

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE DIRETA DE ZEÓLITAS HÍBRIDAS E INCORPORAÇÃO EM
ELASTÔMEROS FLUORADOS**

Diego Ivan Petkowicz

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Dezembro de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE DIRETA DE ZEÓLITAS HÍBRIDAS E INCORPORAÇÃO EM
ELASTÔMEROS FLUORADOS**

Diego Ivan Petkowicz

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e co-orientação do Prof. Dr. Marcelo Luiz Mignoni, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Dezembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento do trabalho que proporcionou a escrita desta Tese não seria possível sem o envolvimento de diversas pessoas. Que se deu desde a simples ajuda na operação de algum instrumento até as motivações por parte de amigos e colegas.

Primeiramente, agradeço o Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos. Sem sua orientação e amizade e o exemplo do professor, certamente haveria uma grande lacuna no espaço onde hoje há conhecimento e desenvolvimento pessoal. Ao colega, companheiro de morada e agora co-orientador, Marcelo Luiz Mignoni, que além boas conversas e conhecimento, disponibilizou de laboratório para a realização de ensaios e caracterizações. Não menos importante, aos meus professores de graduação na URICER, em especial a Profa. Dra. Sibeles Pergher, a qual disponibilizou o primeiro acesso a pia de laboratório para que eu pudesse lavar muita vidraria que sujei aprendendo a desenvolver conhecimento científico.

As Prof. Dras. Naira Maria Balzaretto e Michèle Oberson de Souza e ao Dr. Robson Peguin pela avaliação no exame de qualificação. Aos colegas e ex-colegas do laboratório K106 que fizeram os dias de trabalho mais divertidos e produtivos, sempre com boas risadas, discussões sobre resultados e muitas conversas. À bolsista Sabrina Canal, pelo trabalho voluntariado e apoio na realização de experimentos e análises dos sintetizados.

Aos professores da UFRGS Dra. Michèle Oberson de Souza pelas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, Dr. Daniel Weibel por permitir o uso do equipamento para medidas de ângulo de contato e Dra. Annelise Kopp Alves pela disponibilização do moinho de bolas. Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelas análises de SEM e SEM-EDX. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas) pelas medidas de SAXS. À empresa Marina Tecnologia, pela disponibilização da estrutura, apoio e incentivo às pesquisas na área da borracha.

Aos meus familiares, em especial meus pais, que sempre acreditaram em minhas escolhas, sempre me deram suporte, e a quem eu tive que faltar muitas vezes, pela dedicação a na minha trajetória acadêmica. Obrigado pela paciência, pelo amor e pelo apoio.

A todos que de uma forma ou outra contribuíram com minha trajetória acadêmica e profissional.

