precursora do cristal (μ_c)¹⁹:

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

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

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 cristais¹⁹.

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”¹⁹. 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 hidroxila¹⁹. 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 Waals¹⁹.

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 formados²³:

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

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 cristalização²³.

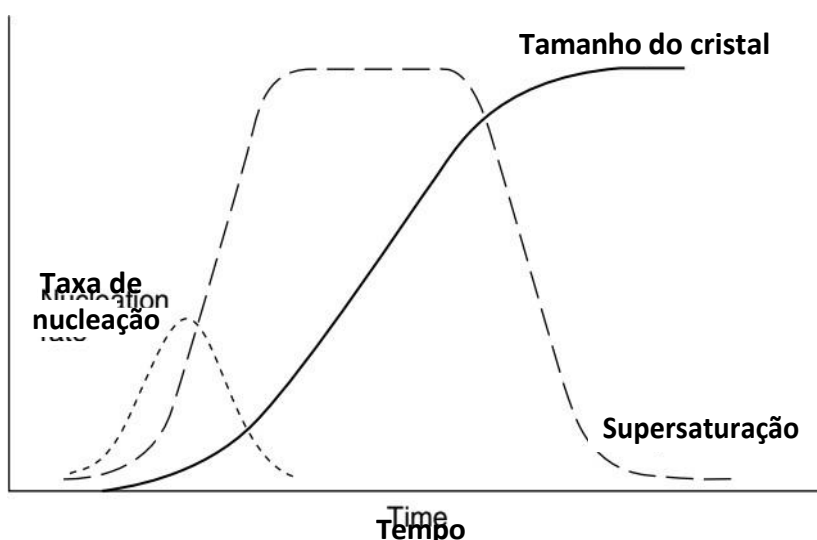


Figura 9. Representação esquemática do processo de síntese do zeólita mostrando a evolução das taxas de nucleação e crescimento, bem como a supersaturação, em função do tempo.(Fonte: referência 23).

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 esgotam¹⁹.

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 μm . 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 estabilizados²³. Por outro lado, quando há a formação de um número menor, os núcleos tendem a crescer pela maior concentração de “nutrientes” na superfície dos mesmos³⁶. 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 colaboradores³⁷ mostraram que a taxa de crescimentos de cristais MFI diminuiu com a redução na concentração do cátion Na^+ . A provável explicação é a menor mobilidade dos cátions direcionadores TPA^+ em relação ao 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 nucleação²³. 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 Cundy²³.

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”³⁸. 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 ⁴.

