

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÍNTESE DE ZEÓLITA Y VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO
CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS

Aluska do Nascimento Simões

Campina Grande
Agosto/2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE ZEÓLITA Y VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO
CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS**

Aluska do Nascimento Simões

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Agosto/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

S593s

Simões, Aluska do Nascimento

Síntese de zeólita Y via tratamento hidrotérmico convencional e assistido por microondas / Aluska do Nascimento Simões. – Campina Grande, 2011.

84 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.

Referências.

1. Engenharia de Materiais 2. Síntese de Pós – Cerâmica 3. Microondas
I. Título.

CDU 620.11(043)

**SÍNTESE DE ZEÓLITA Y VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO
CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS.**

Aluska do Nascimento Simões

Dissertação Aprovada em 25/08/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Lucianna da Gama Fernandes Vieira

Orientadora

UAEMa – UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

UAEMa – UFCG



Dr. João Bosco Lucena de Oliveira

Examinador Externo

PPGQ/UFRN

**“Olhem para mim, eu sou um
testemunho; não cheguei até aqui com
minhas próprias pernas, foi DEUS quem
me deu essa oportunidade”**

(Autor Desconhecido)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Severino e Vitória.

VITAE DA CANDITADA

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por seu infinito amor e graça derramada em minha vida. Agradeço ao meu Senhor por mais essa conquista.

Aos meus pais, Severino e Vitória, por todo amor, esforço e dedicação. Sem eles eu jamais teria chegado até aqui.

Ao meu noivo, Pablo, pelo apoio, incentivo, ajuda, compreensão, companheirismo, cumplicidade, amizade, paciência, e amor dedicados a mim. Os quais foram imprescindíveis.

A Professora Lucianna Gama, pela orientação e ajuda para realização deste trabalho, mas acima de tudo por toda amizade e incentivo.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A Professora Meiry Gláucia Freire Rodriguez do LabNov/UFCCG, pelos materiais e equipamentos cedidos, e pela realização dos ensaios de raios X.

Ao Professor Francisco Luiz Rangel do Laboratório de Microestrutura Eletrônica e Microanálise - CETENE, pelos ensaios de MEV.

A colega de trabalho Maria Aparecida pela realização dos ensaios de BET.

Ao Professor José Geraldo, Marília Moraes e a Renata Carvalho do Laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE, pela realização dos testes catalíticos.

A minha irmã Veruska e as minhas amigas Dayanne, Havelle, Queila, Vivian e Waleska, por toda amizade, incentivo e orações pela minha vida.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

SÍNTESE DE ZEÓLITA Y VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a síntese hidrotérmica da zeólita Y por dois métodos distintos: aquecimento convencional e assistido por microondas. Uma análise da influência do método de síntese e do tempo de exposição as microondas foi realizada. As amostras obtidas foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de N₂ (BET) e avaliadas como catalisadores na obtenção de biocombustíveis. Os resultados demonstraram que quando os géis zeolíticos são aquecidos em um forno microondas, produzem cristais de zeólita muito mais rápido do que quando aquecido em um forno convencional, sendo de apenas 60 minutos o tempo necessário para a obtenção da zeólita Y com boa cristalinidade por microondas, enquanto foi necessário 72 horas pelo método convencional. O tamanho dos cristais da zeólita Y foi o mesmo para ambos os métodos de síntese, sendo esse valor alterado de 29 nm para 11 nm com a diminuição da temperatura de síntese por microondas de 100°C para 90°C. A amostra sintetizada por microondas teve uma maior área superficial, sendo de 476,2 m²/g, enquanto pelo aquecimento convencional esse valor foi de 413,1 m²/g. As características morfológicas também foram influenciadas pelo método de aquecimento, sendo as amostras por microondas mais bem definidas e uniformes. Quanto aos testes catalíticos, as zeólitas sintetizadas pelos dois métodos de síntese apresentaram baixa atividade como catalisadores no craqueamento do óleo de soja, necessitando otimizar as condições da pirólise. O uso da energia de microondas na síntese hidrotérmica alterou grande parte das características finais dos pós obtidos em relação a síntese hidrotérmica convencional, mostrando-se ser um método promissor na síntese de zeólitas.

SYNTHESIS OF ZEOLITE Y HYDROTHERMAL TREATMENT VIA CONVENTIONAL AND ASSISTED MICROWAVE

ABSTRACT

In this study we investigated the hydrothermal synthesis of zeolite Y by two different methods: conventional heating and microwave assisted. An analysis of the influence of synthesis method and time of exposure to microwaves was performed. The samples were characterized by: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption (BET) and evaluated as catalysis in the production of biofuels. The results showed that when zeolitic gels are heated in a microwave oven, produce zeolite crystals much faster than when heated in a conventional oven, with only 60 minutes the time required to obtain the zeolite Y with good crystallinity by microwave while 72 hours was required by the conventional method. The size of the crystals of zeolite Y was the same for both methods of synthesis, this value is changed from 29 nm to 11 nm with decreasing temperature microwave synthesis from 100°C to 90°C. The sample synthesized by microwave had a greater surface area, of 476,2 m²/g, while that for conventional heating value was 413,1 m²/g. The morphological characteristics were also influenced by the heating method, microwave samples being more defined and uniform. As for the catalytic tests, zeolites synthesized by two synthesis methods showed low activity as catalysts in the cracking of soybean oil, need to optimize the conditions of pyrolysis. The use of microwave energy in the hydrothermal synthesis changed much of the characteristics of the powders obtained in relation to conventional hydrothermal synthesis, proving to be a promising method for the synthesis of zeolites.

PUBLICAÇÕES

1. SIMÕES, A. N.; SIMÕES, V.N.; NEIVA, L.S.; OLIVEIRA, J.B.L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Obtenção de zeólita Y sintetizada através de tratamento hidrotérmico assistido por microondas. In: **55 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011, Porto de Galinhas. Congresso Brasileiro de Ceramica, 2011.
2. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; ARAUJO, A. P.; OLIVEIRA, J.B.L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** (UFCG), v. 6, p. 35-38, 2011.
3. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; SIMÕES, V.N.; GAMA, L.; RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, J.B.L. Estudo da Influência do tempo de síntese na obtenção de zeólita Y assistida por microondas. In: **Congresso Brasileiro de Catálise- 16º CBcat**, 2011, Campos do Jordão; (trabalho submetido).
4. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; SIMÕES, V.N.; RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, J.B.L.; GAMA, L. Zeólita Y sintetizada usando aquecimento convencional e assistido por microondas: Um estudo Comparativo. In: **PTECH**, 2011, Florianópolis; (abstract submetido).
5. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; GAMA, L.; MORAES, M. R. F. S.; CARVALHO, R. S. L; PACHECO, J. G. A. Catalytic cracking of soybean oil on the Y zeolite. In: **PTECH**, 2011, Florianópolis; (abstract submetido).
6. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; BARBOSA, A. S.; OLIVEIRA, J.B.L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Influence of aging time on the transformation of zeolite Y in zeolite P. In: **X SBPMat**, 2011, Gramado; (abstract submetido).

7. SIMÕES, A. N.; NEIVA, L.S.; BARBOSA, A. S.; OLIVEIRA, J.B.L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Synthesis of zeolite Y by microwave assisted hydrothermal treatment. . In: **X SBPMat**, 2011, Gramado; (abstract submetido).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1. Introdução	18
2. Objetivos	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 Zeólitas	21
3.1.1 Histórico	21
3.1.2 Definição	22
3.1.3 Estrutura	23
3.1.4 Classificação	24
3.1.5 Propriedades	24
3.1.6 Zeólita Y	26
3.2 Síntese	28
3.2.1 Principais fatores que interferem na síntese de zeólitas	29
3.2.2 Método Hidrotérmico via microondas (HMO)	33
3.2.3 Microondas	33
3.2.4 Síntese de zeólitas assistida por microondas	37
3.3 Aplicações	43
3.3.1 Catalisadores para produção de Biocombustível	44
4. Materiais e Métodos	46
4.1 Materiais	46
4.2 Métodos	46
4.2.1 Síntese Hidrotérmica convencional	47

4.2.2 Síntese Hidrotérmica assistida por microondas.....	48
4.3 Caracterizações.....	50
4.3.1 Difração de raios X (DRX)	50
4.3.2 Análise por adsorção de nitrogênio (BET).....	50
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
4.3.4 Teste Catalítico.....	51
5. Resultados e Discussões	53
5.1 Difração de raios X (DRX)	53
5.2 Análise por Adsorção de nitrogênio (BET).....	62
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
5.4 Teste Catalítico.....	69
6. Conclusões	72
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	74
8. Referências Bibliográficas	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Adsorção seletiva de moléculas: a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A e b) volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.....	22
Figura 2: Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	23
Figura 3: Estrutura da zeólita Y	27
Figura 4: Seção passando pelo centro das diferentes cavidades de uma Faujasita.....	27
Figura 5: Localização da região de microondas no espectro eletromagnético	34
Figura 6: Oscilações molecular das substâncias polarizada sob a influência de um campo elétrico alternado	35
Figura 7: Interação das microondas com os materiais	36
Figura 8: Número anual de publicações científicas em zeólita e membranas zeolíticas desde 1992 até 2007	38
Figura 9: Gel de síntese	47
Figura 10: Autoclave de aço inoxidável e cadinho de teflon.....	48
Figura 11: Microondas	49
Figura 12: Fluxograma com as etapas de síntese da zeólita NaY.....	49
Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra ZY sintetizada por aquecimento convencional	53
Figura 14: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 30 minutos.....	54
Figura 15: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 45 minutos.....	55
Figura 16: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos.....	55
Figura 17: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 100°C.	57
Figura 18: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 90°C.	58

Figura 19: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 80°C	58
Figura 20: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas (a) via aquecimento convencional e (b) microondas.	63
Figura 21: Distribuição dos diâmetros dos poros das amostras sintetizadas pelo aquecimento convencional (a) e por microondas (b).	64
Figura 22: Micrografias da amostra ZY obtida por aquecimento convencional nas magnitudes: a)30000 e b)50000	65
Figura 23: Micrografias da amostra ZYM1 obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas nas magnitudes: a)30000 e b)50000.	67
Figura 24: Micrografias da amostra ZYT1 obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas nas magnitudes: a)30000 e b)50000.	68
Figura 25: Distribuição dos produtos obtidos com a pirólise do óleo de soja e em presença dos catalisadores ácidos, HZY e HZYM1.	70
Figura 26: Distribuição dos produtos obtidos com a pirólise do óleo de soja e em presença dos catalisadores básicos, ZY e ZYM1	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos poros de algumas peneiras moleculares	24
Tabela 2: Tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras ZY, ZYM1 e ZYT1.....	<u>60</u>
Tabela 3: Área superficial das amostras ZY e ZYM1	62

SÍMBOLOS E ABREVIações

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

DQ – Departamento de Química

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

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

MO - Microondas

LabNov – Laboratório de Novos Materiais

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

BET – Brunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial, tamanho de partícula, volume e tamanho de poro.

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

CETENE - Laboratório de Microestrutura Eletrônica e Microanálise

EUA – Estados Unidos da América

JCPDS - International Centre of Powder Diffraction Standarts

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas devido ao seu caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca de cátions, habilidade de desenvolver acidez interna e também sua alta estabilidade térmica possuem significativas aplicações industriais (KAWI, 1995). Atualmente são conhecidas mais de 190 diferentes tipos de estrutura zeolíticas (PETKOWICZ, 2009), podendo-se destacar a zeólita Y, um membro altamente versátil da família faujasita, que desempenha um importante papel na indústria petroquímica (HOBMBERG et al., 2003; WANG, 1998). Seu uso na catálise se aplica pelas suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade, condições principais para se ter um catalisador eficiente (SILVA et al., 2000).

Na busca de novos catalisadores várias estruturas sintéticas têm sido desenvolvidas. As zeólitas normalmente são sintetizadas a partir de condições hidrotérmicas, consistindo na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em temperaturas na faixa de 25°C a 300°C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas (GIANETTO, 2000).

Recentemente, vários trabalhos relatam a síntese hidrotérmica de zeólitas assistida por microondas (WU et al., 2008; BONACCORSI & PROVÉRPIO, 2008) mas pouquíssimos no entanto tem considerado a síntese da zeólita Y. O uso da radiação de microondas na síntese das zeólitas oferece vantagens sobre a síntese convencional, incluindo: uma maior taxa de aquecimento, devido ao aquecimento volumétrico, resultando na nucleação homogênea, rápida dissolução do precipitado de géis, e, eventualmente, um menor tempo de cristalização (CUNDY, 1998). Além disso, é um sistema econômico (FINI & BRECCIA, 1999). Como é um processo relativamente novo, o uso da energia de microondas para aplicação na síntese hidrotérmica precisa de estudos mais aprofundados. Ou seja, saber quais as influências do tempo

de exposição às microondas e temperatura nas características finais dos pós cerâmicos são de grande interesse tecnológico.

O escopo desse trabalho visa estudar o efeito da radiação de microondas na síntese da zeólita Y. Dessa forma, foi realizado um estudo comparativo entre a zeólita preparada via síntese hidrotérmica empregando aquecimento convencional e a zeólita Y por via hidrotérmica assistida por microondas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar zeólita Y pelo método hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por microondas, fazer um estudo comparativo entre os dois métodos de preparação e testar essas zeólitas em testes catalíticos no processo de craqueamento catalítico para produção de biocombustíveis.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos englobam as seguintes atividades:

1. Preparar a zeólita Y mediante o método de síntese hidrotérmica convencional.
2. Preparar a zeólita Y mediante o método de síntese hidrotérmica assistida por microondas.
3. Investigar a influência da temperatura e do tempo de exposição às microondas, na síntese, estrutura e morfologia da zeólita Y.
4. Comparar os dois métodos de síntese.
5. Caracterizar estruturalmente as zeólitas através da técnica de Difração de Raios X (DRX)
6. Caracterizar morfologicamente as zeólitas através das técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por meio de adsorção de nitrogênio (BET).
7. Realizar Testes catalíticos em escala de bancada para verificar a eficiência das zeólitas como catalisadores no processo de craqueamento catalítico para produção de biocombustíveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Zeólitas

3.1.1 Histórico

O nome zeólita provém do grego: zeo – ferver e lithos – pedra, pedra que ferve. A origem desse termo se deu no século XVIII pelo mineralogista sueco Axel Cronstedt, em 1756 ao descobrir a estibita. O pesquisador percebeu uma característica marcante nesses minerais. Ele observou que ao aquecer esses minerais, as pedras começavam a saltar ou a ferver. Porém, Cronstedt não chegou a concluir que essas pedras ferviam por causa da evaporação de água armazenada nos microporos (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Em 1845, Way percebeu que alguns tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e em seguida, Breck verificou que isto acontecia devido à troca iônica que ocorria entre os silicatos hidratados de alumínio no solo. Em 1925, Weigel e Steinhoff foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, com isso McBain, em 1932, atribuiu a designação das zeólitas por peneiras moleculares (LUZ, 1995). O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 1 (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

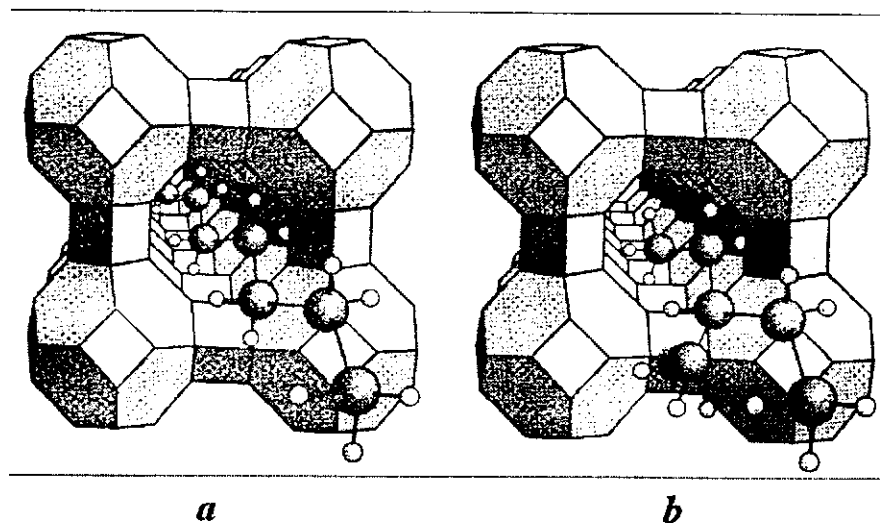
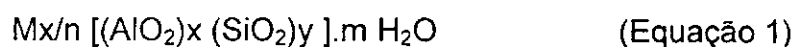


Figura 1: Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Nas décadas de 1940 e 1950, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. Então, ficou claro o potencial de utilização das mesmas em processos industriais. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (LUZ, 1995).

