

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

ANDRESSA VIANA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA NaY

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

ANDRESSA VIANA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA NaY

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à disciplina TCC 2, do Curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

CURITIBA
2017

ANDRESSA VIANA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA NaY

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Erika Pereira Felix
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marco de Lira Faria

Curitiba, 06 de dezembro de 2017.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, pela oportunidade, dedicação e incentivo no decorrer deste trabalho.

Ao professor Vander de Freitas Mello por nos permitir a utilização do equipamento de adsorção e dessorção de N₂, ao técnico Alexandre José Gonçalves, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de varredura e Difração raios-X e à técnica Rúbia Camila Ronquin Bottini pelo auxílio na realização da técnica de Infra Vermelho.

As professoras Paula Cristina Rodrigues e Erika Pereira Felix, por aceitarem participar da minha banca e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

A meus pais, Amauri Viana e Joseni Vidal, e ao meu esposo Flávio Carlos Lopes dos Santos, por muitas vezes deixa-los em segundo plano para poder me dedicar a este trabalho, e pelo incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

A minha amiga Morgana Camila Vicente, pelos anos compartilhados dentro da Universidade e fora dela. Pelos nossos momentos de loucura e lazer, e de toda cumplicidade nesses anos de amizade.

Aos meus colegas do LAdCat e as meninas do “almox”, Fabiana Hitner, Rebecca Ossovski, Elaine Nogueira e Andressa Assunção Naico que de forma direta ou indireta me deram apoio e estiveram presentes nessa etapa da minha vida acadêmica.

E de forma geral a todos que estiveram torcendo por esse momento tão esperado da conclusão de curso.

RESUMO

VIANA, Andressa. **Síntese e Caracterização de Zeólita NaY**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos com estrutura tridimensional composta por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$. A síntese de zeólitas tem sido amplamente pesquisada, pois sua aplicação é muito grande devido às suas inúmeras propriedades. Sua síntese é de baixo custo, fazendo parte da classe dos adsorventes trocadores iônicos. Elas são muito utilizadas em catálise heterogênea e também como adsorventes em vários processos, por exemplo, aplicação em processos de remoção de metais pesados, devido sua estrutura microporosa com sistemas de canais multidimensionais que possibilitam a troca de íons entre essas cavidades. Com isso, esse trabalho teve como objetivo sintetizar zeólitas do tipo NaY utilizando aluminato de sódio e sílica coloidal por meio de um tratamento hidrotérmico, sendo verificado a influência da temperatura e do tempo. A estrutura do material obtido foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX), análise de adsorção/dessorção de N_2 e espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As zeólitas sintetizadas nos tempos de 24 e 48 horas e temperatura de 80°C apresentaram um padrão morfológico semelhante, com formas poliédricas mais próximas aos da zeólita comercial. Pela análise de EDS, constatou-se que os valores da razão Si/Al ficaram próximos de 1,5, valor característico para zeólita do tipo Y. Apresentaram boa cristalinidade constatada pelos difratogramas das amostras NaY 1 e NaY 6, apresentando o pico característico em 2θ aproximadamente em 6° . Pela técnica de FTIR, as bandas apresentadas para os diferentes parâmetros de síntese mantiveram-se próximos, evidenciando as diferentes vibrações das ligações TO_4 (T = Si ou Al) da zeólita. Com a análise textural, pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , pode-se concluir, que houve melhor formação de zeólita NaY com a síntese realizada principalmente em 24h e 80°C .

Palavras Chave: Zeólita NaY. Síntese de materiais zeolíticos. Caracterização de materiais.

ABSTRACT

VIANA, Andressa. **Synthesis and Characterization of NaY Zeolite**. 2017. Completion of course work (Bachelor of Chemistry) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2017.

Zeolites are microporous crystalline materials with three-dimensional structure composed of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$. The synthesis of zeolites has been widely researched because its application is very large due to its numerous properties. Its synthesis is of low cost, being part of the class of adsorbentes ionic exchangers. They are widely used in heterogeneous catalysis and also as adsorbents in various processes, for example, application in heavy metal removal processes, due to its microporous structure with multidimensional channel systems that allow the exchange of ions between these cavities. Thus, the objective of this work was to synthesize zeolites of the NaY type using sodium aluminate and colloidal silica by means of a hydrothermal treatment, being verified the influence of temperature and time. The structure of the obtained material was characterized by scanning electron microscopy coupled to a power dispersion spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption / desorption analysis and transformed Infrared spectroscopy of Fourier (FTIR). Zeolites synthesized at 24 and 48 hours at 80°C showed a similar morphological pattern, with polyhedral shapes closer to those of commercial zeolite. It was found that the values of the Si/Al ratio were close to 1,5, a characteristic value for zeolite of type Y. They showed good crystallinity observed by the diffractograms of the samples NaY 1 and NaY 6, showing the characteristic peak in 2θ approximately 6° . By the FTIR technique, the bands presented for the different synthesis parameters remained close, evidencing the different vibrations of the TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ or Al) bonds of zeolite. With the textural analysis, by the adsorption/desorption method of N_2 , it can be concluded that there was a better formation of NaY zeolite with the synthesis carried out mainly in 24h and 80°C .

Keywords: NaY Zeolite. Synthesis of zeolitic materials. Characterization of materials

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fórmula estrutural da zeólita.....	15
Figura 2 Estrutura tridimensional da zeólita do tipo Y.	16
Figura 3 Etapas que ocorrem durante a síntese do material.....	17
Figura 4 Síntese hidrotérmica de zeólitas.	17
Figura 5 Tipos de isotermas de equilíbrio de adsorção.....	19
Figura 6 Micrografia de Varredura em 20000x das zeólitas comercial.....	24
Figura 7 Micrografias de Varredura das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)NaY 1, (b)NaY 6 e (c)NaY 9 e das zeólitas sintetizadas a 24h e 100°C (d)NaY 2 (e)NaY 5 e (f)NaY 8.....	25
Figura 8 Micrografias de Varredura das zeólitas sintetizadas a 48h e 80°C (a)NaY 3, (b)NaY 7 e (c)NaY 11 e das zeólitas sintetizadas a 48h e 100°C (d)NaY 4 (e)NaY 10 e (f)NaY 12.....	26
Figura 9 Difratoograma de raios X da zeólita NaY comercial.....	30
Figura 10 Difratoogramas de raios X da amostras sintetizadas nos diferentes parâmetros de tempo e temperatura. a) 24h – 80°C, b) 24h – 100°C, c) 48h – 80°C e d) 48h – 100°C.....	31
Figura 11 Espectroscopia FTIR da zeólita NaY comercial.	33
Figura 12 Espectroscopias de Infra Vermelho das amostras sintetizadas nos diferentes parâmetros de tempo e temperatura: a)24h -80°C, b) 24h – 100°C, c) 46h – 80°C e d) 48h – 100°C.....	34

LISTA DE SIGLAS

B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CMS	Centro de Microscopia Eletrônica
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
DRX	Difração de Raios X
DS	Departamento de Solos
EDS	Espectrômetro de Dispersão de Energia
FAU	Faujasita
FCC	Craqueamento Catalítico Fracionado
FTIR	Infra vermelho com Transformada de Fourier
LAdCat	Laboratório de Adsorventes e Catalisadores
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
MATCH!	<i>Phase Identification from Powder Diffraction</i>
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SUBSTÂNCIAS

AlO_4	Aluminato
CO_2	Dióxido de carbono
H_2O	Água
KBr	Brometo de Potássio
NaY	Zéolita NaY
N_2	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
SiO_4	Silicato
TO_4	T = Si ou Al

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Nomenclatura utilizada e condições de síntese das zeólitas NaY.....	21
Tabela 2 Valores de composição mássica em diferentes pontos das amostras pela análise do EDS.....	28
Tabela 3 Razão Silício/Alúminio de cada amostra	29
Tabela 4 Dados dos picos de difração das amostras de zeólita NaY comercial e sintetizadas	32
Tabela 5 Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N ₂	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	JUSTIFICATIVA	13
3	OBJETIVOS	14
3.1	OBJETIVO GERAL.....	14
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1	ZEÓLITAS	15
4.2	SÍNTESE DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS.....	16
4.3	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAS	18
	4.3.1 Análise de Adsorção/Dessorção de N ₂	18
	4.3.2 Método B.E.T.	19
5	METODOLOGIA	21
5.1	SÍNTESE DA ZEÓLITA NaY	21
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	21
	5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDS)	21
	5.2.2 Difração de Raios X (DRX)	22
	5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	22
	5.2.4 Adsorção/Dessorção de N ₂	23
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	24
	6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDS)	24
	6.2.2 Difração de Raios X (DRX)	30
	6.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	33
	6.2.4 Análise de Adsorção/Dessorção de N ₂	35
6	CONCLUSÃO	37
7	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são materiais microporosos cristalinos com uma estrutura tridimensional tetraédrica composta por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por átomos de oxigênio, contendo cátions de compensação de cargas formando poros e canais uniformes (RÍOS et al, 2012; GARCIA et al, 2015; WANG et al, 2013). Possuem área superficial muito elevada devido a sua microporosidade e exibem propriedades ácidas variáveis, dependendo da composição (GARCIA et al, 2015).