SUMÁRIO GERAL

AGRADECIMENTOS	3
SUMÁRIO GERAL	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
INTRODUÇÃO	12
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 DEFINIÇÃO DE ZEÓLITAS.....	14
1.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	15
1.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS	18
1.3.1 <i>Mecanismos de Formação de Zeólitas</i>	19
1.3.2 <i>Principais Fatores que Interferem na Síntese das Zeólitas</i>	23
1.3.2.1 Tempo e temperatura de cristalização	23
1.3.2.2 Agitação da mistura reacional	24
1.3.2.3 Adição de semente	24
1.3.2.4 Alcalinidade do sistema de cristalização	24
1.3.2.5 Diluição do sistema de cristalização.....	24
1.3.2.6 Razão entre Si e Al.....	25
1.3.2.7 Cátions inorgânicos.....	25
1.3.3 <i>Fontes de Silício e Alumínio Comumente Usadas na Síntese das Zeólitas</i>	26
1.4 SÍNTESE ZEÓLITAS EM REAÇÃO SECA.....	27
1.5 APLICAÇÕES COMUNS PARA AS ZEÓLITAS.....	30
1.5.1 <i>Cargas de Reforço em Borrachas</i>	31
1.5.2 <i>Zeólita Como Carga em Polímeros</i>	32
1.6 ZEÓLITAS HÍBRIDAS.....	35
2 OBJETIVOS	39
3 PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	40
3.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS HÍBRIDAS E NA ELABORAÇÃO DOS COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS	42
3.2.1 <i>Estudo Exploratório da Reação Seca (RS)</i>	42
3.2.2 <i>Reação Seca com Adição de Diferentes Organosilanos</i>	43
3.2.3 <i>Reação Seca com Adição de Diferentes Percentuais de Organosilano</i>	43
3.2.4 <i>Reação Úmida com Adição de Organosilano (RU)</i>	43
3.2.5 <i>Scale-up da Síntese das Zeólitas</i>	44
3.2.6 <i>Compostos Elastoméricos</i>	45
3.2.7 <i>Metodologia de Misturas dos Compostos Elastoméricos</i>	46
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS HÍBRIDAS	47
3.3.1 <i>Análise de Adsorção de N₂</i>	47
3.3.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
3.3.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	47
3.3.4 <i>Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)</i>	48
3.3.5 <i>Difratometria de Raios X (XRD)</i>	48
3.3.6 <i>Ângulo de Contato</i>	48
3.3.7 <i>Espectroscopia de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)</i>	49
3.3.8 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	49
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS	50
3.4.1 <i>Ensaio de Tração e Alongamento</i>	50