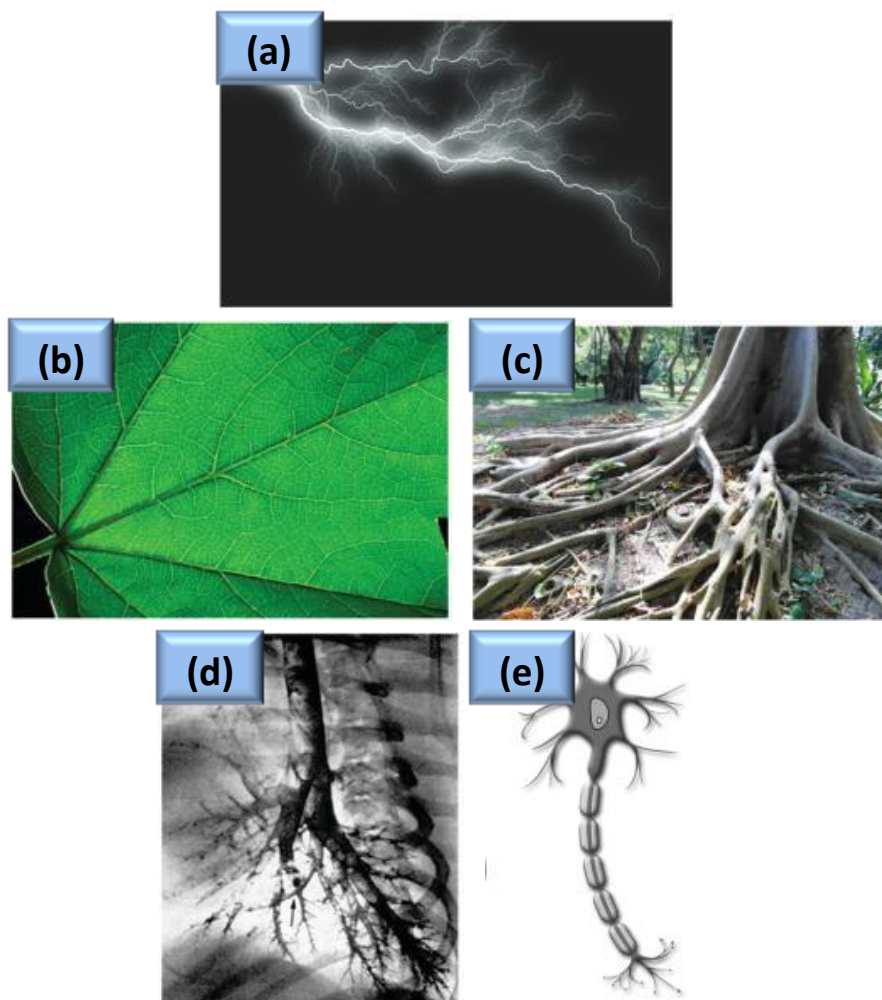


Figura 10. Exemplo de sistemas hierárquicos encontrados na natureza: (a) relâmpago, (b) folha de uma árvore, (c) raízes de uma árvore, (d) pulmão de um cachorro e (e) neurônio. (Fonte: adaptado referência 4).

Na literatura, a hierarquia em relação a estrutura porosa dos materiais é muito utilizada para descrever a interconexão de poros com diferentes tamanhos⁴. 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 poros⁴.

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 localiza a maior parte dos sítios ativos³⁹. 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 disso, 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 catalisador³⁹. As principais estratégias presentes na literatura para a preparação de zeólitas hierárquicas contendo meso ou macroporos interconectando os microporos são abordadas no próximo item.

12.1 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^{9,15,39-42}. 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.

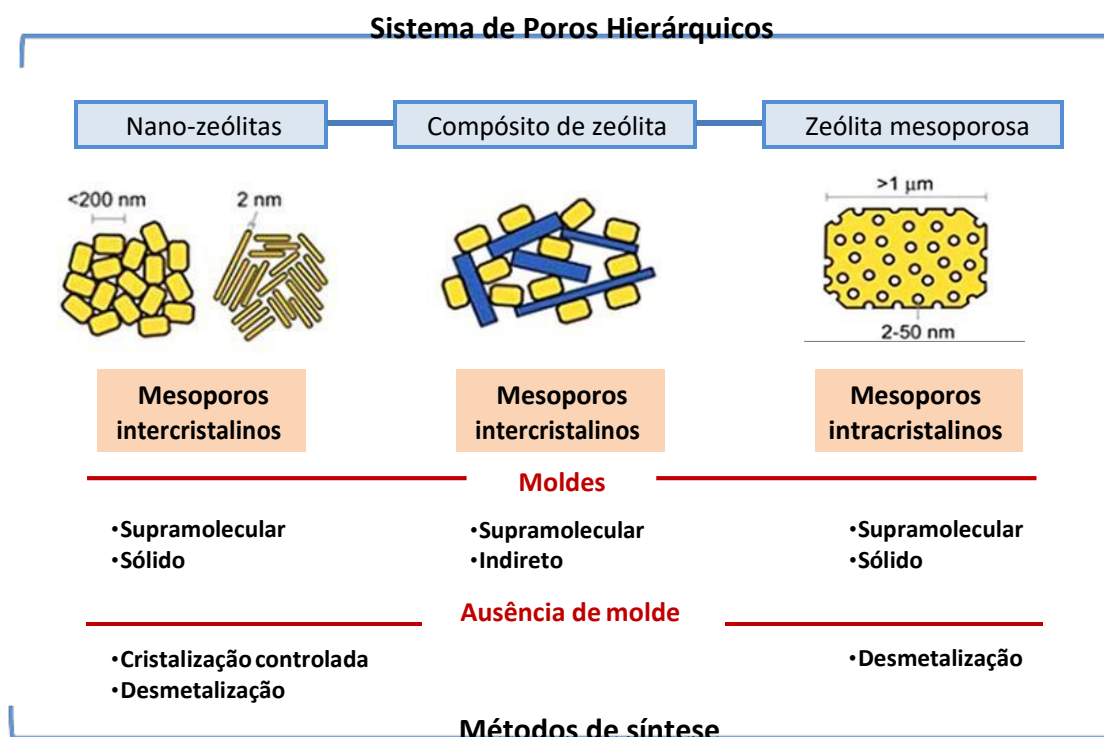


Figura 11. Materiais zeolíticos com propriedades de difusão melhoradas pela presença de poros hierárquicos.(Fonte: adaptado referência 43).