Zeólitas sintéticas são frequentemente mais utilizadas do que zeólitas naturais devido a maior cristalinidade e uniformidade no tamanho das partículas (RÍOS et al, 2012). A síntese deste material é comumente obtida por processo hidrotérmico, no qual os reagentes são aquecidos entre 50°C e 200°C durante períodos de tempo compreendido entre horas e dias (SEVERANCE et al, 2014). Misturas típicas de síntese são geralmente compostas por silicatos de sódio, aluminato de sódio, sais de alumínio ou sílica coloidal em um meio alcalino forte (GARCIA et al, 2015).

Duas zeólitas de interesse industrial são a zeólita X e a zeólita Y, que são do tipo Faujasite (FAU) (GARCIA et al, 2015). A zeólita do tipo Y possui uma estrutura de poros tridimensionais com diâmetro de cerca de 0,74 nm, superfície de acidez inerente, alta seletividade por tamanho, forma e carga, estabilidade e resistência à radiação, além do baixo custo para produção (MORALES-PACHECO et al, 2009; DETONI et al, 2004).

A zeólita do tipo Y desempenha um grande papel na indústria petroquímica sendo utilizada como catalisador em Craqueamento Catalítico Fracionado (FCC) para conversão de hidrocarboneto em gasolina (SANG et al, 2005; GARCIA et al, 2015). Também é bastante utilizada em troca iônica, adsorção e catálise (SEVERANCE et al, 2014).

2 JUSTIFICATIVA

A síntese de zeólitas tem sido amplamente estudada, pois suas propriedades, tais como seletividade por tamanho, forma e carga, fácil regeneração, reutilização e síntese de baixo custo fazem com que este material tenha grande aplicação em diversas áreas. Além de ser utilizada como catalisadores heterogêneos e adsorventes para remoção de metais pesados, devido sua estrutura microporosa com canais multidimensionais que possibilitam a troca de ions entre essas cavidades.

Por ser uma síntese de baixo custo, e com base em estudos anteriores da síntese de zeólitas NaY, é de grande interesse sua síntese no Laboratório de Adsorventes e Catalisadores – LadCat, para ser aplicada em pesquisas de catálise e adsorventes para tratamento de gases de processos de combustão, atuando por exemplo, na remoção de monóxido de carbono.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar zeólitas do tipo NaY e posteriormente fazer a caracterização físico-química das amostras dos materiais sintetizados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

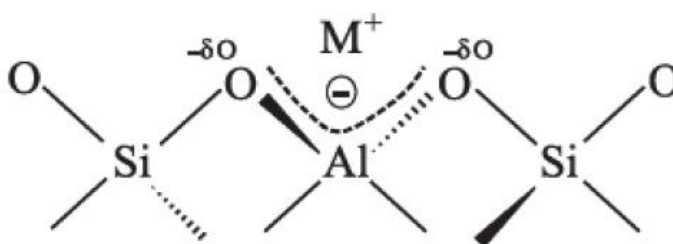
- Sintetizar zeólita do tipo NaY a partir de sílica coloidal e aluminato de sódio pelo método hidrotérmico variando o tempo e a temperatura do preparo;
- Investigar a estrutura cristalina dos produtos sólidos por meio de difração de raios-X;
- Analisar o produto obtido por microscopia eletrônica de varredura de modo a verificar a morfologia estrutural
- Verificar as ligações TO_4 da zeólita pelo método de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar o produto obtido pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , para se obter informações das características texturais da zeólita (área específica, porosidade, área superficial externa, entre outros parâmetros texturais).

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 ZEÓLITAS

As zeólitas são alumino silicatos cristalinos microporosos, com estrutura composta de ligações TO_4 ($T = Si, Al$) que compartilham todos os átomos de oxigênio, formando poros de tamanho molecular e canais uniformes (SEVERANCE et al., 2014; LOPES et al., 2014). Apresentam a fórmula empírica de $M_a^{n+}[Si_xAl_yO_z] \cdot mH_2O$, onde M_a^{n+} é o cátion extra-estrutural, $[Si_xAl_yO_z]$ refere-se as ligações entre silício e oxigênio e alumínio e oxigênio e mH_2O são as moléculas de água (WITTAYAKUN et al., 2007). A fórmula estrutural da zeólita é apresentada na Figura 1.

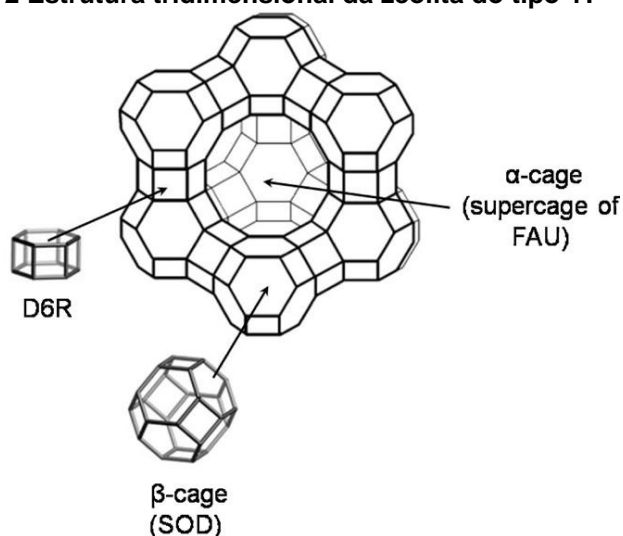
Figura 1 Fórmula estrutural da zeólita.



Fonte: CHAVES, T. F., 2010

A razão de Si/Al da zeólita Faujasita (FAU) pode variar na faixa de 1,0-1,5 e 1,5-3,0, que são chamadas zeólitas X e Y, respectivamente (WANG et al., 2013). A zeólita do tipo Y é constituída por cadeias de sodalita conectadas através de anéis de 6 membros em uma estrutura cristalograficamente cúbica. As matrizes tetraédricas de cadeias de sodalita resultam em uma grande rede de poros com anéis de 12 membros, capaz de acomodar a maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas. (MORALES-PACHECO et al, 2009; SEVERANCE, 2014). Na Figura 2 pode ser observada a constituição da zeólita do tipo Y, onde são representadas as cadeias sodalita que formam a estrutura da zeólita.

Figura 2 Estrutura tridimensional da zeólita do tipo Y.

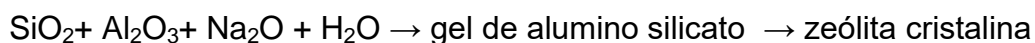


Fonte: RÍOS, R. C. A. et al., 2012

A zeólita do tipo Y que possui uma estrutura microporosa bem definida com sistemas complexos de canais multidimensionais e cátions compensadores de carga localizados dentro de cavidades é a principal componente do sistema de Craqueamento Catalítico Fracionado (FCC), onde são amplamente utilizadas para a conversão de moléculas de hidrocarbonetos de petróleo pesados para gasolina, devido à sua alta seletividade de tamanho, elevada concentração de sítios ácidos ativos, e estabilidade térmica, além de serem aplicadas como peneiras moleculares, adsorventes, em processos de troca iônica e catálise. (KAMIMURA et al., 2015; GARCIA et al. 2015)

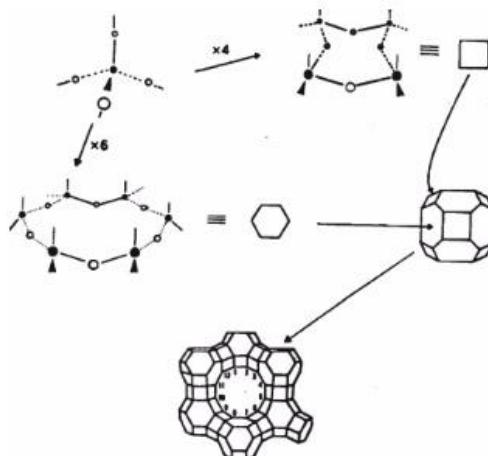
4.2 SÍNTESE DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS

O principal método para sintetizar a zeólita Y é a síntese hidrotérmica. Este método é utilizado para produzir várias classes de minerais naturais inorgânicos tais como sílica cristalina e zeólitas (KARAMI e ROHANI, 2009). A síntese envolve três passos: a formação de precursor, a nucleação e, por último, o crescimento do cristal (Li, P. et al., 2013), sendo descrita pela seguinte reação química:



Na Figura 3 são mostradas as etapas que ocorrem durante o processo da síntese do material.

Figura 3 Etapas que ocorrem durante a síntese do material.