3.4.2	<i>Resistência ao Rasgo</i>	50
3.4.3	<i>Dureza</i>	51
3.4.4	<i>Estabilidade Térmica Dimensional</i>	51
3.4.5	<i>Propriedades Reométricas</i>	51
3.4.6	<i>Medida de Variação de Volume em Óleo (Inchamento)</i>	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	SÍNTESE DE ZEÓLITAS REAÇÃO SECA	53
4.2	SÍNTESE DIRETA DE ZEÓLITAS HÍBRIDAS	63
4.2.1	<i>Método de Síntese em Reação Seca</i>	63
4.2.1.1	Influência do C8 na cristalização da zeólita Sodalita	63
4.2.1.2	Reações com adição de diferentes organosilanos	66
4.2.1.3	Reações com adição de diferentes teores de organosilano	73
4.2.2	<i>Síntese de Zeólita Híbrida Obtidas pelo Método Hidrotérmico (em presença de H₂O)</i>	79
4.3	SCALE-UP DA SÍNTESE DA ZEÓLITA SODALITA EM REAÇÃO SECA	87
4.4	USO DAS ZEÓLITA SODALITA HÍBRIDA, OBTIDA PELA SÍNTESE EM REAÇÃO SECA, COMO ADITIVO EM ELASTÔMEROS FLUORADOS	88
4.4.1	<i>Considerações Sobre a Matriz Polimérica</i>	88
4.4.2	<i>Propriedades Reológicas</i>	90
4.4.2.1	Análise dos dados obtidos em misturador do tipo Haake	90
4.4.2.2	Comportamento de cura	92
4.4.3	<i>Propriedades Físico-Químicas</i>	95
5	CONCLUSÕES	104
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema estrutural da zeólita, onde X representa o cátion de compensação.	15
Figura 2. Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO ₄ . MFI= ZSM-5; FAU= Y; LTA= A; SOD= Sodalita.	16
Figura 3. Evolução da ordem de mistura reacional: (a) fase amorfa primária, (b) fase amorfa secundária, mais organizada e (c) produto cristalino. Reproduzida da Ref.	20
Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de indução, formação das fases amorfas primária e secundária. Reproduzido da Ref. 27.	21
Figura 5. Representação da função dos cátions na etapa de nucleação. Reproduzido da Ref. 27.	22
Figura 6. Etapas de nucleação e crescimento da zeólita Y observadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, (a) 0 h, (b) 28 h, (c) 48 h e (d) 75 h. ²⁷	23
Figura 7. Estudo de síntese da zeólita ZSM-5 via reação seca. (a) 0, (b) 2, (c) 10, (d) 12, (e) 18, e (f) 24 h. Reproduzido da Ref. 48.	29
Figura 8. Interação interfacial entre uma matriz polimérica e uma partícula de zeólita. Adaptada da ref. 86.	34
Figura 9. Representação esquemática de cristais de zeólita com domínios hidrofóbicos ou hidrofílicos (-OH), localizados na superfície externa dos cristais (linhas sólidas) ou interna dos poros (linhas tracejadas). Reproduzida da Ref. 104.	36
Figura 10. Imagem ilustrativa do corpo de prova usado nos ensaios de Tensão e Alongamento.	50
Figura 11. Imagem ilustrativa do corpo de prova usado nos ensaios de Resistência ao Rasgo.	50
Figura 12. Representação da curva obtida pela análise de reometria. ¹²⁵	52
Figura 13. Quadro esquemático dos Difratomogramas de raios X do estudo síntese em reação seca. Razão molecular teórica de Si/Al e Si/Na.	55
Figura 14. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ obtidas pelas sínteses em reação seca.	57
Figura 15. Valores de Volume de Poro das amostras obtidas pelas sínteses em reação seca, com razão Si/Al =1.	58
Figura 16. Imagens de SEM dos materiais sintetizados: (a e b) RS-1.1_6h; (c e d) RS1.1_24h; (e e f) RS-1.1_6h_A; (g e h) RS-1.1_216h_A. Voltagem = 15 kV.	59
Figura 17. Curvas de SAXS para as amostras RS-1.1 obtidas em 6, 24 e 48 horas.	60
Figura 18. Espectros de FTIR na região de 1500-400 cm ⁻¹ das amostras obtidas com as reações RS-1.1 para 6, 24 e 48 horas de reação e SiO ₂ (fonte de silício).	62
Figura 19. Estudo da reação RS-1.1 com adição de C8, monitorado por 120 h.	64
Figura 20. Micrografias (SEM) dos materiais sintetizados nas reações RS-1.1 na presença do organosilano C8 em 6, 72 e 120 horas de reação. Voltagem = 15 kV.	65
Figura 21. Difratomogramas de raios X das reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos (6 % p/p em relação ao silício usado na reação).	67
Figura 22. Micrografias (SEM) das amostras obtidas com as reações RS-1.1_6 h com diferentes organosilanos (6 % p/p em relação ao silício usado na reação). Aumento = 15000 x e voltagem = 15 kV.	68
Figura 23. Espectros de FTIR na região de 1500-400 cm ⁻¹ das amostras obtidas com as reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos de SiO ₂ (fonte de silício).	70
Figura 24. Espectros de FTIR na região de 4000-2500 cm ⁻¹ das amostras obtidas com as reações RS-	

1.1_6h com adição de diferentes organosilanos.....	71
Figura 25. Termogramas e suas respectivas derivadas (detalhe) para a zeólita Sodalita obtida na presença de diferentes organosilanos. Aquecimento até 650°C com uma rampa de 10 °C/min.....	72
Figura 26. Difractogramas de raios X das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C8, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h.	74
Figura 27. Difractogramas de raios X das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C18M, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h.....	74
Figura 28. Imagens de SEM das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C8 e C18M, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h. Aumento = 60000 x e voltagem = 15 kV.....	76
Figura 29. Curvas de SAXS das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de organosilano, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação).	77
Figura 30. Espectros de FTIR dos materiais híbridos resultantes da adição dos organosilanos C8 e C18M, na região entre 3000-2800 cm ⁻¹ . Ambos com 5% do organosilano.	78
Figura 31. Difractogramas de raios X das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).....	80
Figura 32. Difractogramas de raios X das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de TEMS (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).	80
Figura 33. Curvas de SAXS das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).	81
Figura 34. Espectros de FTIR na região de 4000-2500 cm ⁻¹ das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese) de C8 (a) e TEMS (b).	82
Figura 35. Micrografias (SEM) das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 e TEMS (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese). Aumento = 15000 x e voltagem = 15 kV.....	83
Figura 36. Imagens ilustrativas da análise de ângulo de contato para as amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de organosilano (1-8 % p/p de C8 e C18M). (a) RU-1.1_4h_A e (b) RS-1.1_48h.....	85
Figura 37. Difractogramas de raios X das amostras Sod e SodC8.5 obtidas no teste de scale-up. No detalhe a medida do ângulo de contato para a amostra SodC8.5.....	87
Figura 38. Curva do Torque em função do tempo. (*) perda de torque.	91
Figura 39. Curvas reométricas dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas. (a) FKM base, (b) FKM-NF990, (c) FKM-Sod e (d) FKM-SodC8.....	92
Figura 40. Torque máximo (MH) e Torque mínimo (ML) dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas.	93
Figura 41. Variação dos parâmetros de cura, Ts1 e T90 dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas.	94
Figura 42. Medida da Dureza (Shore A) dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. Erro ±5 (Shore A).....	95
Figura 43. Medida de Tensão na Ruptura dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.....	96