Na Figura 11 temos três diferentes exemplos de zeólitas hierárquicas: nanocristais e zeólitas suportadas (porosidade intercristalina) e cristais contendo mesoporos (porosidade intracristalina)⁴³. 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 intracristalinos¹⁵. 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)^{15,24}. O método da moldagem, por outro lado, pode ser subdividido em^{24,39}:

- 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 (intracristalino);
- 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 intercristalino);
- Moldagem supramolecular - utilizam-se moléculas que se agregam como surfactantes (formam micelas), os quais quando removidos geram os mesoporos (intra ou intercristalino).

Os agregados supramoleculares são os moldes mais versáteis devido a diversidade de estruturas com diferentes tamanhos e funcionalidades⁴⁴. Dentro desse contexto, uma interessante abordagem está relacionada com o uso de sistemas bifásicos na forma de microemulsões ou ambientes confinados⁵⁻⁸. 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 fases⁴. Li et al.,⁴⁵ 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 Shantz⁸ 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 intercristalino⁸.

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 surfactante¹². 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 metoxisilil ou etoxisilil hidrolisável⁹. Dessa forma, o grupo metoxisilil ou etoxisilil pode ligar-se quimicamente a estrutura, enquanto a parte hidrofóbica, com baixa interação, ocupa um volume que dará origem aos meso e macroporos conforme mostra a Figura 12.

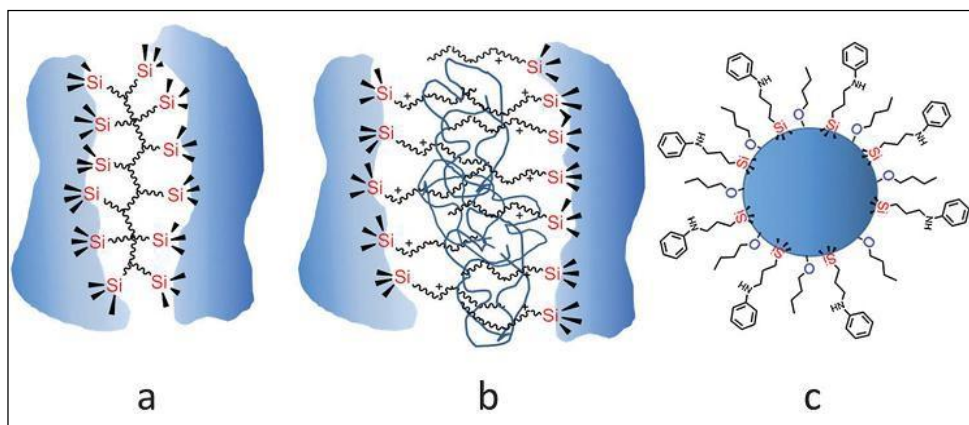


Figura 12. Funcionalização da superfície de zeólitas com organossilanos de (a) precursor zeolítico silanizado com um polímero (b) precursor zeolítico com um surfactante catiônico anfifílico na presença de um copolímero em bloco para contribuir com o aumento no tamanho de poro, (c) silanização de sementes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

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-zeólita⁹. 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^{12,46}.

Serrano et al.,¹⁰ 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 colaboradores¹¹, 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 intercristalino, 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.