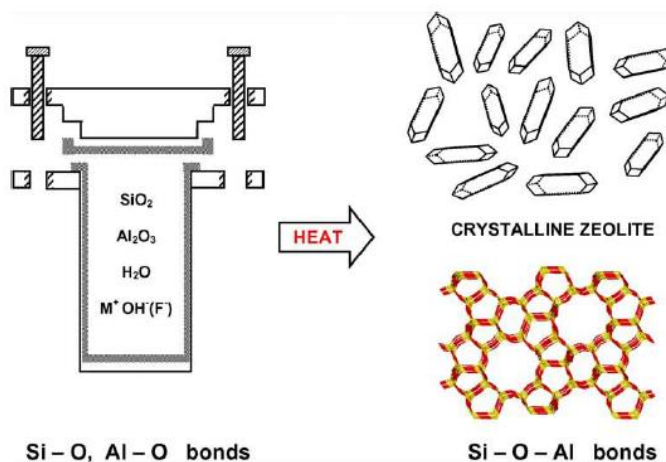


Fonte: ARAÚJO, A. S., 1992

O processo de crescimento estrutura inicia-se a partir de um tetraedro TO_4 isolado até a formação de sua estrutura tridimensional final. Esse tetraedro é a base primária das zeólitas. O agrupamento de um pequeno número de tetraedros gera unidades secundárias de construção, para a zeólita do tipo Y são formados anéis de quatro e seis tetraedros. A terceira e ultima ramificação é formada pelas diferentes formas com que as unidades secundárias se agrupam entre si, que por fim formam uma estrutura tridimensional contendo poros interconectados e canais (LACERDA, L.V., 2015).

Neste método convencional, as duas soluções que contêm as fontes de sílica e alumina são adicionados em conjunto com agitação vigorosa. O gel de alumino silicato formado é mantido durante o envelhecimento e em seguida cristalizado (KARAMI e ROHANI, 2009). Um esquema ilustrativo da síntese hidrotérmica é apresentado na Figura 4.

Figura 4 Síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: CHAVES, T. F., 2010

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAS

4.3.1 Análise de Adsorção/Dessorção de N₂

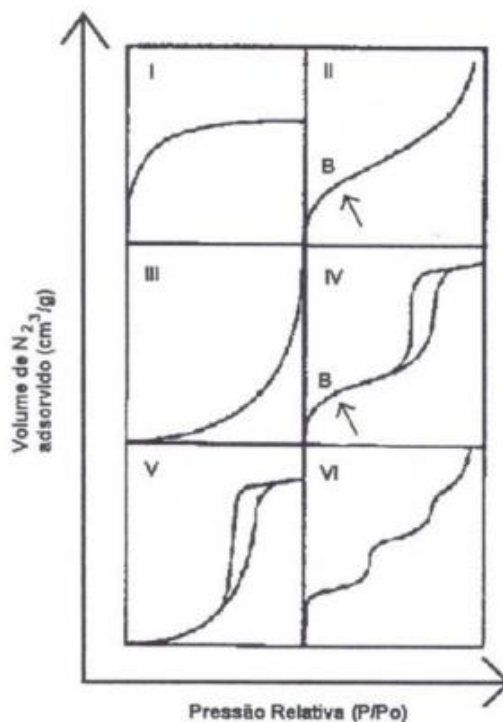
Segundo a definição da IUPAC, adsorção é o aumento na concentração de uma substância dissolvida na interface de uma fase condensada e líquida ou gasosa devido ao funcionamento das forças superficiais. (Gold Book, 1997)

Dentre os adsorventes mais comuns, o nitrogênio e o argônio são os mais usados em estudos de adsorção, pois apresentam sempre adsorção não-específica com qualquer tipo de sólido. Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. (TEIXEIRA, V. G. et al 2001)

As isotermas de adsorção podem ser determinadas experimentalmente por métodos estáticos ou dinâmicos. A primeira técnica consiste em manter o sólido em um recipiente hermeticamente fechado sob condições constantes de umidade relativa e temperatura. Na segunda técnica, ar movimentado mecanicamente percola o sólido em condições específicas e controladas de temperatura e umidade. (PERAZZINI, H. et al, 2015)

A análise de numerosos resultados experimentais permite classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característico, representado pela Figura 2. Cada tipo de isoterma está associada a um determinado mecanismo.

Figura 5 Tipos de isotermas de equilíbrio de adsorção



Fonte: AMGARTEN, D. R. (2006)

As isotermas do Tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar que se começa a definir a partir de pressões relativamente baixas e correspondem ao mecanismo de adsorção em sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas desprezíveis, como é o caso de zeólitas. As isotermas do Tipo II e III são características da adsorção em multicamadas, podendo ocorrer em sólidos não porosos, em sólidos microporos ou ainda em matérias com mesoporos. As isotermas do Tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativamente altas e são observadas em sólidos mesoporosos. A isoterma do Tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada (CARDOSO, JORDÃO, MACHADO, 2001).

4.3.2 Método B.E.T.

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) é um modelo desenvolvido com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Onde se admite um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção incluindo a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. Tendo-se a dedução de acordo com as seguintes hipóteses (CARDOSO, JORDÃO, MACHADO, 2001):

- Em cada camada a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação;
- Quando $p=p_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvido é infinito.

Assim obtêm-se a equação B.E.T., representada em 1:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{com } z = \frac{p}{p^*} \quad (1)$$

Nesta expressão, p^* é a pressão de vapor sobre a camada de adsorvato que tem espessura correspondente a várias moléculas e que se assemelha a uma película líquida; V_{mon} é o volume correspondente a cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato, e c é uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção da monocamada é grande diante a entalpia de vaporização do adsorvato líquido. (ATKINS, P. PAULA, J., 2012)

5 METODOLOGIA

5.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA NaY

A zeólita NaY foi preparada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes sílica coloidal (LUDOX® AS-30 colloidal sílica, 30 wt% *suspension in water*) como fonte de silício, aluminato de sódio (Riedel-de-Häen - Sigma Aldrich) como fonte de alumínio, hidróxido de sódio (Synth) como fonte de sódio e água de osmose como solvente, sendo utilizadas as massas de 11,5 g de sílica coloidal, 15,5 g de hidróxido de sódio, 8,0 g de aluminato de sódio e 100 mL de água de osmose. Os materiais precursores foram misturados e agitados manualmente, a solução formada foi então transferida para um reator de teflon com tampa rosca, ficando em repouso por 30 minutos, para permitir a formação do gel. Então, o reator foi levado à estufa e foram variados os parâmetros temperatura (80°C e 100°C) e o tempo (24h e 48h). Depois de resfriado por 6h em temperatura ambiente, o produto sólido foi filtrado, lavado e seco em dessecador. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Tabela 1 Nomenclatura utilizada e condições de síntese das zeólitas NaY

Nomenclatura utilizada	Condições de síntese
NaY 1, NaY 6, NaY 9	24 horas e 80°C
NaY 3, NaY 7, NaY 11	48 horas e 80°C
NaY 2, NaY 5, NaY 8	24 horas e 100°C
NaY 4, NaY 10, NaY 12	48 horas e 100°C

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDS)

A morfologia estrutural da zeólita foi observada por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS). A

microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva da marca Zeiss, modelo EVO MA15, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

As amostras foram montadas em suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro através de fita adesiva de carbono. A camada condutora foi formada a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), durante 2 min, resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm (nanômetros) sobre as amostras. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20KV

Para as análises das estruturas das zeólitas foi utilizado uma ampliação de 20.000X. A porcentagem dos elementos foram determinadas através de Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As zeólitas NaY sintetizadas e a comercial foram caracterizadas por difratometria de raios- X (DRX), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo XDR-700, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

As análises foram realizadas em um tubo de cobre com comprimento de onda (λ) de 1,541838 Å·m, com energia (E) de $1,29 \cdot 10^{-15}$ N·m, na verredura de 2 θ de 0 a 80°.

Essa técnica possibilitou a identificação da estrutura cristalina do produto sólido através dos difratogramas obtidos.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foram realizadas utilizando o equipamento Varian 640-IR, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) como agente dispersante.

As pastilhas foram preparadas de modo a atingir uma concentração de aproximadamente 2% de massa de amostra em KBr. A mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton·m², formando uma pastilha fina e translúcida, sendo os espectros obtidos na região de 4300 a 400 cm⁻¹.

5.2.4 Adsorção/Dessorção de N₂

A análise de adsorção/dessorção de N₂ foi realizada no departamento de Solos (DS) do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná – UFPR, utilizando o analisador de adsorção da marca NOVA 4000 e-Quantachrome. A área específica e a área total foram calculadas usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) desenvolvido por Brunauer e colaboradores para faixa de pressão relativa na faixa de pressão relativa (P/P₀) entre 0,04 – 1,0.

As amostras foram pré-tratadas em um sistema a vácuo, com temperatura de 423K durante 3h e 30 min, de modo a remover todos os contaminantes adsorvidos, como por exemplo a água.