3.1.2 Definição

O termo *zeólitas* designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio (BRECK, 1984). A fórmula química por cela unitária é representada da seguinte forma (GIANETTO, 1989):



Onde:

M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por cela unitária

3.1.3 Estrutura

Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades TO_4 , onde T é um átomo de Si ou Al ligado a 4 átomos de O em geometria tetraédrica (MELO, 2009). Através da Figura 2 pode-se observar a unidade estrutural básica para as zeólitas, também conhecida como unidade primária de construção destes materiais. Para uma estrutura completamente silicosa, a combinação das unidades TO_4 (T = Si) leva à forma da sílica (SiO_2). Após a incorporação de alumínio dentro da estrutura da sílica, a carga 3^+ do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação de valência (cátions inorgânicos ou orgânicos) para manter a neutralidade global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, o que atribui a estes materiais uma rica troca iônica (PAPROCKI, 2009).

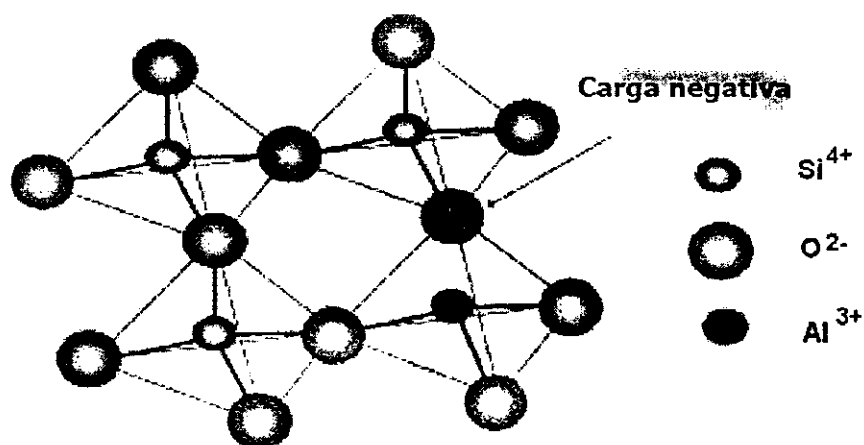


Figura 2: Unidades estruturais básicas das zeólitas (PAPROCKI, 2009).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas, permitindo

assim a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (MACEDO, 2003).

3.1.4 Classificação

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 1. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA, 2001).

Tabela 1: Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro de poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTDA	3	n-hexano
Médio	5,3x5,6	TS-1, ZSM-5,	MFI	3	Cicloexano
	3,9x6,3	AIPO-11	AEL	1	Cicloexano
	5,5x6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamin
	~6x~7	Zeólita β	BEA	3	-
Super grande	7,9x8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
	13,2x4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

3.1.5 Propriedades

As zeólitas ainda possuem grandes vantagens, pois possuem uma série de propriedades (BARSI, 2005):

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Alta condutividade elétrica;
- Propriedades catalíticas.

A estabilidade térmica das zeólitas varia ao longo de uma larga escala de temperatura. A decomposição térmica para zeólitas com baixo teor de Si (1-1,5) é próximo de 700°C, enquanto para zeólitas completamente siliciosas (Si/Al = 10-100 ou maior), é estável até 1300°C (PAPROCKI, 2009).

A alta eficiência de adsorção está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçadas, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido.

Além da vantagem citada acima, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro da mesma. A quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura (MELO, 2009).

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas em sua estrutura que atrai o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade desta nova estrutura formada. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (MELO, 2009).

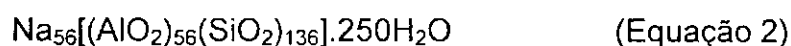
A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação entre os elementos Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca (LUZ,1995).

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (LUZ, 1995).

3.1.6 Zeólita Y

A zeólita Y é um membro altamente versátil da família das faujasitas, tendo um grande papel na indústria petroquímica, devido as suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade (GIANNETO, 1990).

A composição típica da zeólita Y é dada pela seguinte fórmula (GIANNETO, 1990):



As zeólitas Y, ou "faujasitas sintéticas", assim como as zeólitas X, possuem uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados, através de prismas hexagonais. Sua cela unitária possui oito octaedros truncados.

Estas possuem uma estrutura composta por três cavidades distintas: duas maiores denominadas de cavidade sodalita (ou beta) e supercavidade (ou cavidade alfa, com diâmetro de 12,4 Å que são atingidas após a difusão através de uma larga abertura de 7,4 Å); e uma pequena, e em muitos casos inacessível, formada pela união das cavidades sodalitas nos prismas hexagonais, com anel de seis átomos de oxigênio e abertura de 2,2 Å (GIANNETO, 1990).

O esboço da estrutura cristalina da zeólita Y, com corte passando pelos diferentes canais e cavidades, é mostrado nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

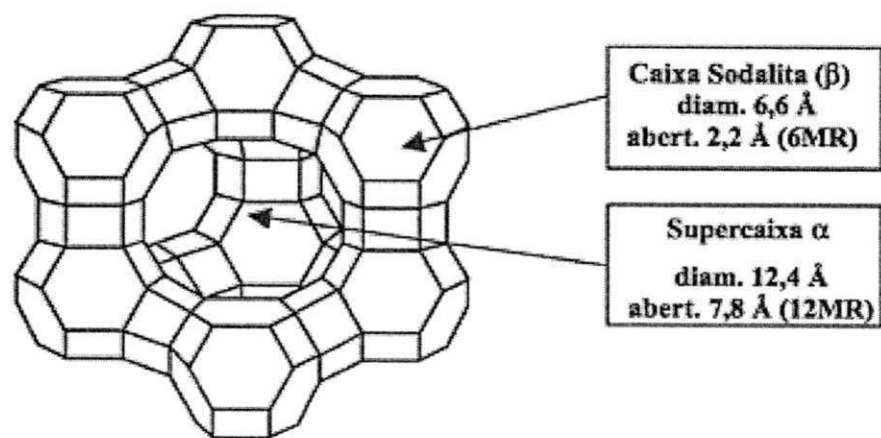


Figura 3: Estrutura da zeólita Y (GIANNETTO, 1990).

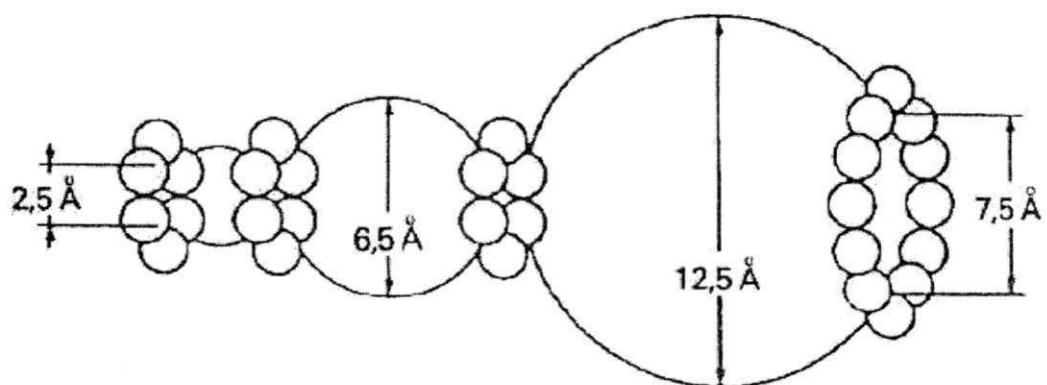


Figura 4: Seção passando pelo centro das diferentes cavidades de uma Faujasita (GIANNETTO, 1990).

A zeólita Y pertence ao sistema cúbico e seus parâmetros de cela variam de 24,8 a 25,0 Å em função da estrutura do alumínio e seus cátions de compensação (WANG, 1989). Apresenta a mesma estrutura cristalina que a zeólita X, a diferença está na relação Si/Al; enquanto a zeólita X apresenta essa relação entre 1 e 1,5 na zeólita Y ela é superior a 1,5.

3.2 Síntese

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Variando a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1995).

A síntese ocorre por dois mecanismos de formação: a nucleação e a cristalização. A nucleação é a etapa de amadurecimento da mistura reacional (gel de síntese) à temperatura ambiente durante certo período de tempo. Este gel é composto de elementos necessários para a formação e posterior crescimento dos núcleos, sendo estes elementos: um cátion compensador de carga (geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos), uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e a água que são misturados em proporções adequadas (GIANNETTO, 1989).

Cada etapa do processo de síntese envolve um grande número de espécies reagentes com solubilidades variáveis que fazem parte nas numerosas reações de polimerização/despolimerização e nucleação. Atualmente, defende-se que o mecanismo da síntese envolve três estágios: (i) precipitação do gel, com a dissolução e o rearranjo dos reagentes seguidos pelo envelhecimento à temperatura ambiente, (ii) a nucleação e (iii) crescimento dos cristais (DÍAZ et al., 2006).

A nucleação é seguida pelo crescimento espontâneo desses mesmos núcleos depois que atingem um tamanho crítico (OCCELI & ROBSON, 1989).

A cristalização das zeólitas é um processo cooperativo, onde as diferentes reações ocorrem em um ambiente heterogêneo complexo. Muitos estudos tentaram responder aos questionamentos relacionados com a formação das diferentes estruturas dos materiais zeolíticos microporosos, mas há ainda muitas questões a serem respondidas da maneira como a cristalização das zeólitas ocorre (DÍAZ et al., 2006).

3.2.1 Principais fatores que interferem na síntese das zeólitas

A seguir, será detalhado o efeito dos parâmetros experimentais mais importantes que influenciam na síntese das zeólitas.

➤ Tempo e temperatura de cristalização

A cristalização de uma zeólita é geralmente acompanhada por uma curva de cristalização, sendo assim, o tempo é um parâmetro muito importante para o controle da síntese de zeólitas. Como as zeólitas desejadas geralmente são fases metaestáveis, que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma, é necessário conhecer a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras. Para isso, o tempo necessita ser otimizado. Dependendo do tipo de zeólita a ser sintetizada e das condições do processo escolhidas, em particular a temperatura, o tempo de cristalização pode variar de dias a minutos. Experimentos recentes com o uso de microondas têm reduzido efetivamente os tempos de reação de 24-72 h para somente 10-60 minutos (HOLZL et al., 2005). Este fator também influencia no crescimento dos cristais zeolíticos, onde para maiores tempos de reação maior é o tamanho dos cristais formados (PAPROCKI, 2009).

A temperatura de cristalização das zeólitas está compreendida entre a temperatura ambiente e 300°C. O limite de temperatura num processo hidrotérmico aberto é a temperatura de ebulição da água, isto é, 100°C. Para se obter temperaturas acima de 100°C, o sistema usado é fechado como, por exemplo, em autoclaves (PETKOWICZ, 2009). A temperatura de cristalização pode alterar alguns fatores na síntese de zeólitas, como a natureza da fase zeolítica. Temperaturas mais altas geralmente conduzem à produção de fases mais densas, enquanto temperaturas mais baixas formam estruturas mais abertas. A cinética de cristalização também pode ser alterada com a variação da temperatura utilizada, particularmente o período de nucleação, que se torna mais curto sob elevada temperatura (MELO, 2009).

➤ **Agitação da mistura reacional**

A agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional, aumentando assim, a criação dos núcleos de um produto desejável, como no caso da zeólita do tipo A, ou ainda a cristalização indesejável de uma fase de impureza como a gmelinita em uma síntese de faujasita. Em alguns casos, a agitação não é aconselhável. As zeólitas como X e Y são formadas em géis estáticos, já no sistema em agitação do mesmo gel conduzirá a outros produtos, como a zeólita A (GIANNETTO, 1990).

➤ **Adição de sementes**

Na síntese de zeólitas puras é muito comum o uso de sementes, já que muitas vezes, nas mesmas condições operacionais é possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas philipsita e faujasita (zeólita Y), podem ser sintetizadas puras em gel de mesma composição e mesmo outros parâmetros operacionais. Para favorecer a cristalização de uma delas em detrimento da outra, é usual colocarem-se sementes (poucas gramas são suficientes) da que se deseja (DUTTA & BRONIC, 1994).

➤ **Envelhecimento**

Em alguns casos, é necessário o envelhecimento da mistura de reação antes de levá-la à temperatura de cristalização. Esse envelhecimento consiste em deixar o gel por um tempo a uma temperatura próxima a temperatura ambiente (GIANNETTO, 1989).

➤ **Direcionadores**

Estes direcionadores ou também chamados de padrões são espécies catiônicas adicionadas ao meio da síntese para guiar na organização da polimerização dos blocos de construção aniônicos que formam a estrutura

(FERNANDES, 2006). São empregados principalmente na síntese de zeólitas muito ricas em silício. São usados como padrões sais minerais ou moléculas orgânicas (álcoois, cetonas, aminas, por exemplo) que complementam ou, em alguns casos, substituem os cátions de compensação. Apesar do desenvolvimento de toda uma teoria relacionada com o efeito orientador de estrutura dessas espécies orgânicas, não há como explicar alguns efeitos: como uma molécula orgânica orienta a tantas estruturas diferentes; como pode tantas moléculas orgânicas, diferentes em forma e tamanho, conduzirem todas à mesma estrutura; e a síntese dessas mesmas zeólitas sem a presença dessas moléculas orgânicas (MELO, 2009).

➤ pH

O controle da cristalização durante a síntese de uma zeólita depende da alcalinidade do meio em que está sendo sintetizada, sendo este um parâmetro de extrema importância para o controle da cristalização. Na síntese das zeólitas, o pH é usualmente entre 8 e 12. O aumento da alcalinidade causa um aumento na velocidade de cristalização pelo aumento na velocidade de nucleação. Conseqüentemente, aumenta a concentração de silicatos reativos, aluminatos e espécies de aluminosilicato na fase líquida do sistema de cristalização, tendo em vista que esse aumento da alcalinidade do sistema favorece a rápida solubilidade dos (alumino) silicatos amorfos, se comparado com a solubilidade da zeólita cristalizada (GIANNETTO, 2000).

➤ Água

Seguindo um princípio geral no qual a taxa de crescimento cristalino é proporcional à concentração dos reagentes, então não é inesperado que a dissolução do sistema de cristalização (por exemplo, um aumento de conteúdo de água) causará uma diminuição da concentração de espécies reativas na fase líquida, e assim, uma diminuição da taxa de crescimento cristalino. A água também promove a ruptura das ligações Si-O-Si, e com isso, aumenta a

reatividade do sistema e também diminui a viscosidade do meio reacional, aumentando, por sua vez, a mobilidade das espécies e a dissolução dos componentes sólidos. A água pode também interagir fortemente, em alguns casos, com os cátions em solução, tornando-se ela própria parte do direcionador. As propriedades de transporte na mistura reacional e sua viscosidade variam com a quantidade de água. Uma alta quantidade de água na mistura reacional corresponde a baixas concentrações dos vários componentes (alumínio e silício) na fase líquida, resultando na formação de fases mais instáveis. Por outro lado, uma baixa quantidade de água na mistura reacional corresponde à concentração mais alta dos vários componentes na fase líquida, o que resulta na formação de fases zeolíticas mais estáveis (SZOSTAK, 1989).