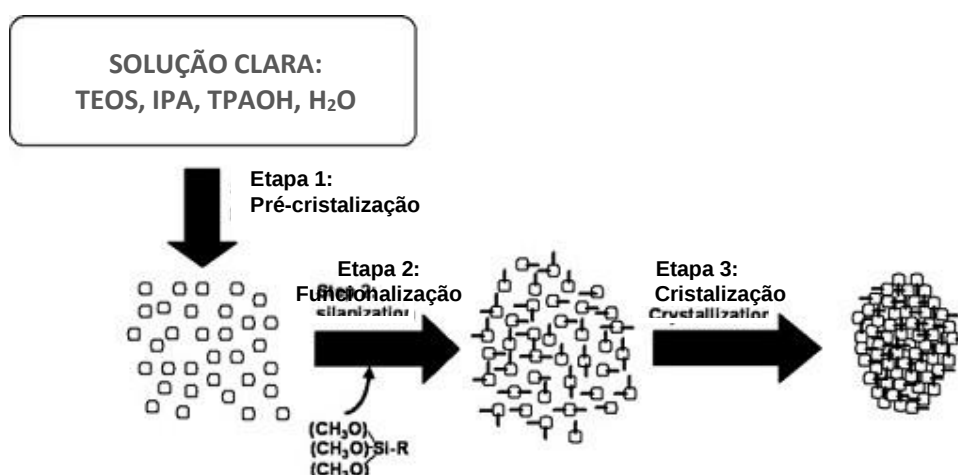


Figura 13. Rota proposta para síntese de zeólitas com poros hierarquicamente estruturados pela funcionalização da superfície de sementes a partir dos precursores tetraetilortosilicato (TEOS), isopropóxido de alumínio (IPA), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). (Fonte: referência 11).

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 octiltriétóxissilano (C8) e o dodeciltriétóxissilano (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 hexadeciltrimetóxissilano (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 octiltriétóxissilano. 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/Orthorhombic 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 SiO₂ 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.

Apêndice A – Dados de refinamento de Rietveld utilizados neste trabalho

1) CIF utilizado no procedimento de refinamento

Crystallographic Information File for ZSM-5, Calcined

van Koningsveld, H., Jansen, J.C. and van Bekkum, H.
Zeolites, 10, 235-242 (1990)

CIF taken from the IZA-SC Database of Zeolite Structures
Ch. Baerlocher and L.B. McCusker,
Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>

Chemical formula structural
'[Si₉₆O₁₉₂]'

Cell length_a 19.879
cell length_b 20.107
cell length_c 13.369
cell angle_alpha 90
cell angle_beta 90.67
cell angle_gamma 90
cell formula_units_Z 1
symmetry space group name_H-M 'P121/n1'

loop
atom site label
atom site type_symbol
atom site fract_x
atom site fract_y
atom site fract_z
atom site B iso or equiv
atom site occupancy
SI1 Si 0.05546 0.42056 -0.31990 0.26 1.0
SI2 Si 0.03090 0.31368 -0.16358 0.29 1.0
SI3 Si 0.06249 0.27960 0.05346 0.29 1.0
SI4 Si 0.06233 0.12395 0.03674 0.29 1.0
SI5 Si 0.02804 0.07678 -0.15797 0.26 1.0
SI6 Si 0.05585 0.19556 -0.31331 0.26 1.0
SI7 Si -0.17148 0.42542 -0.31930 0.29 1.0
SI8 Si -0.12653 0.31225 -0.17388 0.29 1.0
SI9 Si -0.17590 0.27325 0.03597 0.26 1.0
SI10 Si -0.17634 0.11895 0.03436 0.29 1.0
SI11 Si -0.12939 0.07156 -0.17516 0.29 1.0
SI12 Si -0.16528 0.19079 -0.31408 0.29 1.0
SI13 Si 0.44297 0.42837 -0.33456 0.26 1.0
SI14 Si 0.47305 0.31237 -0.18814 0.29 1.0
SI15 Si 0.43889 0.27704 0.02940 0.29 1.0
SI16 Si 0.43563 0.12155 0.03380 0.29 1.0
SI17 Si 0.47315 0.07096 -0.17844 0.26 1.0
SI18 Si 0.43778 0.18737 -0.31743 0.29 1.0
SI19 Si 0.67204 0.42389 -0.31417 0.26 1.0
SI20 Si 0.63130 0.31278 -0.16836 0.32 1.0
SI21 Si 0.66892 0.27312 0.04608 0.29 1.0
SI22 Si 0.67007 0.11867 0.03868 0.29 1.0

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

Chebyshev 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 ³)	5336.7(31)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	64.632(38)
Crystal Density (g/cm ³)	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)	O	1	0.58
O35	4	0.688(12)	-0.005(13)	0.024(16)	O	1	0.68
O36	4	0.6063(98)	0.187(10)	-0.038(15)	O	1	0.92
O37	4	0.6610(97)	0.151(11)	-0.213(19)	O	1	0.92
O38	4	0.687(21)	0.214(26)	-0.317(42)	O	1	0.84
O39	4	0.567(12)	0.369(11)	-0.186(16)	O	1	1.05
O40	4	0.524(12)	-0.000(11)	-0.283(18)	O	1	0.84
O41	4	0.191(13)	0.3293(99)	-0.228(17)	O	1	0.89
O42	4	0.493(13)	0.415(13)	-0.387(16)	O	1	0.76
O43	4	0.702(11)	0.385(11)	-0.568(19)	O	1	0.74
O44	4	0.355(11)	0.174(14)	-0.371(18)	O	1	0.66
O45	4	0.373(10)	0.042(11)	-0.377(19)	O	1	0.74
O46	4	0.605(11)	0.139(11)	-0.356(19)	O	1	0.92
O47	4	0.4431(89)	-0.087(10)	-0.156(15)	O	1	0.66
O48	4	0.5483(97)	-0.0338(95)	-0.465(17)	O	1	0.71