A análise textural foi realizada utilizando como adsorbato o gás nitrogênio e como líquido refrigerante o nitrogênio líquido, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

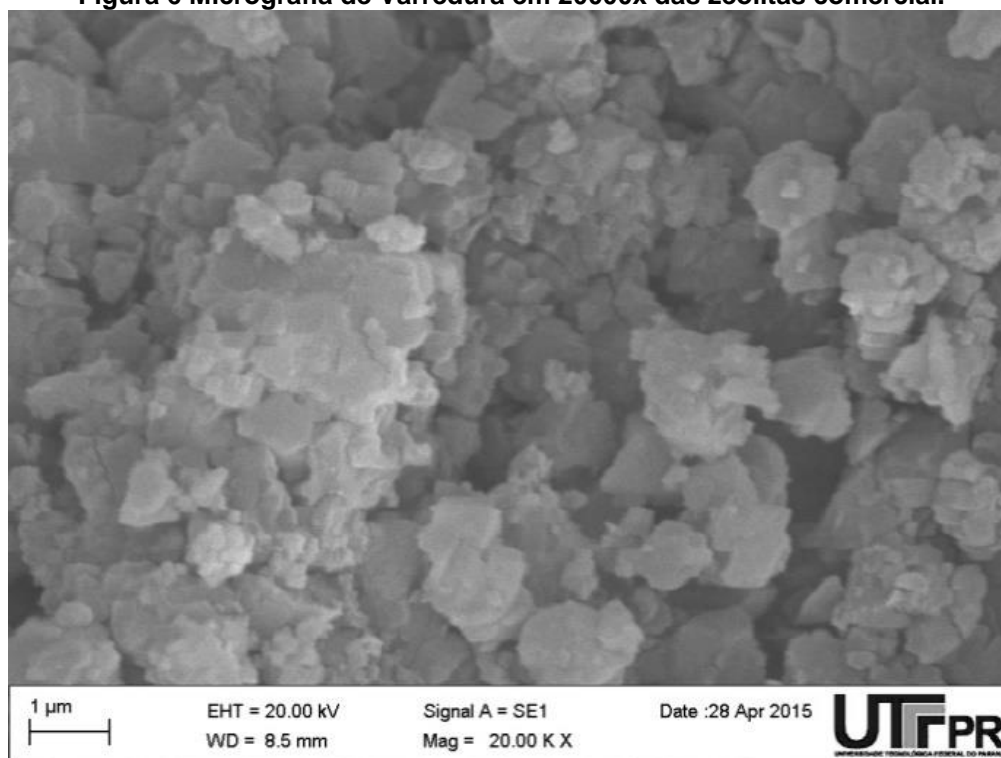
No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos conforme as técnicas de análises realizadas (MEV-EDS, DRX, FTIR e Adsorção/Dessorção de N₂)

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDS)

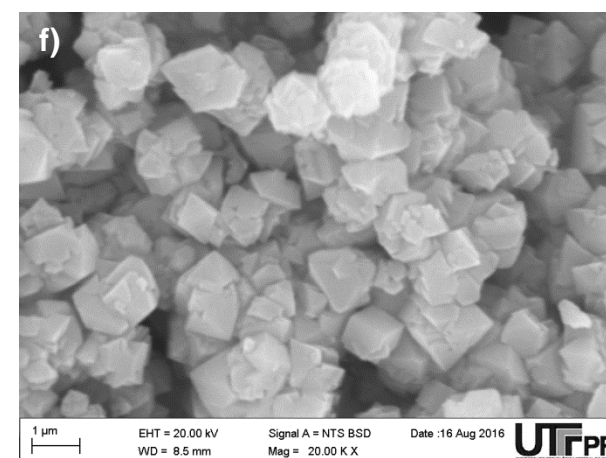
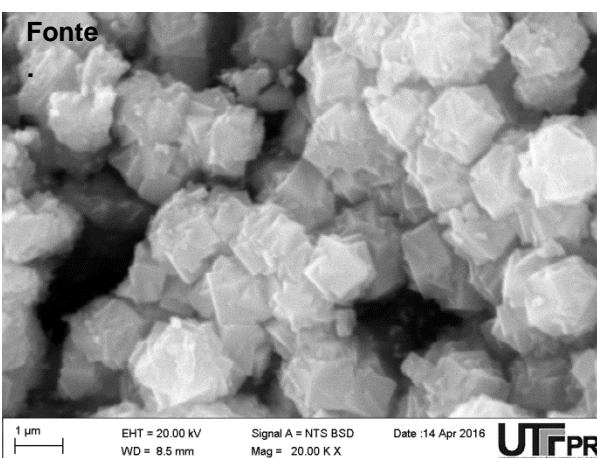
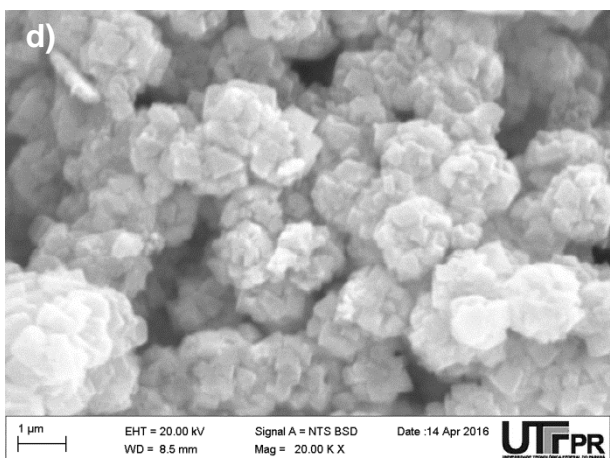
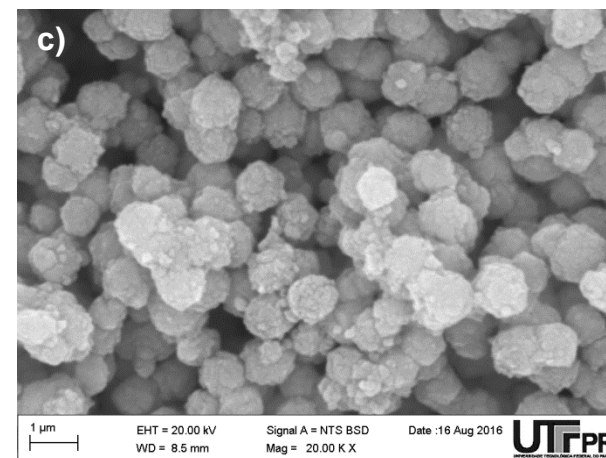
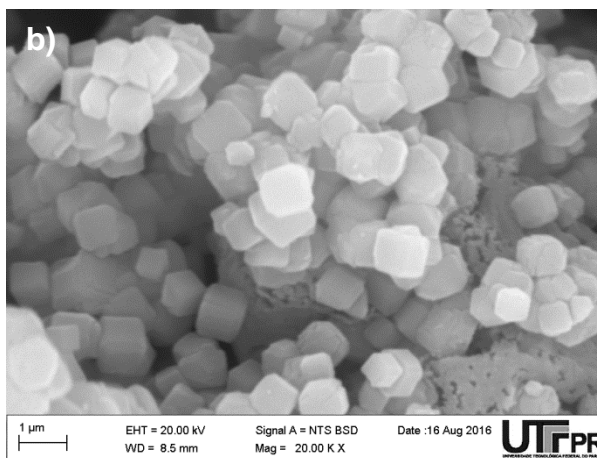
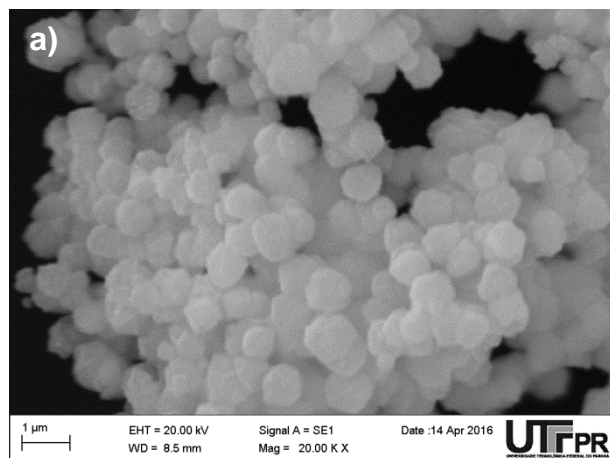
A morfologia da zeólita comercial, bem como a das zeólitas sintetizadas, foram obtidas através das análises de MEV e estão apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8 nas quais a primeira representa a zeólita comercial, e as demais da síntese realizada durante 24h e 80°C, 24h e 100°C, 48h e 80°C e 48h e 100°C, respectivamente. As análises foram realizadas com ampliação de 20000x.

Figura 6 Micrografia de Varredura em 20000x das zeólitas comercial.