➤ Razão entre Si e Al

A razão Si/Al no gel reacional coloca uma restrição na composição da estrutura da zeólita a ser produzida. O aumento da razão Si/Al melhora a resistência a ácidos e a estabilidade térmica, propriedades fundamentais para aplicações catalíticas. Por outro lado, em muitos processos de adsorção e troca iônica, a diminuição da razão Si/Al faz aumentar o teor de cátions, produzindo um adsorvente hidrofílico.

A razão Si/Al deverá ser alcançada por um ajuste desta razão na mistura de síntese. Variando-se a razão Si/Al na mistura reacional para produzir a zeólita com o teor desejado de alumínio, pode causar não só uma variação na concentração de alumínio na estrutura zeolítica, mas também pode resultar na obtenção de um produto diferente. Por exemplo, pode-se obter analcima com a razão entre 4-5 e mordenita com uma razão em torno de 8 (SZOSTAK, 1989).

➤ Cátions inorgânicos

Além de agir como compensador para equilibrar as cargas eletrônicas das estruturas da zeólita, os cátions inorgânicos presentes na mistura reacional

frequentemente aparecem como o fator dominante, determinando qual estrutura será obtida, e ao mesmo tempo podem influenciar o caminho do processo de cristalização. A presença de cátions inorgânicos pode também alterar a morfologia da zeólita cristalizada, de modo a favorecer a nucleação de um novo cristal ou aumentar a seletividade do crescimento cristalino em uma determinada direção (SZOSTAK, 1989).

3.2.2 Método hidrotérmico via Microondas (HMO)

A síntese de zeólitas via tratamento hidrotérmico tem sido relatada em vários trabalhos (LEITE et al., 2007; LUVISON et al., 2009), onde a transferência de calor ocorre em estufa convencional (“aquecimento convencional”). Nos últimos anos vários relatos sobre a síntese de zeólitas empregando outras fontes de calor, como a radiação de microondas tem sido apresentados.

3.2.3 Microondas

As microondas (MO) são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências que se encontram entre 300 MHz e 30 GHz, as quais correspondem a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (SANSEVERINO, 2002). A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (Figura 5) e tendo a vantagem de possuir algumas propriedades de ondas curtas e outras de ondas longas.

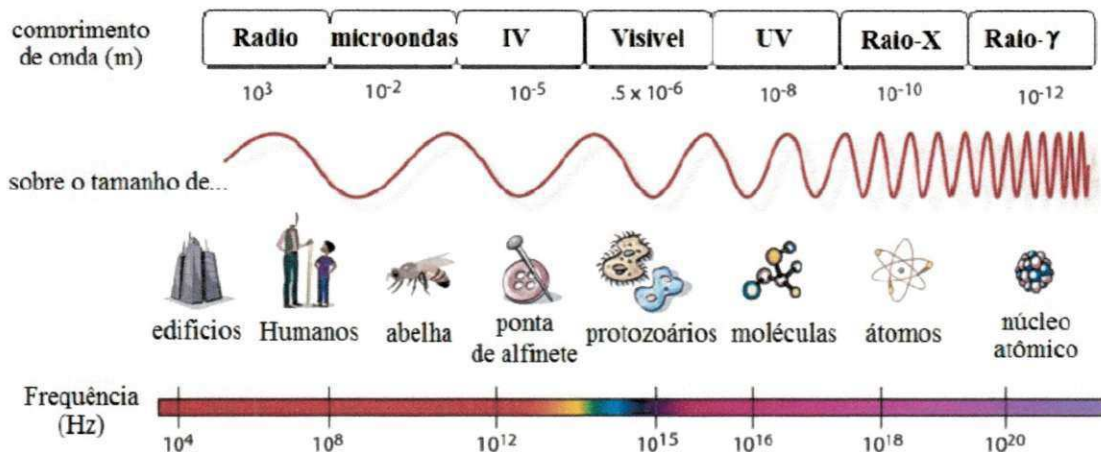


Figura 5: Localização da região de microondas no espectro eletromagnético (OLIVEIRA, 2009).

O aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor (KINGSTON & JASSIE, 1988). O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. A Figura 6, apresenta o movimento das moléculas frente à aplicação do uso da energia de microondas.

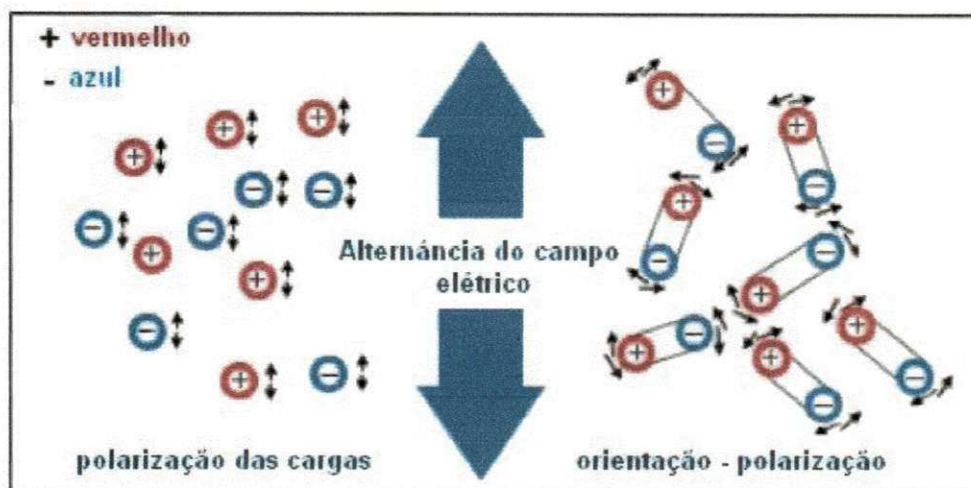


Figura 6: Oscilações molecular das substâncias polarizada sob a influência de um campo elétrico alternado (BRASILEIRO, 2010).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético.

A eficiência de um material de converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura é calculada conforme descrito pela Equação (3) (HENCH & WEST, 1990):

$$\tan. \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (\text{Equação 3})$$

O fator de perda dielétrica (ε'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ε') quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Já a razão, $\varepsilon'' / \varepsilon'$, chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor (quanto maior este valor mais a substância é aquecida por microondas).

Através da Figura 7, pode-se observar que existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas. Os materiais transparentes às microondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais

representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Esses materiais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas (MENEZES et al., 2007a)

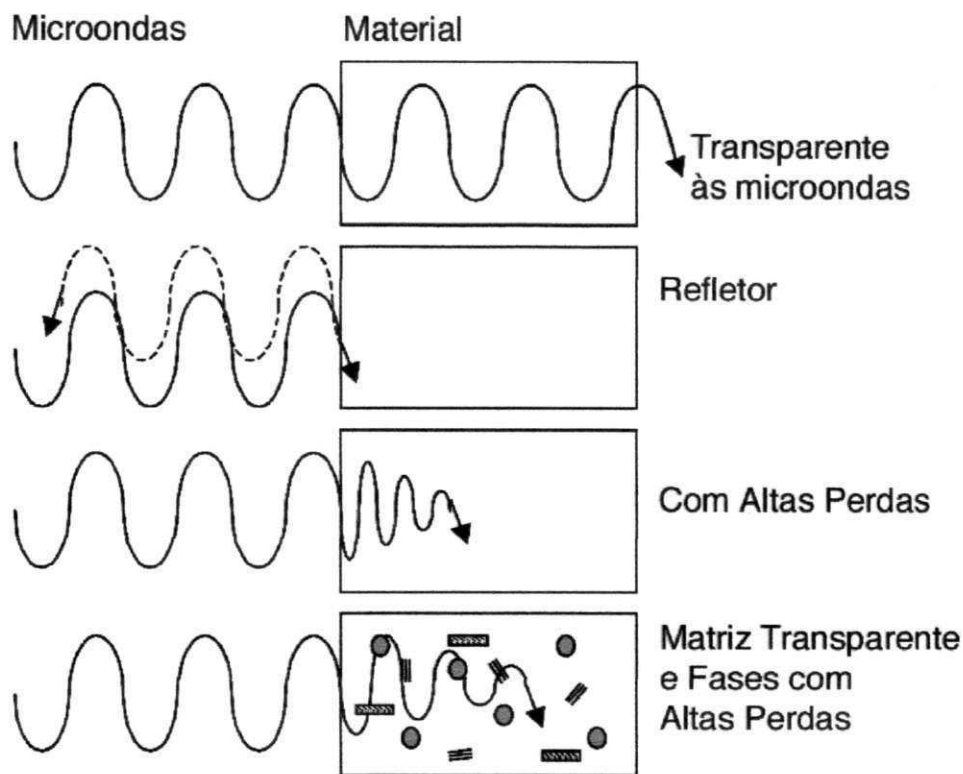


Figura 7: Interação das microondas com os materiais (SUTTON, 1989)

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (FORTUNY et al., 2008). A energia de microondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do

uso das microondas em muitas aplicações industriais (THOSTENSON & CHOU, 1999; MENEZES et al., 2007a,2007b). Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (FORTUNY et al., 2008).

Resumindo, as principais vantagens da utilização de energia de microondas sobre o aquecimento convencional para uma reação química, seriam: a) as taxas de aquecimento em uma reação onde alguma substância (solvente ou um reagente) presente absorva bem microondas são muito maiores que no aquecimento convencional; b) redução nos tempos de processamento e economia de energia (THOSTENSON & CHOU, 1999; YU et al., 2008); c) o reator ou recipiente da reação pode ser transparente às microondas (como teflon, por exemplo), a energia é absorvida somente pelos reagentes ou solvente (ou até seletivamente por apenas um dos constituintes da reação); d) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento; e) Há possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica (SANSEVERINO, 2002).

3.2.4 Síntese de zeólitas assistida por microondas

Nos últimos anos, aquecimento e condução de reações químicas por energia de microondas têm sido um tema cada vez mais popular na comunidade científica, e assim nos campos da zeólita.

O trabalho pioneiro sobre a síntese de zeólita assistida por microondas pode ser rastreada até 1988. Em uma patente dos EUA, pesquisadores da Mobil reportaram a síntese das zeólitas microporosas em microondas, tal como zeólitas NaA e ZSM-5 (CHU, 1988). O primeiro artigo publicado sobre síntese da zeólita por microondas surgiu em 1993, em que Jansen e colaboradores relatam que a cristalização assistida por microondas, do tipo Y e zeólita ZSM-5 pode ser concluído em um tempo de síntese muito mais curto e livre da fase

indesejada em relação ao aquecimento convencional (ARAFAT et al., 1993). Desde então, o número de publicações começaram a aumentar de ano para ano, especialmente após meados da década de 1990 (Figura 8).

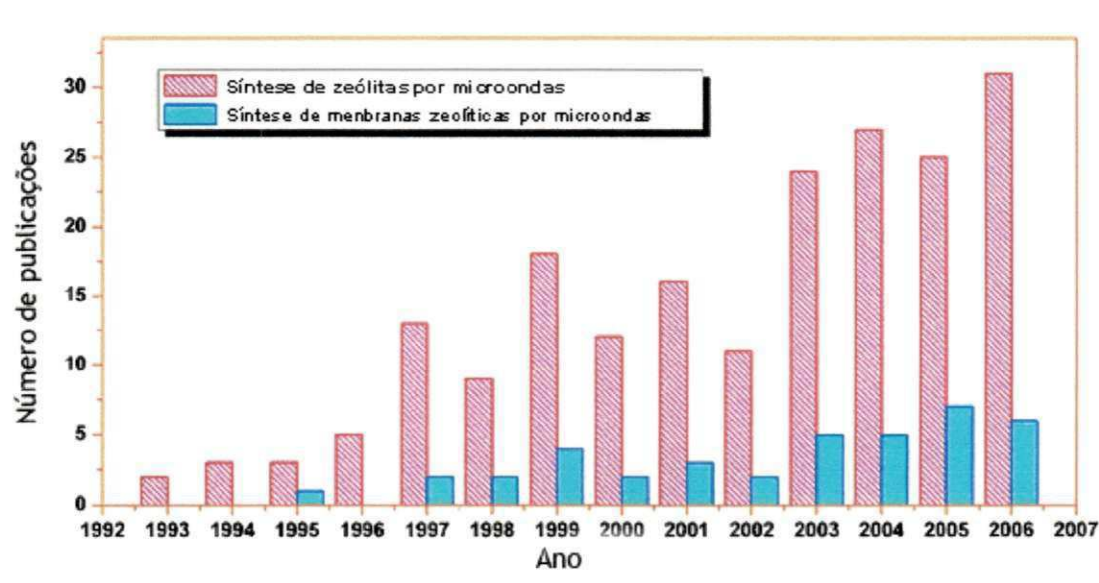


Figura 8: Número anual de publicações científicas em zeólita e membranas zeolíticas desde 1992 até 2007 (LI & YANG, 2008).

Muitos artigos têm sido publicados e que relacionam o uso de aquecimento por microondas na síntese de zeólitas (WU et al., 2008) e materiais afins (VIEIRA, 2009). Desta forma, a seguir será apresentada uma breve revisão sobre algumas zeólitas sintetizadas por meio de aquecimento assistido por microondas.

ARAÚJO et al. (1999) sintetizaram zeólita Y via tratamento hidrotérmico assistido por microondas, variando o tempo de emissão das microondas de 3-6 horas, utilizando a temperatura de 100°C. E assim como os estudos já relatados anteriormente, eles também obtiveram a zeólita em um tempo bem inferior quando comparado com o aquecimento convencional, sendo este de 4,5 horas por microondas, quando é necessário um tempo de 10-50 horas pelo aquecimento convencional. Em seus estudos, a amostra sintetizada no tempo de 3 horas foi totalmente amorfa, e a sintetizada no tempo de 6 horas foi a que obteve melhor cristalinidade.

SATHUPUNYA et al. (2003) avaliaram o efeito do aumento da concentração de Na_2O (adicionando mais NaOH) no tempo de síntese da zeólita A obtida por microondas, utilizando a temperatura de 110°C . Os autores estudaram a relação $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 3:1 à 10:1. Usando a proporção 3:1 o tempo de tratamento hidrotérmico foi de 120 minutos, com a razão 9:1-10:1 esse tempo diminuiu para apenas 5 minutos. Os autores atribuem essa drástica diminuição do tempo ao fato de que o aumento da concentração de Na_2O aumenta a concentração de hidroxilas, que por sua vez aumenta a taxa de dissolução do gel, aumentando a nucleação.

SOMANI et al. (2003) sintetizaram ZSM-5 por microondas no tempo de 1 minuto em 900W, seguido por um tempo de mais 30 segundos com 300 W, na temperatura de 90°C . Após esse tratamento térmico a amostra foi submetida ao aquecimento convencional nos tempos de 6, 12, 15 e 18 horas, na temperatura de 160°C . Foi visto que 12 horas é o tempo mínimo para se obter a ZSM-5, porém só com 18 horas a amostra foi 100% cristalina. Os autores também realizaram a síntese sem o prévio tratamento com microondas, e relatam que neste caso o tempo para a obtenção da zeólita foi de 36 horas. Os cristais obtidos com o tratamento térmico no microondas tiveram a forma elipsoidal, enquanto os cristais sem o tratamento no microondas foram cúbicos. Os autores acreditam que a morfologia elipsoidal da ZSM-5 obtida no sistema aquecido previamente por microondas pode ter sido devido a colisão de núcleos no início da formação dos cristais.