Apêndice B - Diagramas t dos materiais estudados

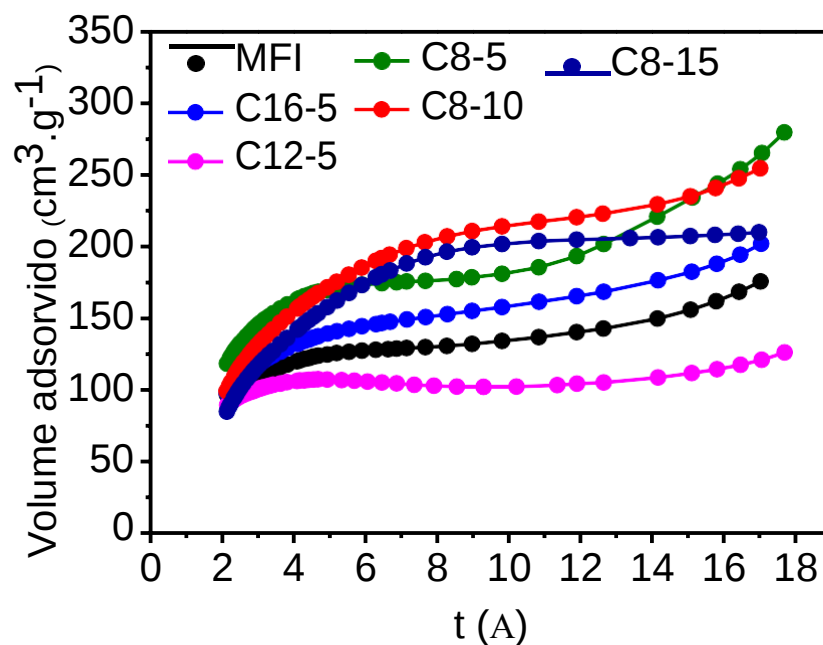


Figura 45. Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes tipos e quantidades de organossilanos. (fonte: próprio autor).

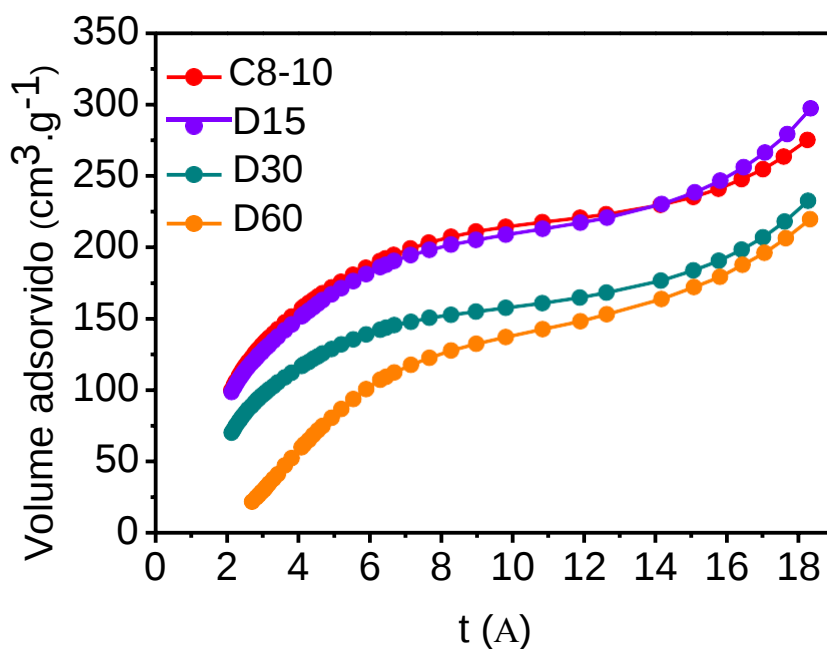


Figura 46. Diagramas t dos materiais sintetizados com diferentes proporções de dodecano e concentração fixa de 10% de C8. (fonte: próprio autor).