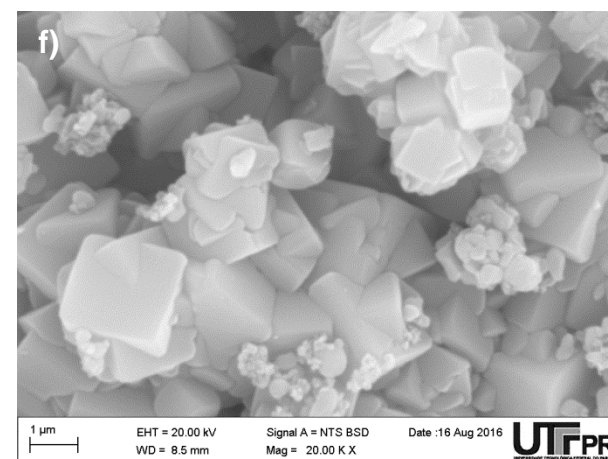
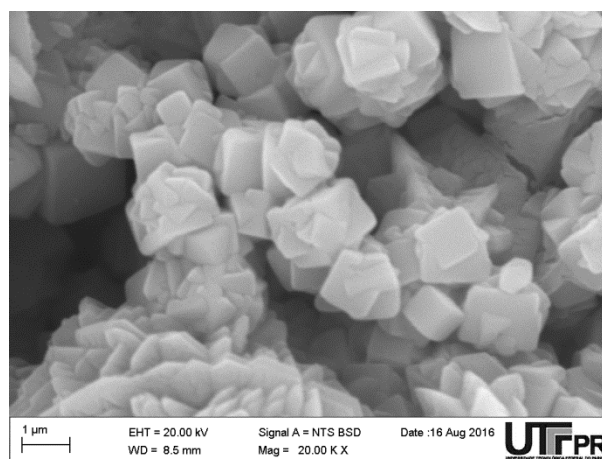
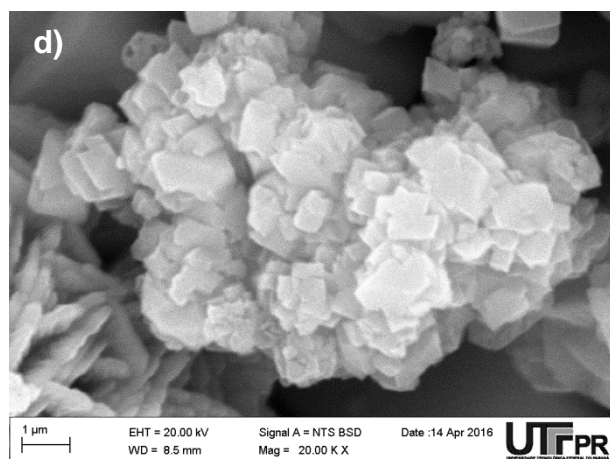
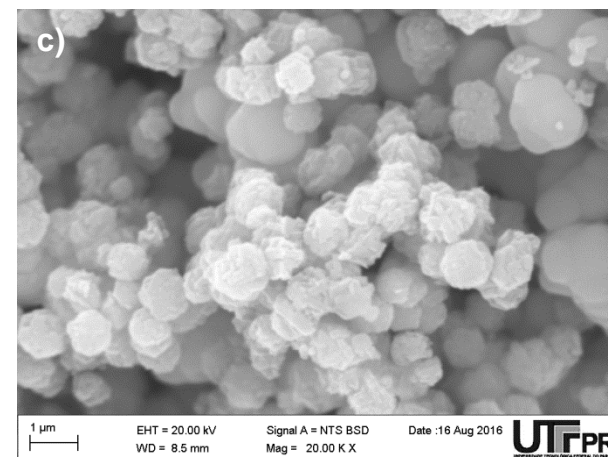
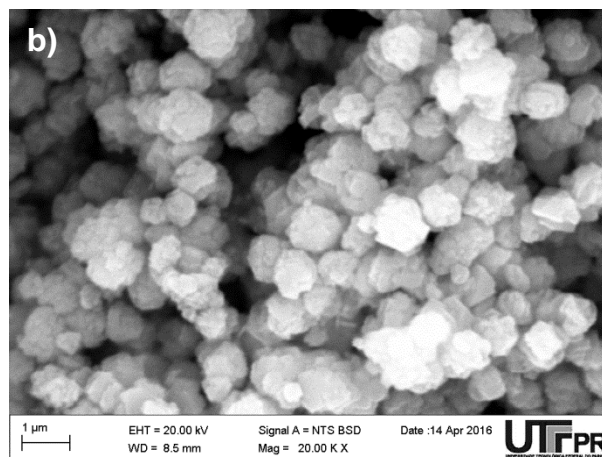
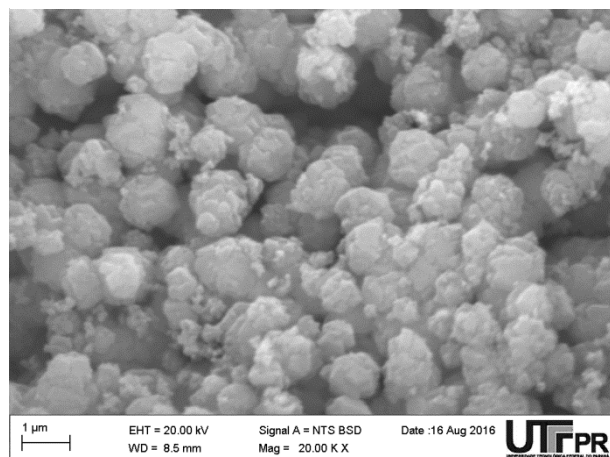
Fonte: Própria

Figura 7 Micrografias de Varredura das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)NaY 1, (b)NaY 6 e (c)NaY 9 e das zeólitas sintetizadas a 24h e 100°C (d)NaY 2 (e)NaY 5 e (f)NaY 8



Fonte: Própria

Figura 8 Micrografias de Varredura das zeólitas sintetizadas a 48h e 80°C (a)NaY 3, (b)NaY 7 e (c)NaY 11 e das zeólitas sintetizadas a 48h e 100°C (d)NaY 4 (e)NaY 10 e (f)NaY 12



Fonte: Própria

Na Figura 7 observa-se as micrografias das amostras sintetizadas com mesmo tempo de cristalização, 24 horas, porém em temperaturas diferentes. Observa-se que as amostras formadas a uma temperatura de 80°C apresentam padrões morfológicos semelhantes, onde pode-se notar nitidamente, nas Figuras 7a e 7b, as formas regulares, bem como um tamanho de partículas aproximados.

Na Figura 8 são apresentadas as micrografias das zeólitas sintetizadas em um tempo de 48 horas onde observa-se que a 80°C as partículas possuem padrões semelhantes entre as três amostras preparadas nas mesmas condições de síntese e na temperatura de 100°C não se nota formas regulares.

Sendo assim, comparando de forma geral as micrografias das amostras sintetizadas com a micrografia da zeólita comercial, da Figura 6, pode-se notar mais semelhanças com as sínteses realizadas a uma temperatura de 80°C.

A Tabela 1 apresenta as composições mássicas de cada elemento presente nos materiais sintetizados registrados pela técnica de EDS, a qual complementa as micrografias apresentadas. A análise é semi quantitativa, pois é realizada pontualmente, sendo realizadas em três pontos distintos.

Tabela 2 Valores de composição mássica em diferentes pontos das amostras pela análise do EDS

Composto	Pontos	24h – 80°C			24h – 100°C			48h – 80°C			48h – 100°C			
		NaY 1	NaY 6	NaY 9	NaY 2	NaY 5	NaY 8	NaY 3	NaY 7	NaY 11	NaY 4	NaY 10	NaY 12	
C	Medidas	1	14,31	8,92	8,33	4,31	3,90	7,37	14,26	7,87	8,85	5,72	7,78	7,94
		2	13,48	11,15	8,29	5,57	3,94	8,03	12,76	5,59	11,17	8,08	8,01	8,59
		3	15,20	10,54	7,68	5,18	4,37	8,56	11,11	7,59	9,79	7,37	7,23	7,22
	Média	14,33	10,20	8,10	5,02	4,07	7,99	12,71	7,02	9,94	7,05	7,68	7,92	
O	Medidas	1	59,86	53,82	55,70	58,31	56,42	48,58	47,41	59,27	56,79	55,22	56,41	56,76
		2	59,12	55,67	54,83	57,61	57,35	52,85	53,77	57,89	56,34	57,44	56,29	57,11
		3	59,53	55,80	53,80	60,91	55,55	49,30	54,76	58,28	56,58	57,24	53,95	54,16
	Média	59,50	55,09	54,78	58,94	56,44	50,24	52,00	58,48	56,57	55,63	55,55	56,01	
Na	Medidas	1	7,18	13,32	12,27	11,42	14,75	15,41	9,31	11,70	11,86	16,05	13,82	13,39
		2	7,58	12,43	12,31	11,00	14,80	14,37	9,90	13,28	10,75	14,88	13,57	12,87
		3	6,69	12,70	12,33	10,41	14,59	12,83	10,24	12,31	10,86	15,18	13,85	13,40
	Média	7,15	12,81	12,31	10,94	14,71	14,20	9,81	12,43	11,16	15,37	13,75	13,22	
Al	Medidas	1	7,24	11,42	9,89	12,67	12,17	13,33	11,85	9,15	9,59	11,21	11,01	10,95
		2	7,66	10,19	10,37	12,67	11,91	11,46	9,90	10,03	8,99	9,79	11,07	10,72
		3	7,18	10,32	10,96	11,48	12,48	13,47	10,24	9,24	9,55	9,92	12,45	12,57
	Média	7,36	10,64	10,41	12,27	12,19	12,75	10,66	9,47	9,38	10,30	11,51	11,42	
Si	Medidas	1	11,40	11,52	13,81	13,28	12,76	15,30	17,17	12,01	12,61	11,80	10,98	10,96
		2	12,16	10,56	14,20	13,16	11,99	13,28	13,70	13,21	12,45	9,80	11,06	10,71
		3	11,39	10,64	15,22	12,03	13,00	15,84	14,17	12,57	12,99	10,29	12,52	12,65
	Média	11,65	10,90	14,41	12,82	12,59	14,81	15,01	12,60	12,68	10,63	11,52	11,44	

Fonte: Própria

Por meio dos dados apresentados na Tabela 1, é possível fazer uma análise pontual da composição mássica de cada elemento, podendo ser observada uma variação mássica dos valores dessa composição de uma mesma amostra. E assim, a partir desses dados, foram calculados a razão Silício/Alumínio de cada ponto da amostra e também a média cujo resultado está na Tabela 2