Em 2004, ROMERO et al., estudaram a síntese da zeólita X via aquecimento convencional e assistido por microondas. Os materiais obtidos por ambos os métodos foram utilizados como catalisadores na alquilação do tolueno. Os autores sintetizaram a zeólita X com alta cristalinidade na temperatura de 70°C e no tempo de 14 horas usando aquecimento convencional, enquanto via microondas esse tempo foi reduzido para 8 horas, utilizando a mesma temperatura. Também foi avaliado o tempo para atingir a temperatura de síntese, e foi visto que por microondas isso ocorreu em apenas 1 minuto, enquanto no aquecimento convencional esse tempo foi de 40 minutos. Isto pode ser atribuído ao fato de que as microondas interagiram

diretamente com o gel, em contraste com as rotas convencionais onde o aquecimento é realizado através de condução e convecção. Com a eliminação do chamado "atraso térmico" (estimada em até 30 minutos) a reação pode começar quase que instantaneamente, reduzindo assim o tempo de aquecimento que é uma das maiores vantagens da tecnologia de microondas, pois o meio de reação pode estar na temperatura desejada em menos de 3 minutos, como foi visto pelos autores. Através da micrografia eletrônica de varredura foi visto que as zeólitas sintetizadas pelos dois métodos apresentaram a mesma morfologia (partículas esféricas), porém a zeólita sintetizada por microondas apresentou um menor tamanho de partícula.

KIM et al. (2004) realizaram a síntese da zeólita beta sob irradiação de microondas, sendo esta síntese realizada em 150°C durante 4 horas. Nesse estudo, foi visto que a síntese sem sementes e sem fluoreto de amônio foi realizada em 20 horas. Adicionando apenas sementes esse tempo diminuiu para 14 horas e com a adição de apenas o fluoreto de amônio esse tempo foi de 8 horas. Porém na adição conjunta de sementes com fluoreto de amônio esse tempo foi reduzido a 4 horas. Os autores concluem que somente a adição de sementes não influencia o tempo de síntese de forma significativa, enquanto a presença de íons de fluor (adição de fluoreto de amônio) aumenta a taxa de nucleação, encurtando o tempo da cristalização da zeólita beta por microondas.

HOLZL et al. (2005) relatam em seus estudos a síntese da zeólita L por microondas. Os autores realizaram uma síntese usando a temperatura de 170°C durante 20, 30 e 90 minutos. Outra síntese foi feita usando a temperatura de 190°C durante 5, 10 e 40 minutos. Foi visto que utilizando a temperatura de 170°C foi necessário um tempo de 30 minutos para a obtenção da zeólita L, porém esse tempo foi diminuído para 10 minutos com a elevação da temperatura para 190°C. É relatado também que o tempo de síntese da zeólita L utilizando o aquecimento convencional é de quase quatro dias.

TOMPSETT et al. (2007) sintetizaram zeólita Y via microondas, utilizando como fonte de sílica Ludox AS-40 sílica, na temperatura de 100°C. Nesse estudo a cristalização da zeólita Y começa após 135 minutos, sendo necessários 205 minutos para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade.

TAYLOR (2007) estudou a síntese da zeólita Y, variando a fonte de sílica: sílica coloidal e metassilicato. A temperatura de síntese foi 100°C. Usando sílica coloidal, a zeólita Y com boa qualidade foi obtida em 3 horas. Usando o metassilicato, com 1 hora já existiam picos atribuíveis a zeólita Y, porém foi necessário 2-3 horas para obtenção da zeólita com boa cristalinidade. Acredita-se que isso é devido a diferentes purezas e pH das fontes de sílica, que influenciam a taxa de dissolução do gel e a nucleação, e portanto, a cristalização dos produtos.

BONACCORSI & PROVÉRPIO (2008) estudaram a influência da forma geométrica do reator na síntese da zeólita A obtida por microondas. A realização da síntese foi feita usando duas formas geométricas distintas para o reator: a primeira foi um tubo de teflon na forma de um espiral, e o segundo foi um reator na forma esférica. Os autores também investigaram o efeito da adição de sementes na síntese. A reação foi feita no tempo de 3 horas em 96°C, e foi adicionado a quantidade de sementes de 0,1% e 0,2% em peso da solução. A potência do microondas também foi alterada em cinco níveis: 180, 360, 900, 1260 e 1800 W. Os autores relatam que utilizando o reator na forma de espiral, sem a adição de sementes e utilizando qualquer nível de potência a cristalização da zeólita A não foi conseguida, somente hidroxisodalita foi obtida na potência de 900 W e 1260 W, onde os autores relatam que isso foi devido a um superaquecimento local. Ao ser adicionada sementes (0,2% em peso da solução) o produto final variou entre zeólita A pura, hidroxisodalita pura e uma mistura das duas fases. E quando foi acrescentada a quantidade de sementes de 0,1% a zeólita A foi o único produto obtido. Usando o reator na forma esférica os autores só realizaram a síntese utilizando 0,2% em peso da solução de sementes na potência de 360 W e 900 W e observou-se apenas a formação significativa de hidroxisodalita. Então, usando o reator na forma esférica o produto final da síntese foi apenas hidroxisodalita mesmo utilizando sementes, os autores atribuem esse fato a um super aquecimento localizado no reator esférico devido a uma distribuição não uniforme do campo eletromagnético durante a irradiação de microondas, enquanto que no tubo na forma de espiral uma distribuição mais uniforme ocorreu. Outro fator foi a

menor superfície/volume do reator esférico, o que ocasionou a acumulação de calor devido a menor dissipação através da superfície do reator.

YOUSSEF et al. (2008) estudaram a síntese da zeólita A a partir de metacaulinita por microondas e por aquecimento convencional. A temperatura usada foi de 70°C, o tempo de síntese variou de 1-8 horas e foi feita adição de sementes (1-4%). Os autores relatam que sem a adição de sementes o tempo necessário para a obtenção da zeólita A foi de 4 horas para ambas as sínteses, porém só com 8 horas de tratamento pelo método convencional foi que a amostra obteve boa cristalinidade. Adicionando 1% de sementes, a zeólita A foi sintetizada em apenas 2 horas usando o aquecimento por microondas, enquanto que pelo método convencional a cristalização começa a ocorrer em apenas 4 horas, sendo completada após 8 horas de tratamento, o que mostra a melhoria da cristalização pela adição de sementes. Ao aumentarem a adição de sementes para 2, 3 e 4% ocorreu um forte aumento da intensidade dos picos de difração. O uso do microondas reduziu o tamanho dos cristais sem sementes quando comparados com aqueles obtidos por aquecimento convencional, sendo esta redução de 5 μm para 2,5 μm . E esse menor tamanho dos cristais é uma das principais características da síntese de microondas. Isso é devido ao ritmo acelerado do aquecimento e da dissolução do gel, o que significa que o gel é consumido rapidamente, formando mais núcleos do que os cristais crescem. O fato de que o gel é aquecido por um tempo mais curto também significa que os cristais não têm tanto tempo para se formar. O fato das microondas produzirem cristais menores é uma vantagem em relação as suas propriedades catalíticas. Por ter cristais menores, a atividade catalítica é reforçada de modo a permitir a difusão mais rápida de reagentes e produtos através dos cristais zeolíticos.

GONZÁLEZ et al. (2010) investigaram o efeito das microondas na desaluminação em meio ácido das zeólitas mordenita, beta e ZSM-5. Essas mesmas zeólitas também foram tratadas em meio ácido por aquecimento convencional para comparação. A temperatura e o tempo de tratamento com HCl foi de 100°C e 15 minutos para ambas as zeólitas e métodos de aquecimento. Após o tratamento ácido, os autores observaram que a

desaluminação ocorreu para todas as amostras tratadas. Foi visto que as amostras aquecidas por microondas apresentaram maior desaluminização quando comparadas com as amostras aquecidas convencionalmente, exceto para a zeólita beta que se tornou quase que totalmente desaluminizada em ambos os casos. Os autores explicam o maior efeito das microondas sobre a desaluminização quando comparado com o aquecimento convencional, pelo fato que os produtos químicos não interagem igualmente com as frequências de microondas usadas para o aquecimento dielétrico e, conseqüentemente, um aquecimento seletivo pode ser obtido. Isso pode levar a diferentes regimes de temperatura, causado pelo aquecimento dielétrico, sendo o principal fator que contribue para a aceleração observada em relação ao aquecimento convencional.

Independente da estrutura zeolítica estudada, todos os estudos chegaram a mesma conclusão: que zeólitas podem ser cristalizadas em fornos de microondas muito mais rapidamente do que por métodos convencionais de aquecimento e a cristalinidade do produto final também é maior comparada com aqueles obtidos por aquecimento convencional.

Embora, diversos estudos têm sido publicados sobre a aplicação do aquecimento por microondas para a síntese de uma zeólita, poucos trabalhos investigaram a síntese da zeólita Y.

3.3 Aplicações

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores de suma importância na indústria química a partir de 1962, quando teve aplicação pioneira em processos de craqueamento de petróleo. O uso de zeólitas nesses processos continua a ser uma importante aplicação prática (AFONSO et al., 2003).

Outras aplicações industriais das zeólitas são como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação. Isto é possível devido a sua capacidade de adsorção que depende do volume poroso e do diâmetro dos poros e, por isso, são chamadas de peneiras moleculares (GIANNETTO, 1990). Dentro deste aspecto, as zeólitas podem ser aplicadas

na remoção de H₂S e mercaptanas do gás liquefeito de petróleo; na remoção de n-parafinas em gasolinas aumentando, portanto, a octanagem; na indústria petroquímica são empregadas para eliminar CO₂ e água dos gases (CIOLA, 1981).

Aluminossilicatos muito ricos em alumínio, como as zeólitas A e X, são usados como trocadores iônicos para o abrandamento de águas domésticas e industriais, removendo cálcio e magnésio. São também usados na eliminação de íons NH₄⁺ de águas. Além disso, nos últimos tempos, se têm utilizado as zeólitas como suporte de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos (RIBEIRO, 2005).

Devido a melhor atividade e seletividade (relacionadas a uma maior acidez e a estruturas cristalinas) que as zeólitas apresentam em relação aos catalisadores convencionais, as zeólitas são utilizadas em numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina como catalisadores. O número de processos industriais que empregam zeólitas como catalisadores cresce rapidamente e um indicativo disto é o aumento no número de patentes registradas. Os principais processos industriais que empregam as zeólitas como catalisadores ou suportes de catalisadores são craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, hidroisomerização, isomerização de aromáticos C₈, transformação de metanol em gasolina (GIANNETTO, 1990).

3.3.1 Catalisadores para produção de Biocombustível

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (DEMIRBAS, 2007). Neste sentido, o interesse por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis (biocombustíveis) tem aumentado significativamente nos últimos anos devido à instabilidade geopolítica relacionada ao mercado mundial do petróleo e, sobretudo, ao apelo ambiental associado ao controle dos níveis de emissões gasosas provenientes da combustão de fontes não-renováveis (BOZBAS, 2008).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de matéria prima (açúcares, óleos e gorduras, etc) de origem biológica, vegetal ou animal, que podem ser obtidos por diferentes processos, tais como craqueamento, esterificação ou transesterificação. Existem dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas como matéria prima, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (HOLANDA, 2007). Vale dizer que o óleo de soja – principal oleaginosa produzida no Brasil - é o principal componente para a produção de biocombustíveis no Brasil na atualidade. Ao mesmo tempo, ela responde por 95% do mercado de óleo vegetal brasileiro para alimentação humana (OSAKI & BATALHA, 2008).

A pirólise de óleos e gorduras consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. A reação de craqueamento pode ser interessante por não necessitar de outras matérias-primas, a não ser óleo ou gordura e um forno para que se realize o aquecimento.

A composição dos produtos da pirólise pode ser modelada por meio do uso de diferentes matérias-primas (FORTE & BAUGH , 1999) ou pela presença de catalisadores heterogêneos, como diferentes tipos de zeólitas (IDEM et al., 1997). Em estudos mais recentes, diversos catalisadores têm sido utilizados, sendo as zeólitas ácidas as mais estudadas. Foi observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas (SHARMA & BAKHASHI, 1991; IDEM et al., 1997; SANTOS & FERREIRA, 1998) e que a natureza da zeólita utilizada modula a seletividade dos produtos formados. Desse modo, neste trabalho, é abordada a influência catalítica da zeólita Y na composição dos produtos da pirólise do óleo de soja.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Sílica amorfa (SiO_2 , aerosil 200, Degussa)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Aluminato de sódio (Reagem)
- Água destilada

4.2 Método

Para a obtenção de 500g de gel de composição química: $6\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{SiO}_2 : 165\text{H}_2\text{O}$; foram preparadas duas soluções, **A** e **B**. A solução A (fonte de silício) e a solução B (fonte de alumínio). Para a preparação da solução A, pesa-se uma quantidade de NaOH, transferiu para um becker, adicionou água destilada e deixou a solução em agitação até a completa dissolução, então acrescentou lentamente a massa de SiO_2 . Deixa-se a solução envelhecendo por 4 horas sob agitação constante. Para a preparação da solução B, pesa-se o NaOH e dissolve em água sob agitação constante até a completa dissolução e então adicionou-se a quantidade estequiométrica de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (aluminato de sódio).

A **solução B** foi adicionada gota a gota na **solução A**, homogeneizando-se por meio de agitação mecânica à temperatura ambiente por mais 4 horas, de forma a obter um gel (Figura 9) uniforme de coloração branca. O gel permanece em repouso por 24 horas, onde ocorreu o envelhecimento.

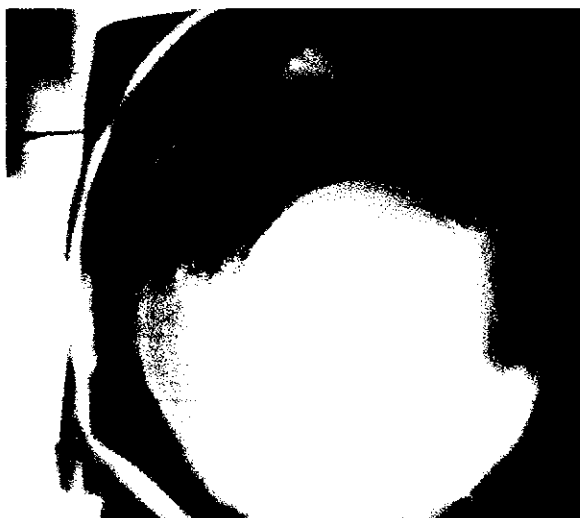


Figura 9: Gel de síntese

4.2.1 Síntese Hidrotérmica convencional

Para a amostra preparada via síntese hidrotérmica convencional, o gel foi transferido para um cadinho de teflon, o qual foi inserido em um autoclave de aço inoxidável (Figura 10) e levado para a estufa, onde permaneceu por 3 dias a uma temperatura de 100°C.

Retirou-se a amostra da estufa, e em seguida centrifugou até se ter o pH neutro, sendo este pH inicial de 13. A amostra foi então levada à estufa para o processo de secagem a uma temperatura de 60°C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada para posterior caracterização.

Vale ressaltar que as condições de síntese usadas no aquecimento convencional (tempo e temperatura) não foram alteradas, visto que este trabalho é uma parceria com o LabNov (Laboratório de Novos Materiais) e a zeólita Y sintetizada pelo método convencional já foi bastante estudada por seus pesquisadores (ARAÚJO, 2010; ARAÚJO, 2006), chegando a tais condições.



Figura 10: Autoclave de aço inoxidável e cadinho de teflon

4.2.2 Síntese Hidrotérmica assistida por microondas

Para as amostras preparadas via microondas, o gel foi colocado em um microondas (Figura 11), variando a temperatura, sendo estas de $T = 100^{\circ}\text{C}$, $T = 90^{\circ}\text{C}$ e $T = 80^{\circ}\text{C}$. E foi variado também o tempo de exposição as microondas, sendo estes tempos de $t = 30$ min, $t = 45$ min e $t = 60$ min.