Figura 44. Medida do Alongamento na Ruptura dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. 97

Figura 45. Medida de Resistência ao Rasgo dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. 98

Figura 46. Medida de Variação de Volume em Óleo (Inchamento) dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. 98

Figura 47. Estabilidade térmica dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. 100

Figura 48. Imagens de SEM dos compostos de FKM com adição de 15 phr das diferentes cargas. Análise na fratura criogênica. Voltagem = 15 kV. 101

Figura 49. Imagens de EDX dos compostos de FKM com adição de 15 phr da cargas SodC8.5. Análise na fratura criogênica. Voltagem = 15 kV. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros ²⁰	17
Tabela 2. Características gerais das zeólitas ²⁰	17
Tabela 3. Fontes de silício, alumínio e cátions usados como matéria-prima para a síntese de zeólitas.	26
Tabela 4. Tipos de zeólitas obtidas pela rota de síntese em reação seca.	29
Tabela 5. Exemplos de zeólitas modificadas, método de produção e finalidade.	37
Tabela 6. Reagentes e solventes utilizados.....	40
Tabela 7. Detalhamento dos organosilanos usados nas reações de síntese das zeólitas híbridas.	41
Tabela 8. Quantidades (gramas) de reagentes utilizados nas sínteses Scale-up55 e Scale-up220.	45
Tabela 9. Formulações avaliadas.....	45
Tabela 10. Composição do fluido GME L0003, usado no teste de inchamento.	52
Tabela 11. Variáveis de composição, tempo e agitação para a rota de síntese em reação seca.	54
Tabela 12. Valores da área específica das amostras obtidas pela síntese em reação seca, com razão Si/Al =1. Erro da análise ± 10%.	56
Tabela 13. Resultados do ajuste para as curvas de SAXS dos materiais sintetizados via Reação Seca. Exemplo dos tipos de estruturas analisados por SAXS.	61
Tabela 14. Resultados obtidos a partir o ajuste (α) das curvas de SAXS materiais sintetizados nas reações RS-1.1 em 6, 24, 48, 72, 96 e 120 horas de reação. Na presença do C8 6 % p/p em relação a fonte de silício.	66
Tabela 15. Resultados obtidos a partir o ajuste (α) das curvas de SAXS e área específica (método BET) para as amostras obtidas nas reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos.	69
Tabela 16. Eventos térmicos para as zeólitas Sodalita sintetizada na presença de diferentes organosilanos.	73
Tabela 17. Perda de massa (%) no intervalo entre 350 e 600 °C para os sistemas híbridos com diferentes teores de C8 e C18M.....	79
Tabela 18. Valores da área específica (m ² /g) das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 e TEMS.	84
Tabela 19. Medidas do ângulo de contato para as amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de organosilano (1-8 % p/p de C8 e C18M).....	84
Tabela 20. Dados de torque no momento da adição da carga e ao final da mistura dos compostos de borracha. Misturas realizadas no misturador Haake.	91