Tabela 3 Razão Silício/Alumínio de cada amostra

Razão Si/Al		Pontos			Média
		1	2	3	
24h – 80°C	NaY 1	1,57	1,59	1,59	1,58
	NaY 6	1,01	1,04	1,03	1,58
	NaY 9	1,40	1,37	1,39	1,02
24h – 100°C	NaY 2	1,05	1,04	1,05	1,38
	NaY 5	1,05	1,01	1,04	1,04
	NaY 8	1,15	1,16	1,18	1,03
48h – 80°C	NaY 3	1,45	1,38	1,38	1,16
	NaY 7	1,31	1,32	1,36	1,41
	NaY 11	1,31	1,38	1,36	1,33
48h – 100°C	NaY 4	1,05	1,00	1,04	1,35
	NaY 10	1,00	1,00	1,01	1,03
	NaY 12	1,00	1,00	1,01	1,00

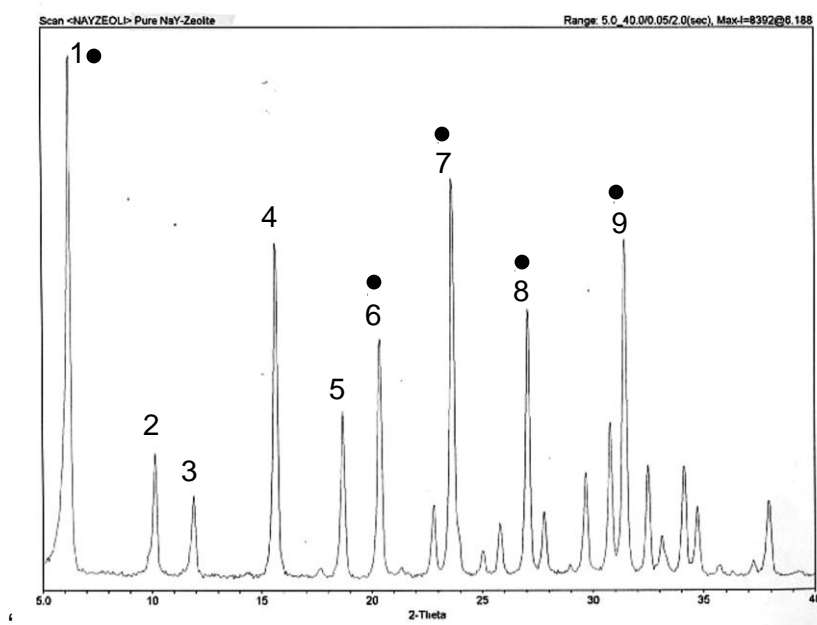
A partir dos valores médios da razão Si/Al de cada amostra observa-se que para as amostras sintetizadas a 24h e 80°C, NaY 1 e NaY 6, ficaram mais próximas do valor de referência para zeólitas do tipo Y, acima de 1,5, estando de acordo com os resultados apresentados por WANG et al., 2013.

6.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinação da cristalinidade das amostras sintetizadas e verificar se a zeólita foi formada.

Os padrões DRX da zeólita NaY comercial e das amostras sintetizadas estão apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. As medidas foram realizadas em 2θ de 0 a 80° , porém, para uma melhor resolução dos picos mais importantes os difratogramas estão apresentados na faixa 2θ de 0 a 40° .

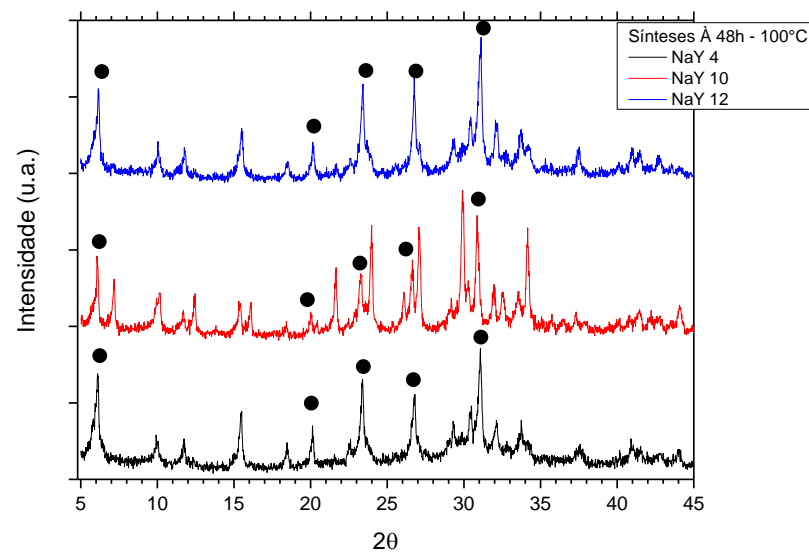
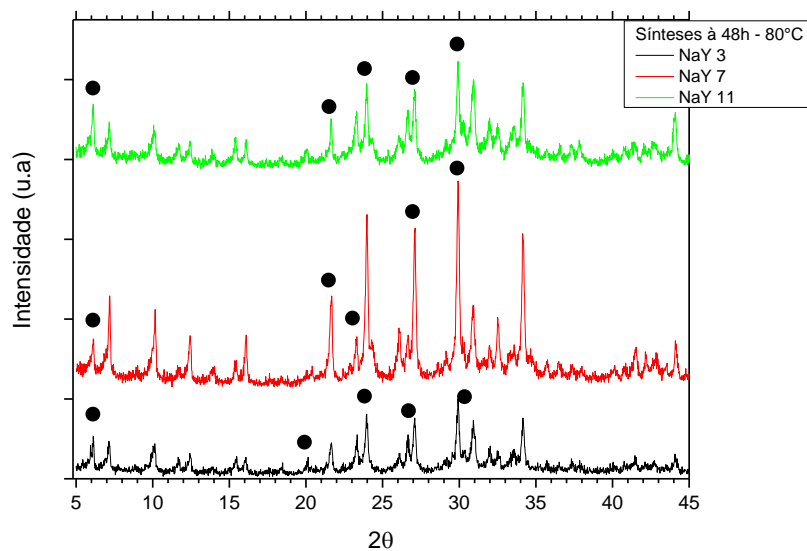
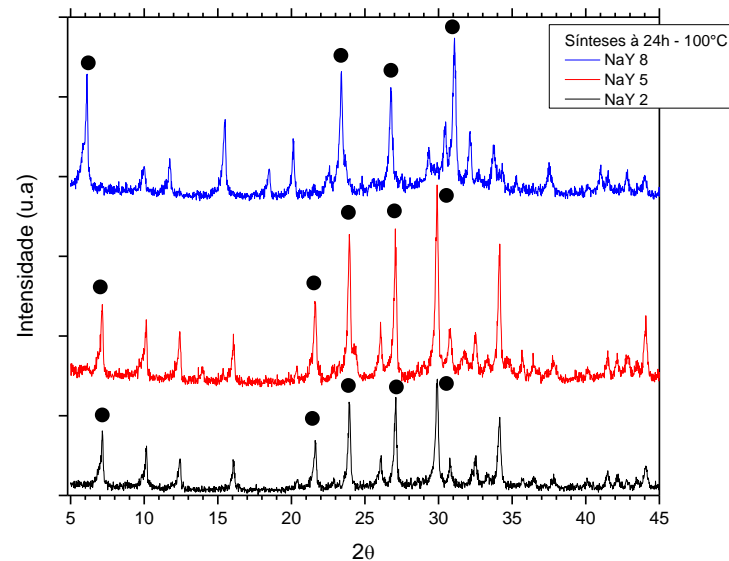
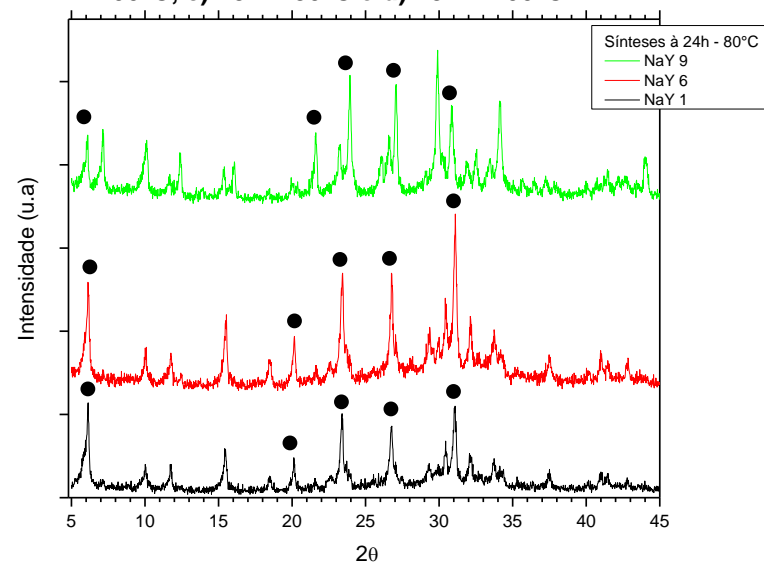
Figura 9 Difratograma de raios X da zeólita NaY comercial.