Após a exposição ao microondas, as amostras foram, em seguida centrifugadas até se ter o pH neutro, sendo este pH inicial de 13. As amostras obtidas a partir do uso de microondas foram levadas à estufa para o processo de secagem a uma temperatura de 60°C por um período de 24 horas. Após esse processo as amostras foram trituradas em um almofariz e peneiradas para posterior caracterização.



Figura 11: Microondas

A Figura 12 apresenta os procedimentos dos dois métodos de síntese em etapas para a obtenção da zeólita Y na forma sódica.

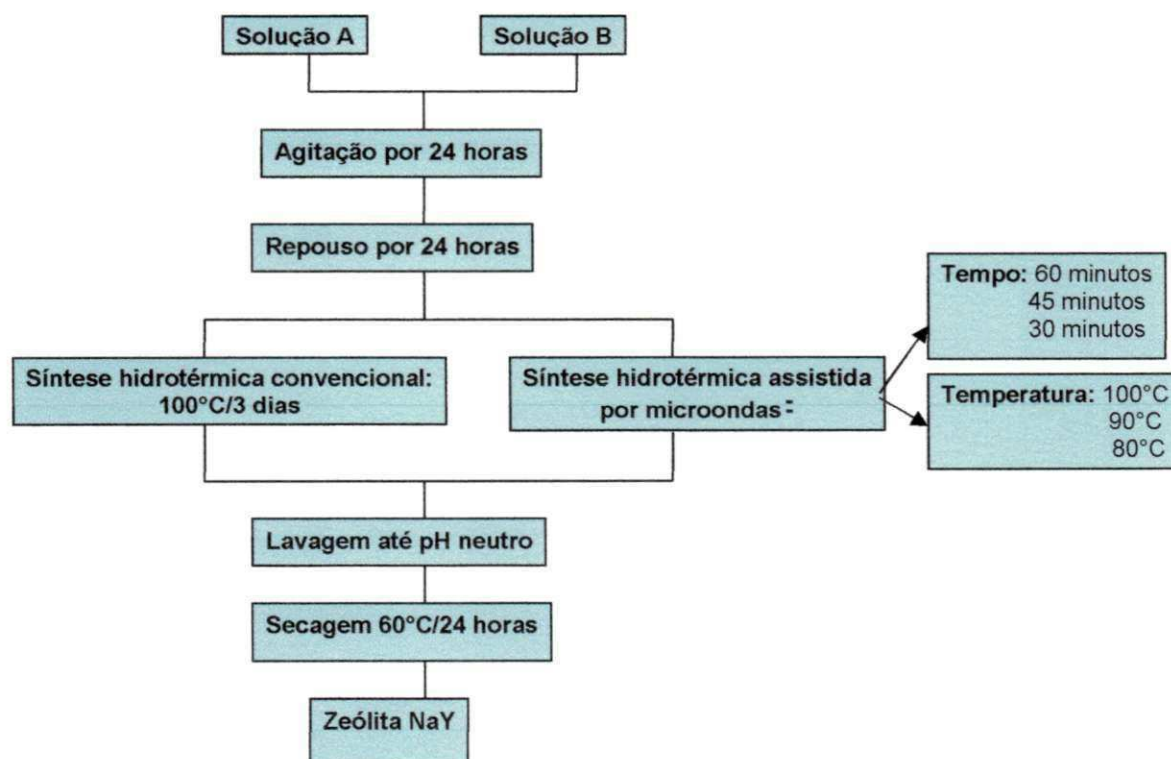


Figura 12: Fluxograma com as etapas de síntese da zeólita NaY

4.3 Caracterizações

As amostras da zeólita Y obtidas por ambos os métodos de aquecimento, descritos anteriormente, foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X, e morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural por adsorção de N₂ (BET). Testes catalíticos em escala de bancada também foram determinados para se avaliar a eficiência das amostras como catalisadores para obtenção de biodiesel.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas através do método do pó, empregando-se um difratômetro de raios X *Shimadzu XRD-6000* com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,02 e tempo por passo de 1s, com ângulo 2 θ percorrido de 5° a 50°. A análise foi realizada no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Por meio dos dados obtidos da difração de raios X, foram determinados às fases presentes, o tamanho de cristalito e a cristalinidade.

Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e o banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida no programa (Pmgr) da Shimadzu Crystallinity o qual utilizou o coeficiente de correção de Lorentz, onde foi possível calcular a percentual de fase cristalina.

Os tamanhos de cristalito médio foram calculados a partir do alargamento dos picos de reflexão basal usando a equação de Scherrer (KLUNG & ALEXANDER, 1962).

4.3.2 Análise por Adsorção de Nitrogênio

A medida da área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um equipamento

modelo NOVA 3200, do DEMa/UFCG. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos pós, a microestrutura e nanoestrutura das amostras resultantes foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Microestrutura Eletrônica e Microanálise do Centro de Tecnologias e Estratégias do Nordeste - CETENE, Recife-Pernambuco.

4.3.4 Teste catalítico

A realização do teste catalítico foi feito tanto para as amostras na forma sódica como também para as mesmas amostras na forma ácida.

Para acidificar as zeólitas foi feito o seguinte procedimento: As zeólitas na forma sódica foram submetidas a troca iônica com uma solução de 0,6 M de cloreto de amônio. Foram realizadas quatro etapas de refluxo de 250 ml, a 80°C, por 2 horas. Após cada etapa, a amostra era filtrada a quente, lavada com água deionizada, e introduzida no sistema de refluxo para a etapa seguinte. Esta operação foi realizada para a troca dos íons Na^+ por NH_4^+ . Ao final do processo, as zeólitas na forma NH_4Y , foram novamente calcinadas a 500°C por 6 horas liberando a amônia e obtendo assim a forma HY.

O teste catalítico foi realizado da seguinte maneira: O óleo de soja comercial foi misturado mecanicamente ao catalisador, usando 10% do mesmo em relação à massa de óleo. As pirólises ocorreram num micropirolisador CDS Pyroprobe-5200 a 525°C por 15s, conectado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus sob fluxo de hélio, equipado com uma coluna DB-5MS com espessura de 0,25 μm , 0,25 mm de diâmetro e 30 m de comprimento, a uma temperatura inicial de 45°C a uma taxa de 4°C.min⁻¹ que atingiu uma temperatura final de 240°C. A temperatura

do injetor foi de 250°C. Nas configurações do cromatógrafo usou-se uma temperatura de 250°C para a fonte de íons e 290°C para a interface. Além disso, fez uma varredura de massa no intervalo de 40-400 m/z. No micropirolisador usou-se uma temperatura de 275°C para a interface durante 4 minutos e a mesma temperatura para a linha de transferência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão apresentados os resultados das amostras de zeólita Y preparadas via síntese hidrotérmica convencional e hidrotérmica assistida por microondas.

5.1 Difração de Raios X

A Figura 13 ilustra o difratograma de raios X da amostra obtida por aquecimento convencional, denominada ZY.

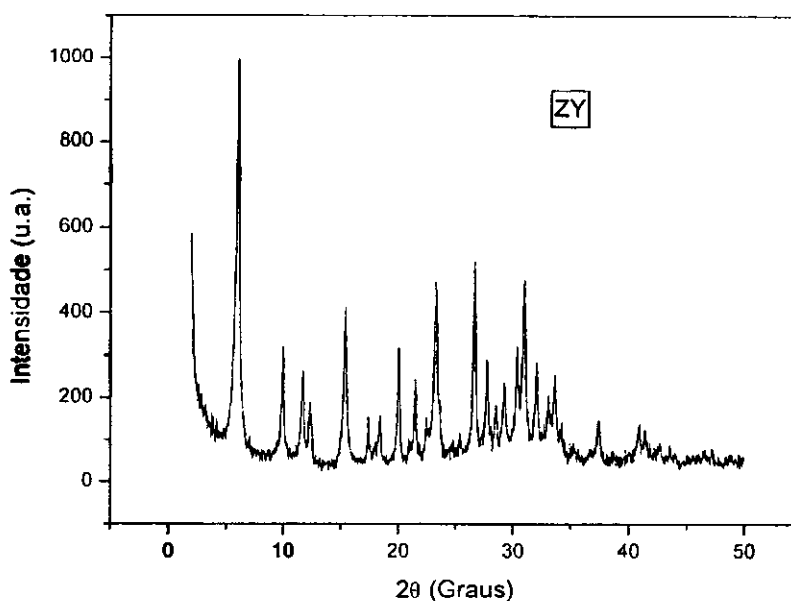


Figura 13: Difratograma de raios X da amostra ZY sintetizada por aquecimento convencional.

Analisando a Figura 13, percebe-se que esta apresenta reflexões características da estrutura da zeólita Y (ficha padrão JCPDS 43- 0168), no intervalo de $2\theta = 5$ a 35° , confirmando a formação da zeólita Y, o que está em concordância com aqueles relatados na literatura (ARAÚJO, 2010; ARAÚJO, 2006)

As Figuras 14, 15 e 16 mostram os difratogramas de raios X das amostras obtidas via microondas, variando o tempo de síntese em $t= 30$ minutos, $t= 45$ minutos e $t= 60$ minutos, na temperatura de 100°C , sendo estas denominadas ZYM3, ZYM2 e ZYM1, respectivamente.

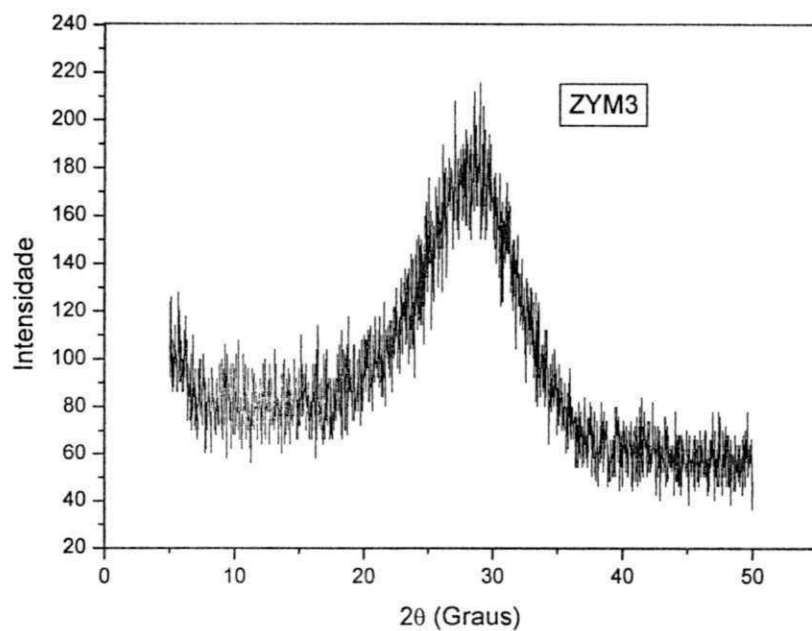


Figura 14: Difratograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 30 minutos.

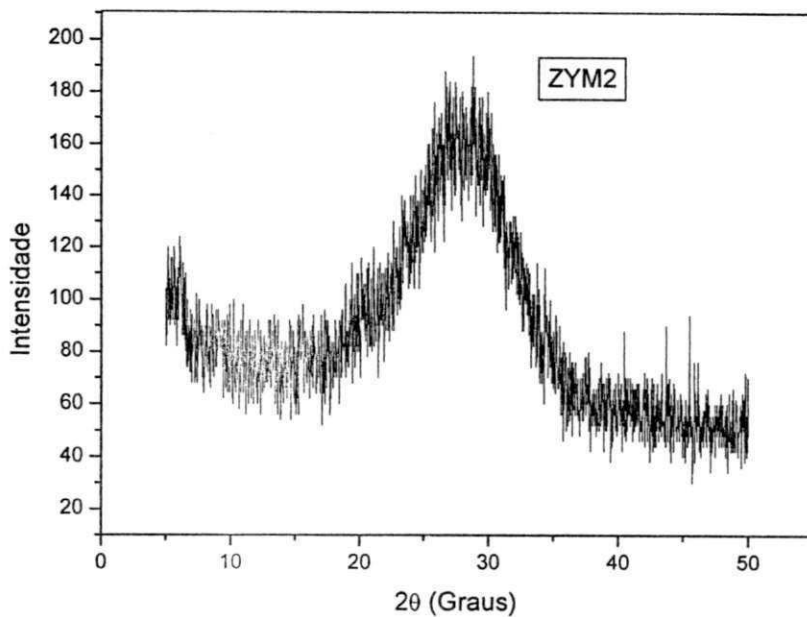


Figura 15: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 45 minutos.

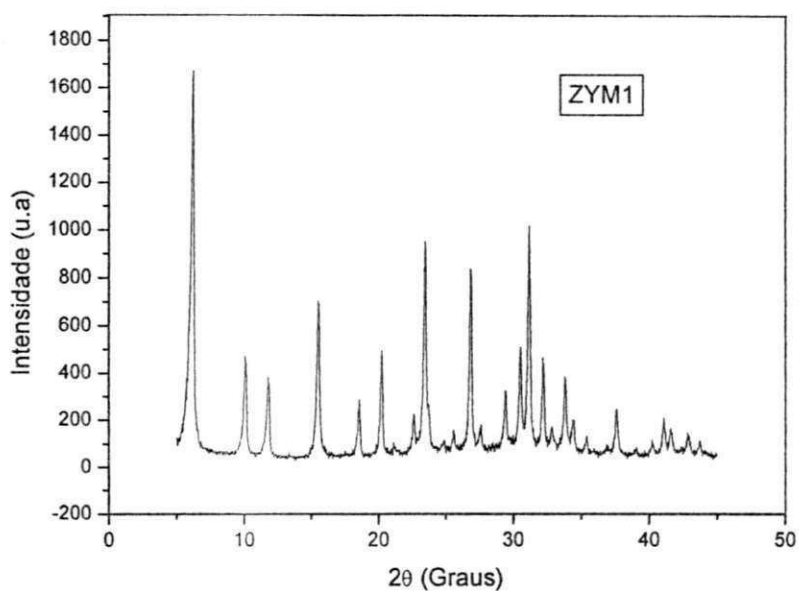


Figura 16: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos

Pode-se observar que as amostras ZYM3 e ZYM2 para $t = 30$ min e $t = 45$ min respectivamente, apresentaram um caráter amorfo evidenciando o fato de que o tempo de emissão das microondas não foi suficiente para produzir uma amostra com razoável grau de cristalinidade. No entanto, para a amostra ZYM1, com $t = 60$ min, o difratograma apresenta picos característicos da zeólita Y bem definidos, sem a presença de fases secundárias. Por causa disso, o tempo de 60 minutos para a exposição da amostra ao microondas foi escolhido para ser fixo quando se avaliou o efeito da temperatura na produção da zeólita Y, que discutiremos mais abaixo.

TAYLOR (2007) estudou a síntese da zeólita Y assistida por microondas variando as fontes de sílica, e o menor tempo conseguido em seus estudos para se obter a zeólita Y com boa qualidade foi a partir de 120 minutos, usando a temperatura de 100°C . Taylor também tentou reproduzir o trabalho de Arafat et al. (1993) que alegaram ter conseguido reproduzir zeólita Y em forno microondas em apenas 10 min. Porém os resultados conseguidos não replicaram com os relatados, sendo todas as amostras, ($t = 15$ min, $t = 30$ min, $t = 45$ min e $t = 60$ min) sintetizadas por Taylor, amorfas.

ARAÚJO et al. (1999) também estudaram a síntese da zeólita Y assistida por microondas, porém só conseguiram a obtenção da zeólita em tempos de 4-6 horas, usando também a temperatura de 100°C .