RESUMO

Zeólita sodalita híbrida foi produzida por moagem, homogeneização e aquecimento dos reagentes, incluindo diferentes organosilanos, sem a adição de solvente (água). A Zeólita sodalita híbrida foi preparada na presença de octiltrietoxissilano, 3-cloropropiltrimetoxissilano, trietoximetilsilano, hexametildissiloxano, clorotrimetilsilano e octadeciltrimetoxissilano. As zeólitas híbridas resultantes foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raios X, Ângulo de Contato, Adsorção de Nitrogênio, Espectroscopia de Raios X a Baixo Ângulo, Estabilidade Térmica Dimensional e Análise Termogravimétrica. A presença de 6 % p/p de organosilano adicionado na reação não causou perturbação em termos de crescimento cristalino. Todos materiais apresentam partícula densa, esférica e uniforme, com uma leve rugosidade na superfície de acordo com as medidas de SAXS. Somente organosilano com longa cadeia alquil (C8 e C18M) gera algum caráter de hidrofobicidade. O método isento de solvente provou ser eficaz na obtenção de zeólitas com boa cristalinidade e rendimento com características hidrofóbicas. Este método de síntese mostrou ser eficiente, rápido, econômico e ambientalmente correto.

A zeólita híbrida resultante foi avaliada como carga na formulação de um composto de borracha fluorada. Os compostos foram caracterizados por Ensaio de Tração, Resistência ao Rasgo, Dureza, Propriedades Reométricas, Medida de Variação de Volume em Óleo, Estabilidade Térmica Dimensional e Espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia. As cargas proporcionaram boas propriedades reométricas e propriedades físico-químicas: foi observado aumento da tensão na ruptura com efeito pronunciado com apenas 1 phr e alongamento crescente com o aumento do teor de carga adicionada. No teste de variação de volume, a adição da carga híbrida reduziu 15 % (5 phr) e 30 % (15 phr), respectivamente o inchamento. Por fim, a sodalita híbrida mostrou ter forte influência na estabilidade dimensional em baixa temperatura, mostrando a existência de uma boa compatibilidade entre a carga e matriz polimérica fluorada.

ABSTRACT

Hybrid sodalite zeolites were produced by grinding, homogenizing and heating the reactants, including different organosilanes, without the addition of solvent (water). Hybrid sodalite zeolites were produced in the presence of triethoxy(octyl)silane (C8), 3-chloropropyltrimethoxysilane, triethoxymethylsilane, hexamethyldisiloxane, octadecyltrimethoxysilane (C18M) and chlorotrimethylsilane. The resulting hybrid zeolites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction, Water Contact Angle, Small-angle X-ray Scattering and Thermogravimetric Analysis. The presence of 6 wt.-% of organosilane introduced in the reaction medium caused no disturbance in terms of crystal growth. All materials presented dense, spherical and uniform particles, bearing a slight roughness on the surface according to SAXS measurements. Only organosilanes with longer alkyl chains (C8 and C18M) presented some hydrophobic character. The solvent-free method proved to be effective in getting samples with good crystallinity and yield with hydrophobic characteristics. This synthesis method was shown to be efficient, fast, economical and environmentally friendly.

The resulting hybrid zeolite was evaluated as filler in the formulation of a fluorinated rubber compound. The compounds were characterized by Tensile Strength, Tear Strength, Hardness, Rheometric Properties, Fluid Resistance, Thermal Stability Dimensions and Energy Dispersive X-ray Spectrometry. The filler provided good rheometric and physico-chemical properties: It was observed an increase of the tension at the rupture with pronounced effect with only 1 phr and increasing elongation with increasing added filler content. In the volume variation test, the addition of hybrid filler reduced the swelling 15% (5 phr) and 30% (15 phr). Finally, the hybrid sodalite had strong influence on dimensional stability at low temperature, showing the existence of a good compatibility between the filler and the fluorinated polymer matrix.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais aluminosilicato microporosos onde Al^{+3} e Si^{+4} formam geometria tetraédrica por ligação química com o oxigênio, resultando em uma estrutura cristalina, com uniformidade microporosa, alta estabilidade e excelente performance catalítica,¹ propriedades essas que as tornam poderosos catalisadores nas indústrias de petróleo, e eficientes adsorventes para pequenas moléculas. Nestas aplicações, a hidrofobicidade da zeólita é um fator importante.²