Fonte: Zaid, S.S. A. (2010)

Os pontos numerados de 1 a 9 indicam os principais picos presentes no material, e os pontos marcados (●) indicam os picos característicos para a zeólita do tipo Y.

Figura 10 Difratogramas de raios X da amostras sintetizadas nos diferentes parâmetros de tempo e temperatura. a) 24h – 80°C, b) 24h – 100°C, c) 48h – 80°C e d) 48h – 100°C



Fonte: Própria

Com base nos difratogramas obtidos, observa-se a presença de picos correspondentes entre as amostras com mesmos parâmetros de síntese, porém com intensidades diferentes. Comparando entre os diferentes parâmetros, observa-se que há uma semelhança na presença de alguns picos presentes nas diferentes amostras. A presença de picos correspondentes mostra que há cristalinidade entre as amostras sintetizadas e que houve formação de zeólita.

Comparando com o difratograma da zeólita comercial, mostrado na Figura 9, pode-se notar a presença de picos correspondentes, dando notoriedade ao primeiro pico presente, evidentes nas diferentes amostras sintetizadas, esse pico corresponde ao pico principal da zeólita NaY.

Os difratogramas apresentados possuem picos em ângulos característicos da zeólita NaY, com ajuda do programa *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, sendo este de acordo com os dados apresentados por PEREZ, C.A. et al. 2017, os valores dos principais picos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 Dados dos picos de difração das amostras de zeólita NaY comercial e sintetizadas

Amostra		Picos (Média dos ângulos 2 θ)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaY padrão		6,21	10,14	11,90	15,66	18,69	20,36	23,65	27,05	31,41
24h – 80°C	NaY 1	6,16	10,06	11,79	15,50	18,50	20,17	23,44	26,79	31,11
	NaY 6	6,17	10,07	11,81	15,53	18,53	20,18	23,44	26,82	31,12
	NaY 9	6,09	10,12	11,68	15,36	18,33	21,62	23,94	27,08	30,89
24h – 100°C	NaY 2	7,05	10,04	12,32	15,97	17,50	21,56	23,84	26,97	29,80
	NaY 5	7,18	10,17	12,46	16,11	-	21,66	23,98	27,11	29,94
	NaY 8	6,18	10,07	11,82	15,55	18,56	20,21	23,47	26,85	31,16
48h – 80°C	NaY 3	6,16	10,15	11,76	15,48	17,58	20,14	23,60	27,14	29,96
	NaY 7	6,12	10,16	11,71	15,43	-	20,41	23,98	27,11	29,94
	NaY 11	6,05	10,06	11,66	15,36	18,28	19,99	23,91	27,03	29,87
48h – 100°C	NaY 4	6,06	9,95	11,70	15,42	18,43	20,09	23,34	26,73	31,03
	NaY 10	6,10	10,15	11,69	15,40	18,45	20,05	23,29	26,64	30,89
	NaY 12	6,21	10,09	11,85	15,54	18,58	20,20	23,45	26,82	31,13

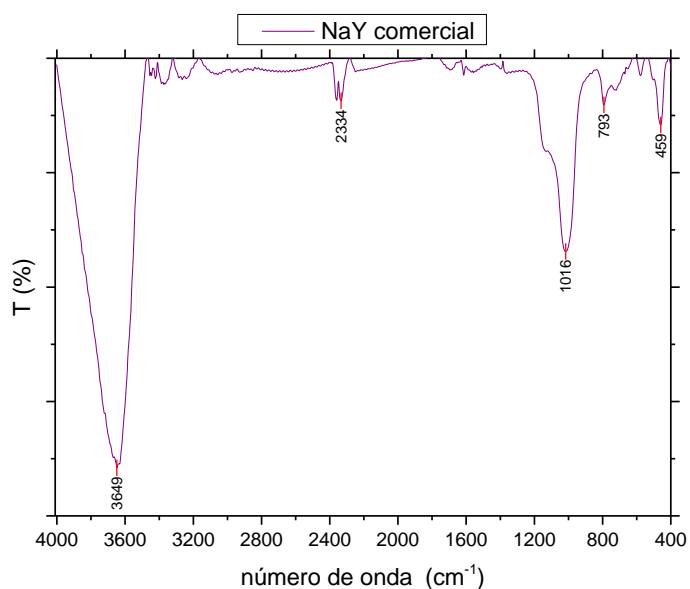
Com os dados dos principais picos de identificação dos difratogramas de raios x das amostras sintetizadas, indica que houve formação de zeólita NaY, sendo os picos marcados nas Figura 9 e 10, nos ângulos 2θ aproximados em 6° e na faixa de 20° a 35° , observados na Tabela 3. (MATTI, A. H., SURCHI, K. M, 2014)

6.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para obter informações sobre as frequências vibracionais das ligações T-O-T (T= Si ou Al) presentes nas zeólitas.

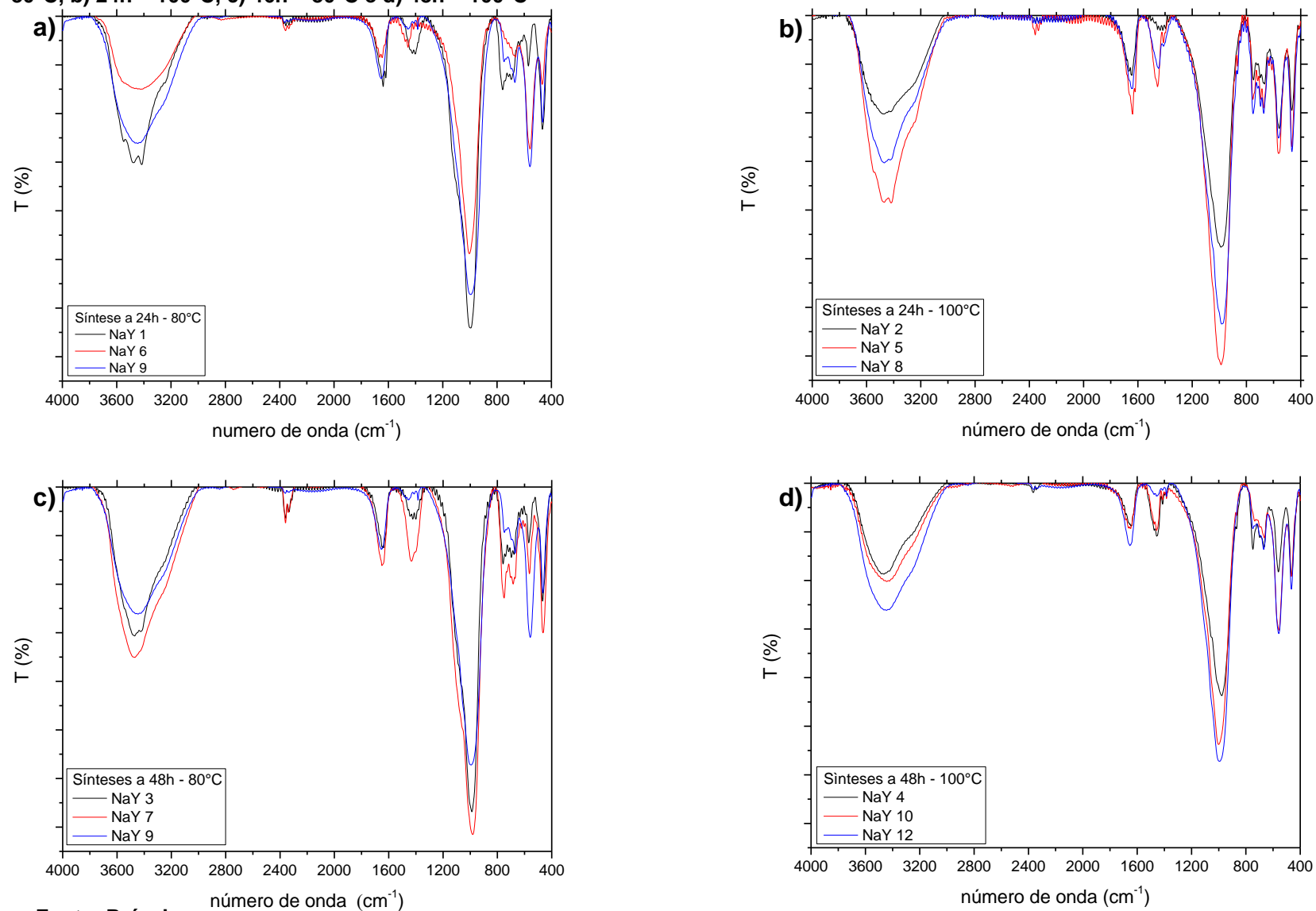
As Figuras 11 e 12 mostram os resultados das espectroscopias, em transmitância, na varredura de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} da zeólita comercial e das amostras sintetizadas nos diferentes parâmetros, respectivamente.

Figura 11 Espectroscopia FTIR da zeólita NaY comercial.