Fazendo um estudo comparativo dos difratogramas obtidos pelo método convencional e assistido por microondas (Figuras 13 e 16), podemos observar que o tempo de cristalização da zeólita Y pela técnica de microondas diminuiu consideravelmente, sendo esta diminuição de 72 horas para 1 hora, que ocasiona grande impacto no tempo de obtenção do material e na economia de energia. Sabe-se que no aquecimento da mistura do gel de síntese assistido por microondas, a água pode absorver as microondas, e em seguida ocorrer as transferências de energia das microondas para o hidrogel através do aquecimento dielétrico. A água molecular ativada deve facilmente atacar as ligações Si-O e Al-O para aumentar a dissolução dos íons Si e Al na solução. Isto resulta em uma formação mais rápida de núcleos, o que, conseqüentemente, leva à nucleação em um período de tempo muito menor e

posteriormente um menor tempo de cristalização (WU et al., 2008). No aquecimento convencional, a transferência de calor é por convecção e condução, assim o aumento da temperatura é mais lento e menos uniforme, comparado com o aquecimento por microondas, devido à presença de um gradiente de temperatura (ROMERO, 2004).

O efeito da temperatura na produção de zeólita Y é apresentado a seguir. As Figuras 17, 18 e 19, exibem os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas no tempo de 60 minutos nas temperaturas de 100°C, 90°C e 80°C, respectivamente. Estas amostras foram denominadas ZYM1, ZYT1 e ZYT2, respectivamente.

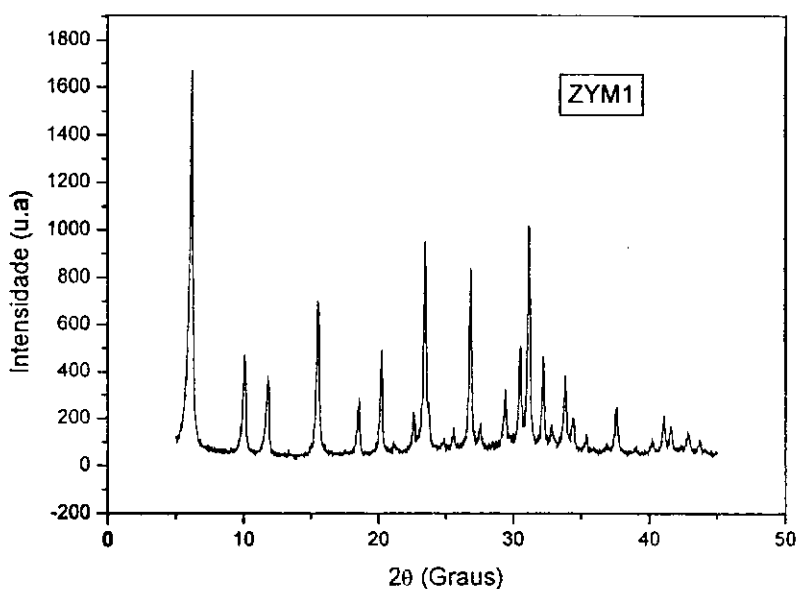


Figura 17: Difratograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 100°C

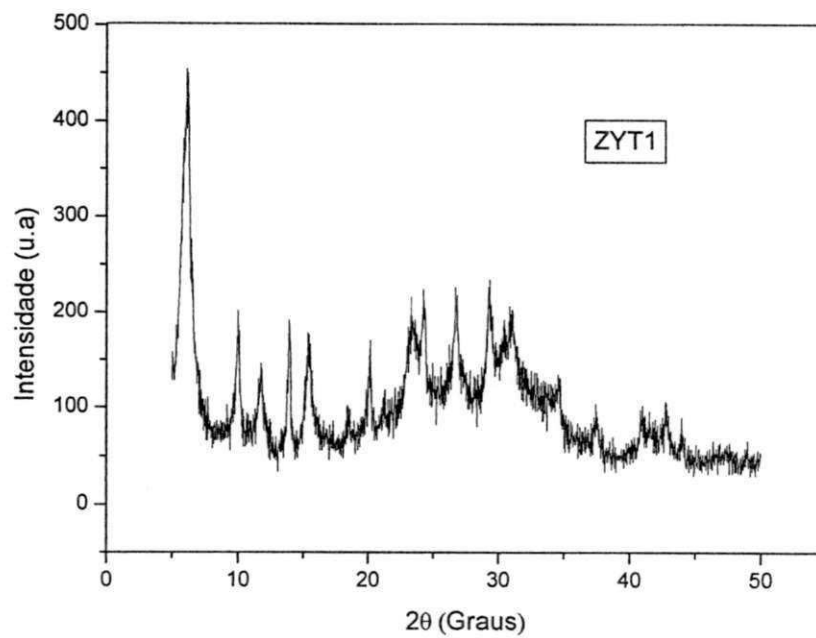


Figura 18: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 90°C

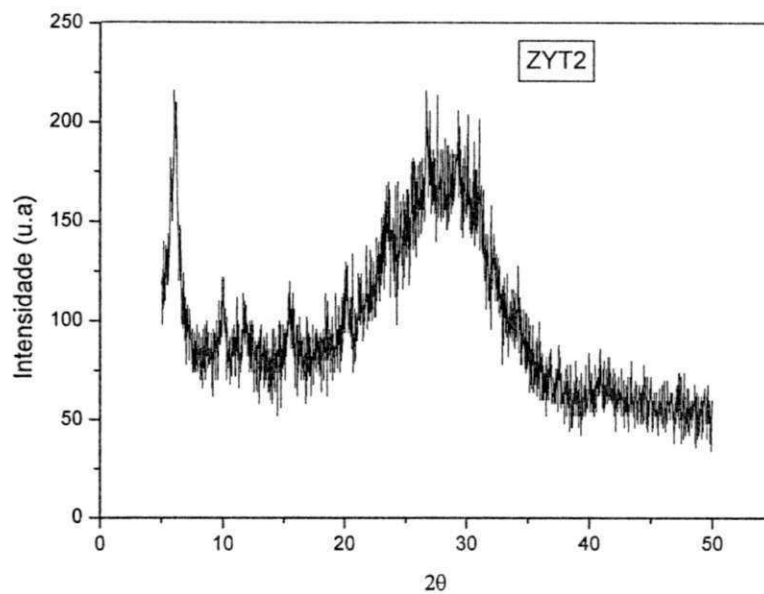


Figura 19: Difratoograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas no tempo de 60 minutos e temperatura de 80°C

Analisando a Figura 18, percebemos a formação da zeólita Y com a diminuição da temperatura de 100°C para 90°C. Porém foi observado também a existência de material amorfo com a diminuição de temperatura, visto que a análise de DRX nos mostra um largo pico amorfo em $2\theta = 20$ a 35° em conjunto com alguns picos característicos da zeólita Y.

Quando a temperatura de síntese é diminuída para 80°C (Figura 19) a amostra é praticamente amorfa, tendo apenas alguns indícios de cristalinidade. O que indica que a temperatura de 80°C é baixa para a obtenção da zeólita Y com razoável grau de cristalinidade.

A diminuição da cristalinidade com a diminuição da temperatura se deve ao fato de que em temperaturas mais baixas o processo de cristalização ocorre em uma menor velocidade, sendo necessário então um maior período de reação para a formação da zeólita Y com boa cristalinidade, em temperaturas inferiores a 100°C. Comprovando assim, que neste estudo, na obtenção da zeólita Y, tempo e temperatura estão diretamente relacionados.

ANUWATTANA et al. (2008) também estudaram a influência da temperatura e do tempo na obtenção da fase ZSM-5 sintetizada através de aquecimento convencional. Primeiro, o tempo de reação foi fixado em 24 horas, enquanto a zeólita foi exposta a temperaturas de 130, 150, 170 e 200°C. Se verificou que em 130°C apenas material amorfo foi formado, sendo a temperatura de 150°C a que obteve melhor cristalinidade da zeólita. Em seguida a temperatura de 150°C foi fixada e o tempo variado de 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 horas. E foi visto que é necessário um tempo mínimo de 18 horas para a formação da zeólita, sendo o tempo mais longo, de 24 horas, o que levou a uma maior cristalinidade.

PHIRIYAWIRUT et al. (2003) mostraram em seus estudos que a ZSM-5 sintetizada através de microondas pode ser conseguida com menor tempo de aquecimento em maiores temperaturas. Para estudar o efeito da temperatura, a mesma foi variada de 120°C à 180°C. Usando a temperatura de 120°C em 10 horas apenas material amorfo foi obtido, porém ao se prolongar esse tempo para 20 horas a quantidade de material amorfo diminuiu e cristais de ZSM-5

foram observados. E quando a temperatura foi elevada para 180°C, os cristais de ZSM-5 foram observados em um tempo mais curto, 10 horas.

A Tabela 2 exibe os dados de tamanho de cristalito, das amostras obtidas pelo aquecimento convencional e por microondas.

Tabela 2: Tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras ZY, ZYM1 e ZYT1

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
ZY	29,45	100,0
ZYM1	29,32	82,6
ZYT1	10,94	50,0

É possível observar através dos dados contidos na Tabela 2 que, tanto a amostra sintetizada por microondas, usando a temperatura de 100°C (ZYM1), quanto a amostra obtida pelo aquecimento convencional (ZY) possuem o mesmo tamanho de cristalito. Era esperado que o tamanho de cristalito obtido por microondas fosse menor, devido ao curto período de tempo para cristalização no forno microondas. Mas isso pode ser explicado pelo fato de que em relação ao crescimento dos cristais o tempo de exposição as microondas é muito efetivo comparado ao aquecimento convencional, pois as microondas agem acelerando a taxa de crescimento dos cristais graças a alta temperatura de transferência (BONACCORSI & PROVERBIO, 2008).

Analisando as amostras ZYM1 e ZYT1 sintetizadas por microondas, verifica-se que quando a temperatura é diminuída de 100°C para 90°C, o tamanho do cristal diminui de 29,32 nm para 10,94 nm, ou seja, os cristais de maior tamanho foram obtidos em maior temperatura (100°C), mostrando que o tamanho do cristal depende fortemente da temperatura de síntese.

De acordo com HU et al. (2009), o fato da cinética de crescimento dos cristais ser dependente da temperatura é explicado pelo mecanismo de nucleação autocatalítica, onde temperaturas mais altas vão acelerar a velocidade de dissolução do gel e causar o crescimento de numerosos núcleos

mais rápido. Além disso, acredita-se que a temperatura mais baixa favorece a nucleação, enquanto o crescimento do cristal irá superar o processo de nucleação em temperaturas mais elevadas.

MODHERA et al. (2009) também mostraram em seus estudos essa relação do tamanho do cristal com a temperatura. Os autores sintetizaram zeólita beta, variando a temperatura de síntese de 80 a 160°C. Em seu estudo, eles observaram como consequência do aumento da temperatura um aumento no tamanho dos cristais da zeólita, que variou de 43,7 a 88,4 nm.

HOLZL et al. (2005) ao sintetizarem zeólita L via microondas variando a temperatura de 170°C a 190°C também relataram o aumento do tamanho dos cristais com a elevação da temperatura de síntese.

A amostra ZY obteve maior cristalinidade, sendo considerada então com 100% cristalina. Essa maior cristalinidade da amostra ZY pode ser atribuída ao maior tempo de tratamento térmico, evidenciando a dependência linear da cristalinidade com o tempo. Vale ressaltar, que a amostra ZYM1 obteve uma elevada cristalinidade em um tempo de síntese bem inferior ao aquecimento convencional, o que mostra que para a amostra sintetizada por microondas atingir os 100% de cristalinidade obtida pela amostra que utiliza aquecimento convencional, o tempo de síntese necessário seria bem inferior.

BERGER et al. (2005) estudaram a dependência da cristalinidade da zeólita Y em função do tempo de síntese. O tempo de síntese hidrotérmica foi variado de 1 a 7 dias, na temperatura de 110°C. E nesse estudo os autores também observaram uma elevação da cristalinidade em função do tempo, a qual atingiu seu máximo em 6 dias.

A cristalinidade da zeólita Y diminuiu de 82,6% para 50% com a redução da temperatura de 100°C para 90°C. Assim, a melhor condição apontada por este trabalho para a síntese da zeólita Y via microondas é usando a temperatura de 100°C, no tempo de 60 minutos.

5.2 Análise por Adsorção de nitrogênio

É possível observar através dos dados contidos na Tabela 3, os valores de área superficial das amostras ZY e ZYM1.

Tabela 3: Área superficial das amostras ZY e ZYM1

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
ZY	413,1
ZYM1	476,2

Analisando os resultados da Tabela 3, percebe-se que os pós obtidos apresentam elevados valores de área superficial. Esses valores são característicos da zeólita Y e estão em concordância com a literatura (LIMA, 2004).

Para as amostras obtidas por microondas verificou-se um aumento na área superficial comparado com a amostra obtida por aquecimento convencional, sendo este aumento equivalente 13,3%. Esse aumento da área superficial da zeólita Y sintetizada por microondas é devido a maior taxa de aquecimento e dissolução do gel, levando o gel a ser aquecido em um tempo muito mais curto, não restando assim tanto tempo para maior crescimento das partículas o que promove uma alta área superficial, essencial para a catálise.

ARAÚJO et al. (1999) ao sintetizar zeólita Y por microondas obtiveram resultados de área superficial bem aquém do obtido neste trabalho, sendo estes valores variados de 192 m²/g a 340 m²/g.

Os resultados da caracterização textural das amostras ZY e ZYM1 estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio mostradas na Figuras 20(a) e 20(b).

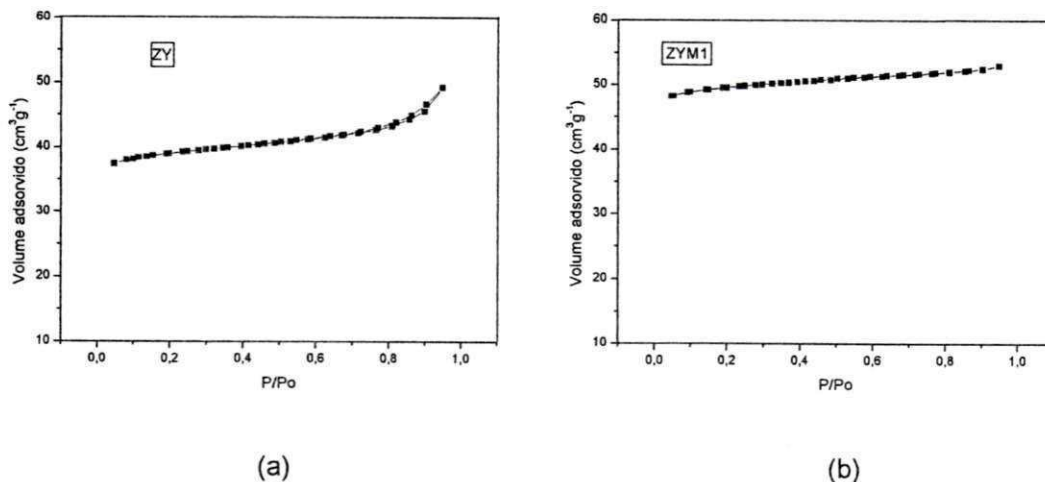


Figura 20: Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas (a) via aquecimento convencional (ZY) e (b) microondas (ZYM1).

Como pode ser observado nas Figuras 20(a) e 20(b), as isothermas de adsorção/dessorção das amostras sintetizadas tanto pelo aquecimento convencional como por microondas são do tipo I, segundo a classificação da IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) (GREGG & SING, 1982). Esse perfil de isoterma é característico de materiais essencialmente microporosos (dimensões de poros < 2 nm), como é o caso das zeólitas, confirmando mais uma vez a cristalização da zeólita Y.

A Figura 21 apresenta o perfil de distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizada pelo aquecimento convencional (a) e por microondas (b).