Estudos recentes^{3,4} têm mostrado um grande interesse por zeólitas hidrofóbicas, por apresentarem um desempenho catalítico superior, por exemplo, em reações de biocombustíveis na interface água/solvente orgânico, quando comparada às zeólitas convencionais.³ As zeólitas também têm sido amplamente aplicadas como catalisadores em meios orgânicos.⁵ De um modo geral, as zeólitas hidrofóbicas têm mostrado, além da maior estabilidade na água, a interação seletiva com o substrato.⁶

Uma das alternativas estudadas para gerar hidrofobicidade em zeólitas é o aumento da relação Si/Al.^{7,8,9} No entanto, essa estratégia altera o caráter ácido da estrutura zeolítica, através da diminuição de sítios ácidos de Brønsted, desfavorecendo, por exemplo, seu uso em reações de desidratação, alquilação e oligomerização catalítica. Além disso, os métodos usados para gerar estrutura zeolíticas livre de Al^{+3} são baseados em meios prejudiciais ao meio ambiente com o uso de ácido fluorídrico.⁹

Um método alternativo para aumentar a hidrofobicidade das zeólitas, sem reduzir a densidade de sítios ácidos de Brønsted, é a silanização da superfície externa com organosilanos.^{3,10} O material resultante apresenta elevada afinidade para as interfaces líquido-líquido, permitindo estabilizar emulsões de pequeno tamanho de gota. Além de melhorar a interface líquido-sólido-líquido, essa abordagem facilita a separação das moléculas a partir do sistema de reação.³

Com essa finalidade, organosilanos contendo grupos hidrolisáveis (cloro, alcoxi, etc.) têm sido amplamente utilizados para tornar hidrofóbica a superfície de materiais inorgânicos em diversas aplicações, incluindo preparação de colunas cromatográficas, implantes biomédicos, dispositivos em nanoescala, recipientes, adsorventes e catalisadores.^{11,12} No caso particular de zeólitas, a silanização tem sido usada para aumentar a adsorção de moléculas

orgânicas presente em meios aquosos.¹³ Da mesma forma, as zeólitas silanizadas têm sido empregadas em membranas de separação de gás com aumento preferencial de permeabilidade do CO₂,¹⁴ e na desidratação seletiva de frutose a hidroximetil furfural.¹⁵ Cabe salientar que a hidrofobização traz a vantagem adicional de melhorar a estabilidade térmica, impedindo o colapso estrutural que geralmente ocorre quando as zeólitas são tratadas com vapor.¹⁶

Um processo típico de silanização envolve uma etapa adicional de pós-síntese, ou seja, o organosilano desejado é ligado à estrutura do suporte (zeólita) através uma reação química.¹⁷ Uma alternativa é a síntese direta, onde, em uma única etapa, a zeólita seria sintetizada e funcionalizada com os organosilanos desejados, gerando, desta forma, economia de energia, de tempo e de reagentes. Hoje, a principal rota sintética para materiais zeolíticos é o método hidrotérmico. Esse método consiste em promover reações de precipitação sob temperatura e pressão acima da ambiente, onde a água atua com solvente ao mesmo tempo que gera pressão no sistema. A geração de zeólitas híbridas diretamente por esse método implica em potenciais incompatibilidades entre organosilanos e água, além do risco de ocorrer reações paralelas, gerando assim domínios zeolíticos e domínios de sílica híbrida.