Fonte: Própria

Figura 12 Espectroscopias de Infra Vermelho das amostras sintetizadas nos diferentes parâmetros de tempo e temperatura: a) 24h - 80°C, b) 24h - 100°C, c) 46h - 80°C e d) 48h - 100°C



Fonte: Própria

As bandas características da estrutura de uma zeólita se encontra na região de 1100-450 cm^{-1} . Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades TO_4 (T=Si ou Al) com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura. As unidades TO_4 primárias são combinadas de diversas formas para formar diferentes tipos de poliedros e conseqüentemente diferentes estruturas. (OLIVEIRA, T.G. et al, 2014)

Na zeólita comercial, apresentada na Figura 11, observa-se as bandas com número de onda em 3649 cm^{-1} , 2334 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 793 cm^{-1} e 459 cm^{-1} . Nas zeólitas sintetizadas observa-se as bandas relativas das vibrações internas aos tetraedros TO_4 , uma banda na região de 1100-1000 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 e outra banda na região de 500-450 cm^{-1} atribuída a flexão de ligações T-O. Observam-se também as bandas relativas ao estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 , uma na região entre 795-750 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico dos tetraedros e a segunda na região de 590-540 cm^{-1} devido as vibrações de diferentes poliedros da estrutura da zeólita. A banda em 2334 cm^{-1} é do CO_2 (OLIVEIRA, T.G. et al, 2014)

Os grupos hidroxila, internos e externos, apresentam vibrações na região de 3600-3400 cm^{-1} . A ampla banda apresentada em 3649 cm^{-1} , da zeólita comercial e em torno de 3400 cm^{-1} das amostras sintetizadas pode ser atribuída a pontos de hidroxila (Al(OH)Si) ligando o alumínio e o silício. (KARGE, H. G, 2001)

6.2.4 Análise de Adsorção/Dessorção de N_2

A análise textural das zeólitas NaY comercial e sintetizadas foram obtidos através do ensaio de adsorção/dessorção de N_2 utilizando o método de B.E.T para o cálculo da área específica. Na Tabela 4 estão expostos os valores de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros, resultados dessa análise.

Tabela 5 Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N₂

Amostra		Área superficial (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de Poros (Å)
NaY Comercial		588,5	3,700 x 10 ⁻¹	3,141 x 10 ⁻¹	17,46
24h- 80°C	NaY 1	174,4	9,136 x 10 ⁻²	9,006 x 10 ⁻²	10,47
	NaY 6	0,3938	1,017 x 10 ⁻³	2,525 x 10 ⁻³	51,63
	NaY 9	13,63	2,859 x 10 ⁻²	-	41,76
24h – 100°C	NaY 2	58,62	3,75 x 10 ⁻²	4,979 x 10 ⁻³	12,8
	NaY 5	11,52	1,29 x 10 ⁻²	-	28,28
	NaY 8	1,986	2,042 x 10 ⁻³	1,108 x 10 ⁻³	20,57
48h – 80°C	NaY 3	17,95	1,771 x 10 ⁻²	1,517 x 10 ⁻³	19,72
	NaY 7	9,897	9,897 x 10 ⁻³	4,966 x 10 ⁻⁴	19,96
	NaY 11	4,776	5,272 x 10 ⁻³	2,809 x 10 ⁻³	22,08
48h – 100°C	NaY 4	6,827	1,175 x 10 ⁻²	1,855 x 10 ⁻⁴	34,43
	NaY 10	1,725	4,972 x 10 ⁻³	7,856 x 10 ⁻⁴	57,63
	NaY 12	29,07	1,925 x 10 ⁻²	1,442 x 10 ⁻²	13,25

Fonte: Própria

Com base nos dados da tabela, observa-se que os materiais sintetizados apresentam áreas específicas distintas, tendo a zeólita NaY 1, sintetizada a 24 horas e 80°C, a maior área específica apresentada entre os materiais sintetizados, e o mais próximo da zeólita comercial. Nota-se também que o volume total de poros e de microporos dos materiais sintetizados são menores do que o da zeólita comercial, há uma grande variação entre os diâmetros médios de poros das amostras sintetizadas em relação a zeólita comercial.

6 CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, conclui-se que as caracterizações físico químicas dos materiais sintetizados foram de extrema importância, apresentando um bom desempenho nas análises morfológicas e estruturais dos materiais.

As zeólitas sintetizadas a 24 e 48 horas a 80°C apresentaram um padrão morfológico semelhante, com formas poliédricas mais próximas ao da zeólita comercial. Tendo as zeólitas NaY 1 e NaY 6, sintetizadas a 24 horas e 80°C com formas poliédricas mais limpas e regulares. Com o auxílio da técnica EDS, tem-se que os valores da razão Si/Al foram mais próximos do valor de referência para zeólita do tipo Y nas amostras NaY 1 e NaY 6.

De acordo com a análise de DRX, constatou-se uma boa cristalinidade entre todos os materiais sintetizados, com valores próximos para os diferentes parâmetros de tempo e temperatura de síntese.

Pela técnica de FTIR, as bandas apresentadas para os diferentes parâmetros de síntese mantiveram-se próximos, evidenciando as diferentes vibrações das ligações TO_4 da zeólita.

Com a análise textural, pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , pode-se concluir, que houve melhor formação de zeólita NaY com a síntese realizada em 24h e 80°C, sendo mais evidente essa formação na zeólita NaY 1.

De maneira geral, foi possível sintetizar a zeólita NaY pelo método hidrotérmico, sendo constatado pelas técnicas de caracterizações físico-químicas, sendo, portanto, alcançado todos os objetivos previstos. Espera-se para próximos trabalhos a aplicação dos materiais sintetizados para a adsorção de gases de combustão.

7 REFERÊNCIAS

- AMGARTEN, D.R. **Determinação de Volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** 2006. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. São Paulo.
- ARAÚJO, A. S. **Influência de terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y.** 1992. Dissertação. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- ATKINS, P.W. PAULA, J. **Físico-química.** 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. vol. 2.
- CHAVES, T. F. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com cristais nanométricos.** 2010. Dissertação. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- DEDAVID, B. A. GOMES, C.I. MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparo de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DETONI, C. et. al. **Síntese da zeólita NaY e seu uso na remoção de Cu²⁺ em soluções aquosas.** Espaço Química, v. 1, n. 1, 2004.
- GARCIA, G. et al. **Synthesis of zeolite y from diatomite as silica source.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 219, p. 29-37, 2015.
- IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").** Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- KAMIMURA, Y.; SHIMOMURA, M.; ENDO, A. **CO₂ adsorption-desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA- free synthesis.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 219, p. 125-133, 2015.
- KARAMI, D.; ROHANI, S. **A novel approach for the synthesis of zeolite Y.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 10, p. 4837-4843, 2009.
- LACERDA, L. V. **Síntese e Caracterização de zeólita do tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoelétrica de Cadiota – RS.** 2015. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- LI, P. et al. **Investigation on phase transformation mechanism of zeolite NaY under alkaline hydrothermal conditions.** Materials Characterization, v. 86, p. 221-231, 2013.

LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends**. Progress in Surface Science, v. 89, n. 3-4, p. 239-277, 2014.

MATTI, A. H., SURCHI, K. M. **Comparison the Properties of Zeolite NaY Synthesized by Different Procedures**. International Journal of Inovative Research in Science, Engineering and Technology, vol. 3, Issue 6, 2014.

MORALES-PACHECO, P. et al. **Synthesis and structural properties of zeolitic nanocrystals II: FAU- type zeolites**. Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 6, p. 2247-2255, 2009.

OLIVEIRA, T.G. et. al. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas**. Quím. Nova, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 610-614, 2014.

PERAZZINI, H. et al **Isotermas de adsorção e dessorção de materiais granulares porosos**, p. 6090-6097 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014. São Paulo: Blucher, 2015.

PEREZ, C.A., et al. **Water Interaction in Faujasite Probed by in Situ X-ray Powder Diffraction**, The Journal of Physical Chemistry C 121(5), 2755 (2017)

RÍOS R, C. A. et al. **A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by- products: Potential catalytic applications**. Catalysis Today, v. 190, n. 1, p. 61-67, 2012.

SANDOVAL-DÍAZ, L.-E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J.-A.; TRUJILLO, C.-A. **General aspects of zeolite acidity characterization**. Microporous and Mesoporous Materials, 2015.

SANG, S. et al. **Synthesis of small crystals zeolite NaY**. Materials Letters, v. 60, n. 9-10, p. 1131-1133, 2006.

SEVERANCE, M.A.. **Nanocrystalline Zeolites: Synthesis, Mechanism, and Applications**. 2014. 368f. Dissertação (Doctor of Philosophy) – Graduate School of The Ohio State University, Ohio.

SEVERANCE, M. et al. **Rapid crystallization of faujasitic zeolites: mechanism and application to zeolite membrane growth on polymer supports**. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, v. 30, n. 23, p. 6929, 2014.

TEIXEIRA, V. G. et al. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Quím. Nova, São Paulo, v. 24, n. 6: 808-818, Dec. 2001.

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

WITTAYAKUN, J.; KHEMTHONG, P.; PRAYOONPOKARACH, S. **Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica**. Korean J. Chem. Eng., Boston, v. 25, n. 4, p. 861-864, 2008.

ZAJDI, S. S. A. A Step towards Continuous Production of NaY Zeolite in Amorphous Silica Particles using a Dry Process. 2010. Ph D Thesys, Electronic Thesis and Dissertation Repository. 58. The University of Western Ontario London, Ontario, Canada.