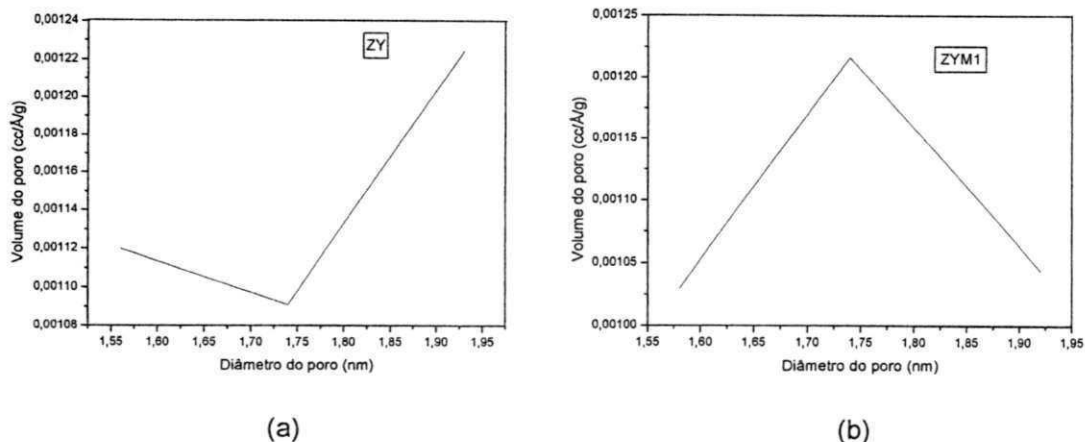


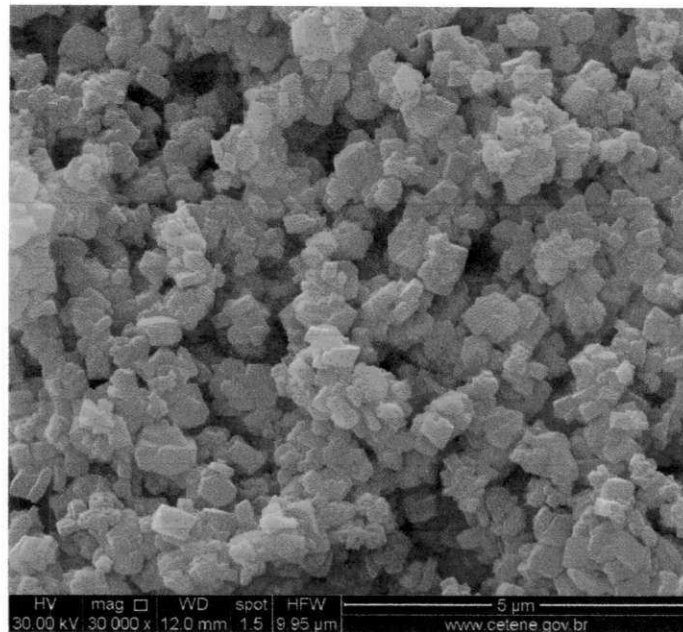
Figura 21: Distribuição dos diâmetros dos poros das amostras sintetizada pelo aquecimento convencional (a) e por microondas (b).

Nota-se que as curvas apresentam região de diâmetro de poros inferior a 2 nm, indicando mais uma vez que as amostras sintetizadas são microporosas. Onde se observa que a amostra sintetizada pelo aquecimento convencional apresenta a maioria dos poros com diâmetro em torno de 1,93 nm, enquanto na amostra sintetizada via microondas esse tamanho encontra-se na faixa de 1,74 nm.

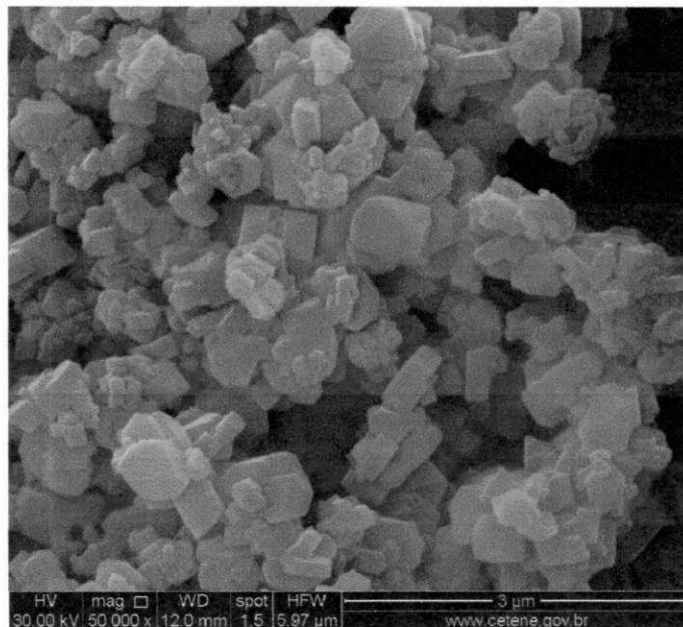
Esses valores de diâmetro de poros estão na faixa típica para materiais microporosos e estão em concordância com os reportados na literatura para síntese de zeólita Y (PAVIANI, 2004).

5.3 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 22a e 22b exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas por aquecimento convencional (ZY).



(a)



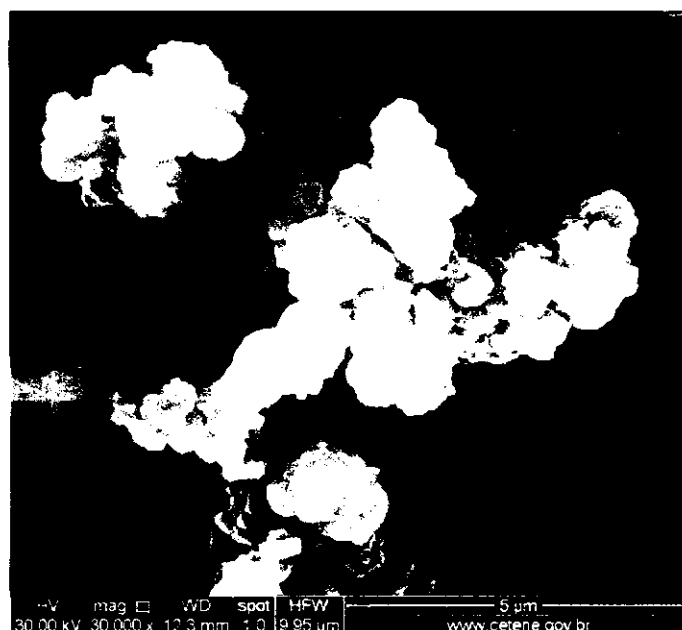
(b)

Figura 22: Micrografia da amostra ZY obtida por aquecimento convencional nas magnitudes:
a)30000 e b)50000

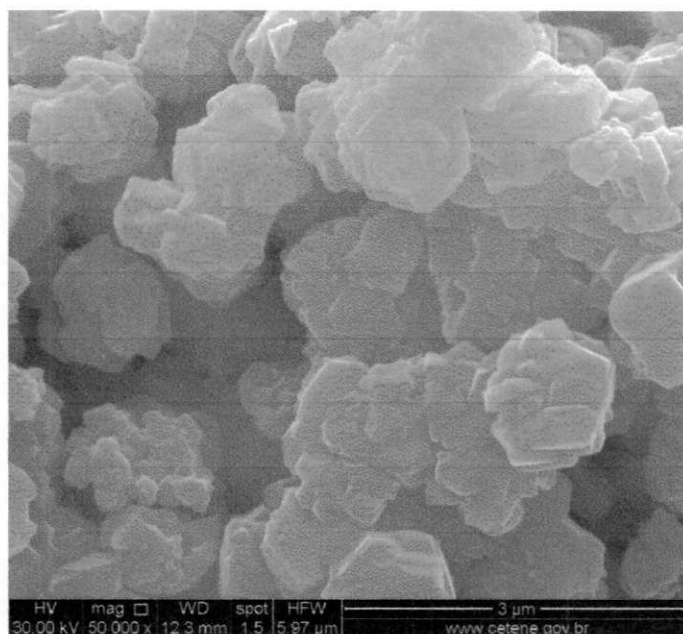
Por meio das micrografias, verifica-se que as partículas estão aglomeradas, e possuem uma morfologia irregular com ampla distribuição de tamanhos. Esta ampla distribuição de tamanho é típica do aquecimento

convencional devido à lenta subida de temperatura. Cristais de tais dimensões diferentes são, portanto, encontrados no mesmo produto, porque cresceram a partir de núcleos formados na amostra em momentos diferentes (BONACCORSI & PROVÉRPIO, 2008). Os cristais de tamanho grande observados estão relacionados aos núcleos formados durante o envelhecimento em temperatura ambiente, que começou a crescer e continuou até o final do processo de aquecimento (BONACCORSI & PROVÉRPIO, 2008). Além disso, os cristais menores são menos desenvolvidos e a morfologia octaédrica, típica de zeólitas do tipo faujasita, não é visível.

As Figuras 23a e 23b exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas por microondas na temperatura de 100°C (ZYM1).



(a)



(b)

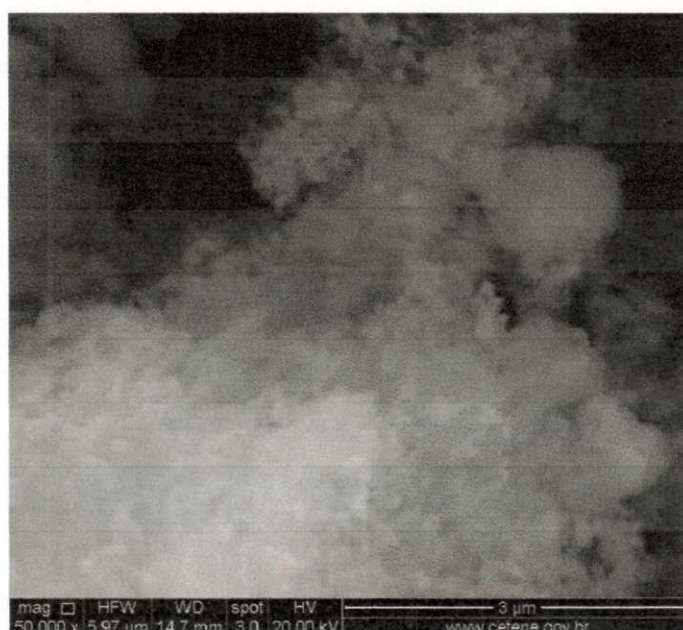
Figura 23: Micrografias da amostra ZYM1 obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas nas magnitudes: a)30000 e b)50000

Analisando a Figura 23, observa-se que as partículas apresentam uma morfologia octaédrica bem definida, típica da zeólita Y (VALTCHEV et al., 2007). Percebe-se que as partículas também estão aglomeradas, porém ocorreu uma distribuição mais estreita de partículas, devido ao crescimento simultâneo dos núcleos, que claramente prevaleceu sobre a nucleação. Logo, as amostras de microondas foram mais definidas e uniformes comparadas com o aquecimento convencional.

As Figuras 24a e 24b exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas por microondas na temperatura de 90°C (ZYT1).



(a)



(b)

Figura 24: Micrografias da amostra ZYT1 obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas nas magnitudes: a)30000 e b)50000

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 24a e 24b, percebe-se que não foi possível observar a formação de nenhuma partícula referente a zeólita Y, mas apenas quantidades significativas de material

amorfo. O que está em concordância com os resultados da difração de raios X, onde a amostra ZYT1 apresenta, no difratograma, bandas características da existência de material amorfo.

5.4 Teste Catalítico

O óleo de soja é constituído de triacilgliceróis com 86% de ácidos graxos C18, sendo 64% de ácido linoleico (C18 com duas insaturações), 20% de ácido oleico (C18 com uma insaturação), 11% de ácido palmítico (C16 saturado), 2% de ácido esteárico (C18 saturado) e 3% de outros ácidos graxos (Pinto et al., 2005). Então foi feito um estudo preliminar da pirólise rápida do óleo de soja na ausência e presença de catalisadores ácidos e básicos.

A pirólise rápida do óleo de soja gerou cromatogramas em que os picos mais definidos ocorreram até 45 minutos de análise. Por isso, foi tomada para estudo mais detalhado esta faixa de tempo, na qual foi feita a identificação dos compostos por meio da biblioteca NIST contida no software do GC-MS. Os produtos de pirólise do óleo de soja puro e sobre catalisadores ácidos (denominados HZYM1 para a amostra sintetizada por microondas e HZY para a amostra sintetizada convencionalmente), e básicos (ZYM1 e ZY) são mostrados nas Figuras 25 e 26.

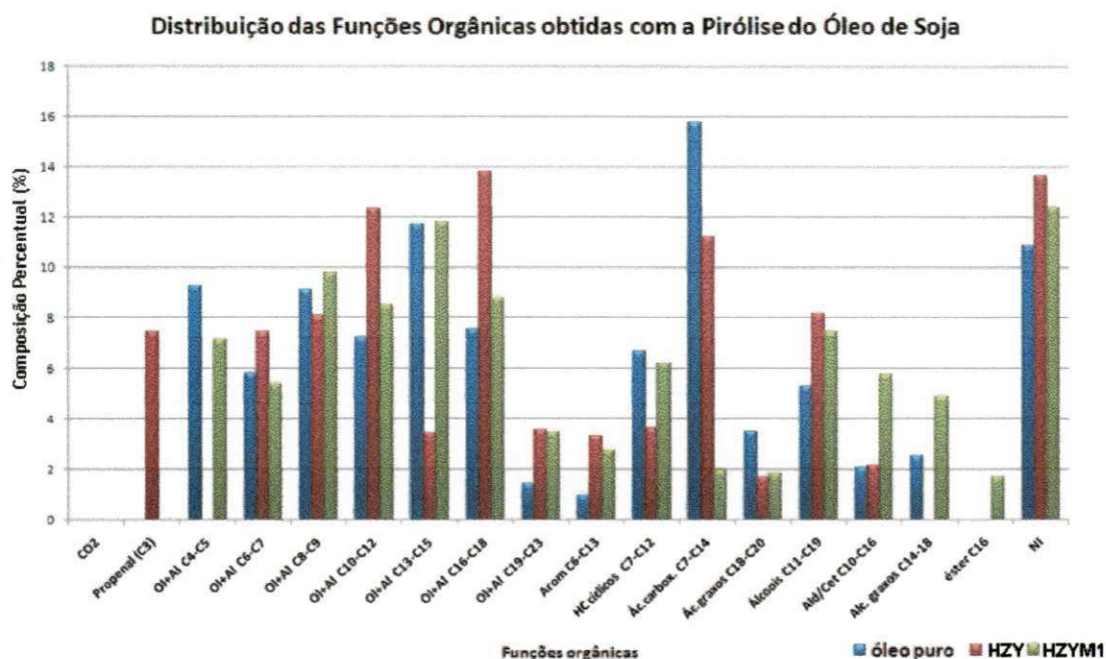


Figura 25: Distribuição dos produtos obtidos com a pirólise do óleo de soja e em presença dos catalisadores ácidos, HZY e HZYM1. Sendo: OI = olefinas, Al = alcanos, Arom = aromáticos, HC = hidrocarbonetos, Ác. = ácidos, Alc = alcoóis e NI = não identificados.

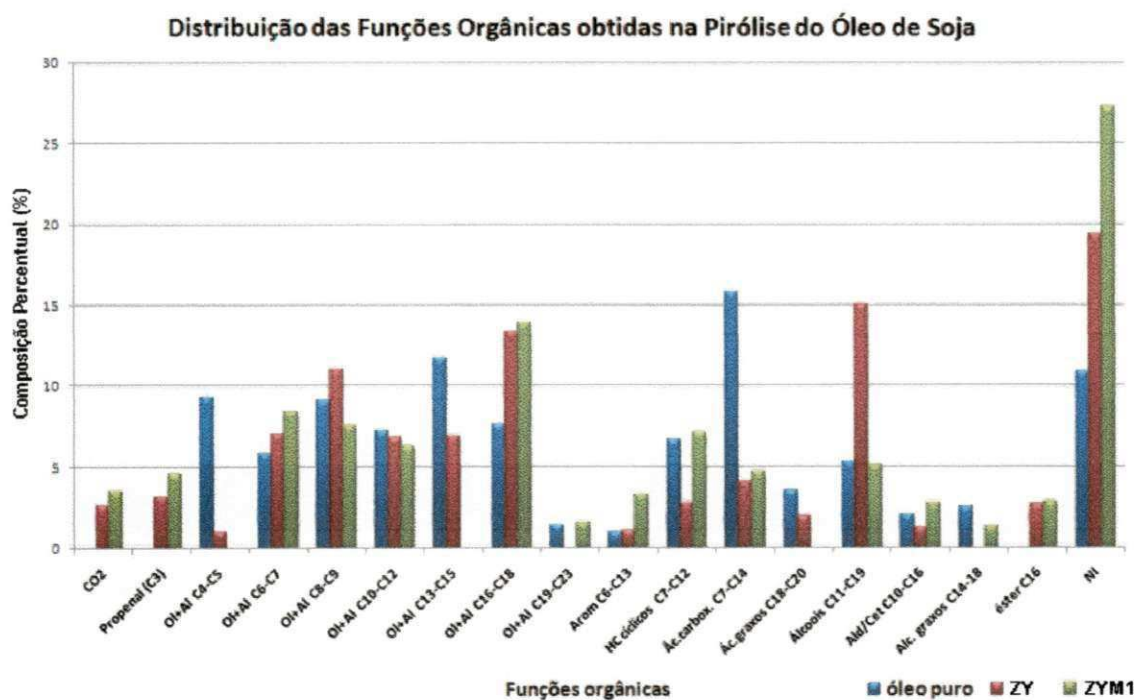


Figura 26: Distribuição dos produtos obtidos com a pirólise do óleo de soja e em presença dos catalisadores básicos, ZY e ZYM1. Sendo: OI = olefinas, Al = alcanos, Arom = aromáticos, HC = hidrocarbonetos, Ác. = ácidos, Alc = alcoóis e NI = não identificados.

Os resultados de cromatografia, contidos nas Figuras 25 e 26, indicam que o melhor rendimento em produtos mais leves foi obtido na pirólise do óleo de soja na ausência de catalisador, gerando 29% destes produtos, seguido do catalisador ácido sintetizado via microondas (HZYM1), com rendimento de 22,3% de produtos mais leves, depois o catalisador básico obtido convencionalmente (ZY) gerou 20,8% destes produtos. Sendo de 19,5% o valor obtido sobre o catalisador básico sintetizado por microondas (ZYM1). E o produto da reação utilizando o catalisador ácido obtido convencionalmente (HZY) apresentou produtos com cadeias carbônicas maiores, sendo obtido apenas 14,2% em leves.

Desse modo, percebe-se que os catalisadores são seletivos para produção de hidrocarbonetos de cadeias maiores, o que nos mostra que para a produção de biocombustíveis, a zeólita Y apresentou baixa atividade catalítica. Isso talvez se deva ao fato de o craqueamento não ser muito efetivo na temperatura de síntese usada neste trabalho (525°C), necessitando então de um aumento desta temperatura para melhorar o craqueamento do óleo de soja.

Porém, um dos principais aspectos a ser observado nos produtos do craqueamento, é o valor da medida da acidez do mesmo, uma vez que um biocombustível com baixo índice previne a corrosão dos motores. Essa acidez é medida pelo teor de ácidos carboxílicos. Logo, percebe-se que ambos os catalisadores ácidos promoveram a redução da acidez, sendo esta mais eficiente em presença da HZYM1, que promoveu uma redução de 87,5% dos ácidos carboxílicos, comparada a uma redução de 29% em presença da HZY. Os catalisadores básicos também reduziram a acidez, sendo o efeito praticamente o mesmo nos dois, 74% para o catalisador ZY e 70% para o ZYM1. Sendo desse modo, interessante a otimização das condições da pirólise (aumento da temperatura e da proporção do catalisador) para a avaliação dessas amostras como catalisadores na produção de biocombustíveis.

6. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos podemos concluir que:

- O método de síntese hidrotérmica assistida por microondas pode ser recomendado como um método promissor visto que a zeólita Y foi obtida com sucesso.
- Os resultados das análises de raios X dos produtos obtidos pela técnica de microondas após diferentes tempos de síntese ($t=30\text{min}$, $t=45\text{min}$ e $t=60\text{min}$), indicam que a obtenção da zeólita Y só foi conseguida no tempo mínimo de 60 minutos.
- A zeólita Y foi obtida na temperatura mínima de 90°C por microondas, porém a temperatura de 100°C é a ideal para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade.
- Com o aquecimento por microondas, o tempo de síntese foi reduzido grandemente em relação ao aquecimento convencional, uma vez que o tempo para obtenção da zeólita pela forma convencional foi de 72 vezes maior do que o necessário para obtenção da fase por microondas.
- Não houve variação no tamanho dos cristais sintetizados por microondas quando comparado aos cristais obtidos pelo aquecimento convencional. Porém com a diminuição da temperatura de síntese via microondas, o tamanho dos cristais também diminuiu.
- A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as partículas estão aglomeradas nos dois métodos de síntese, porém as

sintetizadas por microondas obtiveram uma distribuição mais estreita de partículas, sendo estas mais definidas e uniformes.

- Através da técnica de BET verificou-se que o valor da área superficial da zeólita Y também foi melhorado quando sintetizado por microondas.
- O teste catalítico mostrou que as zeólitas sintetizadas por ambos os métodos de síntese são seletivos para produção de hidrocarbonetos de cadeias maiores, porém para a produção de biocombustíveis, a zeólita Y apresentou baixa atividade catalítica, sendo necessário a otimização das condições da pirólise.
- A técnica por microondas mostrou-se muito mais vantajosa, melhorando praticamente todas as características das amostras obtidas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados promissores com o uso da tecnologia de microondas alcançada pela amostra ZYM1 em estudo, sugere-se:

- Avaliar outros parâmetros de síntese que possam melhorar ainda mais as propriedades da zeólita sintetizada por microondas, tais como: usar outras fontes de sílica, adição de sementes e variação do tempo de envelhecimento.
- Sintetizar outras zeólitas pelo método hidrotérmico por microondas, em vista da ampla variação de zeólitas que ainda não foram estudadas por esse método de síntese.
- Otimizar as condições da pirólise do óleo de soja, como aumento da temperatura e do teor de catalisador, para novamente avaliar o comportamento das zeólitas no craqueamento.
- Testar as zeólitas estudadas em outras aplicações catalíticas.
- Dopar as zeólitas com metais para avaliar o comportamento delas como suporte em reações catalíticas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. **Recuperação de Elementos de Zeólitas Desativadas**. *Bol. Téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, 46, p. 351 – 365, 2003.

ANUWATTANA, R.; BALKUS JR., K. J.; ASAVAPISIT, S.; KHUMMONGKOL, P. Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 from the cupola slag. **Microporous and Mesoporous Materials**, 111, p. 260-266, 2008.

ARAFAT, A.; JANSEN, J.C.; EBAID, A.R.; VANBEKKUM, H. Microwave preparation of zeolite-Y and Zsm-5, **Zeolites** 13 (1993) 162–165.

ARAÚJO, A.P. **Síntese de membrana zeolítica (zeólita Y/membrana cerâmica) visando sua aplicação na catálise**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, 2010.

ARAÚJO, A.S. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados a reforma do metano**. Tese. (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, 2006.

ARAÚJO, L. R. G.; CAVALCANTE JR, C. L.; FARIAS, K. M.; GUEDESB, I.; SASAKI, J. M.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES-FILHO, J. Synthesis of Cubic Y Zeolite using a pulsed Microwave Heating System. **Materials Research**. V.2, n.2, p.105-109, 1999.

BARSI, F. V., **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**, Dissertação de Mestrado. UFSCar, 2005.

BERGER, C.; GLASER, R.; RAKOCZY, R. A.; WEITKAMP, J. The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 83, p.333 – 344, 2005.

BRASILEIRO, M. I. **Síntese de mulita por microondas utilizando composições contendo resíduo de caulim**. 2010. 128f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, CG.

BONACCORSI, L.; PROVÉRPIO, E. Influence of process parameters in microwave continuous synthesis of zeolite LTA. **Microporous Mesoporous Materials**. 112, p. 481-493, 2008

BOZBAS, K.; Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 12, p. 542-552, 2008.

BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, Nova Iorque, (1984)

CIOLA, REMOLO. **Fundamentos da Catálise**. Ed., São Paulo: Moderna, 1981.

CHU, P.; DWYER, F.G.; VARTULI, J.C. US **Patent** 4,778,666 (1988).

CUNDY, C.S. Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts: a Review. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**. 63 (1998) 1699–1723

DEMIRBAS, A.; Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670, 2007.

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

DUTTA, P. K.; BRONIC, J. Mechanism of zeolite formation : seed-gel interation. **Zeolites**, v. 14, p. 250-255, 1994.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FINI, A.; BRECCIA, A. Chemistry by microwaves, **Pure Appl. Chem.** 71 (1999) 573–579.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.10, nº6, p. 469-477, 1999

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; Santos, A. F. Principais Aplicações das microondas na produção e refino de petróleo, **Química Nova**, v.31, p. 1553- 1561, 2008.

GIANNETTO, G.P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Innovación Tecnológica, 1989.

GIANNETTO, G.P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

GIANNETTO, G.P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Innovación Tecnológica, 2000.

GONZÁLEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Effect of microwaves on the surface and acidic properties of dealuminated zeolites. **Physics Procedia**, v. 8, p. 104-108, 2010.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**, 2^o edition, Academic Press. London, 1982.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**, John Wiley & Sons, New York, USA (1990) 234.

HOLANDA, A. dep. **Programa Biodiesel Nordeste**, com Inclusão Social, Brasília 2007.

HOLMBERG, B.A.; WANG, H.T.; NORBECK, J.M.; YAN, Y. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide. **Microporous Mesoporous Matereals**. 59 (2003) 13.

HOLZL, M.; MINTOVA, S.; BEIN, T. Colloidal LTL zeolite synthesized under microwave irradiation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.158, p.11-18, 2005.

HU, Y.; LIU, C.; ZHANG, Y.; REN, N.; TANG, Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size. **Microporous Mesoporous Materials**. 119 (2009).

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N.; Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Tech.**, v. 51, p. 101-125, 1997.

KAWI, S.; GATES, B.C.; Iridium Clusters in NaX Zeolite Cages: Synthesis, Reactivity, and Characterization by Infrared and Extended x-ray Absorption Fine Structure Spectroscopies. **Journal Physical Chemistry**, (1995).

KIM, D. S.; CHANG, J.S.; HWANG, J.S.; PARK, S.E.; KIM, J. M. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.68, p. 77–82, 2004.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B., ed.; **Introduction to Microwave Sample Preparation**, ACS Professional Reference Book: Washington, D.C., 1988.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**. Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.

LEITE, R. C. N.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização e síntese estática da zeólita MCM-22. In: 4º PDPETRO, 2007, **Anais**. Campinas, Brasil, p.1-7

LI, Y., YANG, W., **Microwave synthesis of zeolite membranes: A review**. *Journal of Membrane Science*, v. 316, p. 3–17, 2008.

LIMA, E.C. **Dessulfurização Adsorbtiva Utilizando Níquel Suportado em Zeólita Y**. Relatório de estágio. (Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco-Recife, 2004.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885 - 892, 2001.

LUVISON, C.; MIGNONI, M. L.; PERGHER S. B. C. Estudo da síntese da zeólita MCM-71. **Quim. Nova**, Vol. 32, N° 1, p.45-47, 2009

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

MACEDO, M. I. N. **Remoção de enxofre na gasolina através de processos de adsorção utilizando zeólita NiY**. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MENEZES, R. R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53. p. 1-10, 2007a.

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **J.Mat. Proces. Tec.**, 190, p. 223-229, 2007b.

MODHERA, B.; CHAKRABORTY, M.; PARIKH, P. A.; JASRA, R. V. Synthesis of nano-crystalline zeolite beta: Effects of crystallization Parameters. **Cryst. Res. Technol.**, 44, p. 379-385, 2009.

OCCELI, M.L.; ROBSON, H.E., **Zeolite: Synthesis**. Washington: American Chemical Society, 1989.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O., Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia rural. **Anais**. São Carlos, Brasil, p.1-18.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e tecnologia de materiais), Centro Tecnológico. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PAVIANI, L.C.; Extração com CO₂ a altas pressões e fracionamento do óleo essencial de capim limão utilizando peneiras moleculares. 2004. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campos de Erechim.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas como fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise**. 2009. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PHIRIYAWIRUT, P.; MAGARAPHAN, R.; JAMIESON, A. M.; WONGKASEMJIT, S. MFI zeolite synthesis directly from silatrane via sol-gel process and microwave technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 361, p. 147-154, 2003.

RIBEIRO, O. M. S. **Desenvolvimento de um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador Pt/L**. 2005. 125f. Monografia

(Especialização no Setor de Petróleo e Gás Natural). Universidade Federal de Campina Grande- Campina Grande.

ROMERO, M. D.; GÓMEZ, J. M.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A. Synthesis of LSX zeolite by microwave heating, **Materials Research Bulletin**, 39 (2004) 389.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica, **Química Nova**, v. 25 n. 4, p. 660 – 667, 2002.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas, **Química Nova**, v. 21, p. 560-563, 1998.

SATHUPUNYA, M.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S., Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques, **Journal of the European Ceramic Society**, v.23 (2003), p.1293 - 1303.

SHARMA, R. K.; BAKHASHI, N. N.; Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals, **Canadian Journal Chemical Engineering** ,v. 69, p. 1071,1991.

SILVA, M. I. P.; NERY, M.P.; TELLEZ, C.A. S.; CASTOR, oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy, **Materials Letters**, v.45, p.197–202, 2000.

SOMANI, O. G.; CHOUDHARI, A. L.; RAOB, B.S.; MIRAJKAR, S.P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5, **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 538–545, 2003.

SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials, **Journal of the American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, p. 376, 1989.

SZOSTAK, R.; *Molecular Sieves- Principles of Synthesis and identification*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.

TAYLOR, A. E. **Microwave synthesis and occlusion reactions of zeolites.** 2007. 222f. Tese. University of Birmingham.

THOSTENSON, E.T., CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v.30, p.1055–1071, 1999.

TOMPSETT, G. A.; PANZARELLA , B. A.; CONNER, W. C.; BENNETT, S.; JONES, K. W. In situ SAXS and WAXS of zeolite microwave synthesis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.** v. 261, p. 863–866, 2007.

VALTCHEV, V.; RIGOLET, S.; BOZHILOV, K. N. Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90°C. **Microporous and Mesoporous Materials.** v. 101, p. 73-82, 2007.

VIEIRA, D.A. **Síntese por Energia de Microondas de ferritas Ni-Zn.** 2009. 110f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

WANG, B.; MA, H. Factors affecting the synthesis of micro-sized NaY zeolite, **Microporous Mesoporous Materials.** 25 (1998) 131.

WANG, Q. L., **Désalumination de Zéolithes Y :Influence de la Méthode de Préparation sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques des Échantillons Désalumines,** Thèse de Doctorat Université de Poitiers (1989).

WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22, **Microporous Mesoporous Materials.** 116, p.386–393, 2008

YU, H., LIU, H., LUO, D., CAO, M. Microwave synthesis of high dielectric Constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Mat. Proces. Techn.**, 208, p. 145-148, 2008.

YOUSSEF, H.; IBRAHIM , D.; S. KOMARNENI. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**. 115, p. 527–534, 2008.