O escopo da presente tese é a síntese de zeólitas híbridas por síntese direta. O presente manuscrito está estruturado da seguinte forma. O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica, abordando tópicos referentes aos métodos padrões de síntese, as rotas de modificação de sua superfície e o método de síntese direta. O capítulo 2 apresenta os objetivos da presente tese. No capítulo 3, os procedimentos experimentais adotados na síntese e caracterização das zeólitas híbridas, em sua aplicação na incorporação em polímeros fluorados, bem como na caracterização dos polímeros resultantes. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados referente ao estudo de síntese de zeólita via reação seca, da síntese direta da zeólita híbrida modificada com organosilano, bem como dados dos testes de aplicação das zeólitas híbridas modificadas com organosilano em polímeros fluorados. Finalmente, o capítulo 5 reúne as principais conclusões obtidas na presente tese.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica abordará tópicos relacionados aos métodos de síntese de zeólitas, suas propriedades e aplicações, modificação da superfície de zeólitas e novas tendências em rotas de síntese de zeólitas.

1.1 DEFINIÇÃO DE ZEÓLITAS

O histórico das zeólitas começou em 1756 quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt observou que, ao aquecer um mineral natural (hoje conhecido como estilbita), esse desidratava, liberando vapor de água. Ao resfriá-lo, reidratava, podendo ser submetido a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação. Por tal característica, Axel propôs denominar esse novo tipo de mineral como zeólita: em grego, pedra que ferve (*zein* = ferver; *lithos* = pedra)¹⁸.

Como primeira definição, as zeólitas foram denominadas de aluminosilicatos cristalinos com estrutura cristalina e aberta. Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contenham em sua composição outros elementos além do Si e Al, tais como: B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P e Zn. A definição que aparece na quinta edição revisada do *Atlas de Estruturas do Tipo Zeólitas* editado por Meier, Olson e Baerlocher¹⁹, diz que “*qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados unidos entre si por átomos de oxigênio e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por 1000Å³ pode ser considerada como sendo materiais semelhantes às zeólitas*”. Dessa forma, silicatos puros, aluminofosfatos (AlPO), silicaluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAlPO) e assim por diante, todos são considerados zeólitas²⁰. Nesta tese, a abordagem ficará restrita às zeólitas do tipo aluminosilicatos.

1.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Estruturalmente, zeólitas são compostas por tetraedros TO_4 (no caso $T = Si, Al$), unidos entre si pelo átomo de oxigênio. A presença de átomos trivalentes, como, o de Al^{3+} , cria um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura faz-se necessária a presença de cátions extra-estruturais (tanto cátions inorgânicos como orgânicos). Para cada átomo de Al é criada uma carga negativa que é neutralizada por uma carga positiva fornecida por um cátion de compensação de carga (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , tetrametilamônio, entre outros) que se mantêm eletrostaticamente preso à estrutura da zeólita, conforme esquema apresentado na Figura 1.

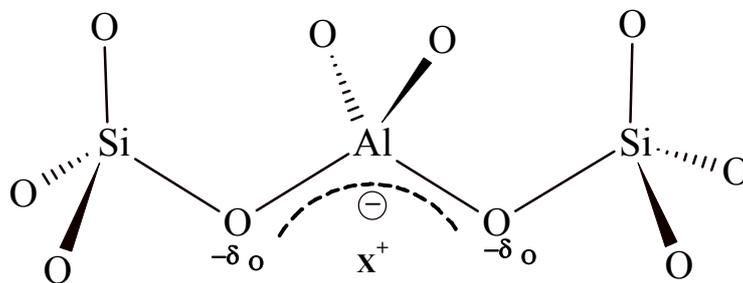


Figura 1. Esquema estrutural da zeólita, onde X representa o cátion de compensação.

De forma genérica, a fórmula estrutural das zeólitas e a composição da malha elementar são:



- Onde: M = cátion de valência n
 n = valência do cátion M
 m = número de moléculas de água
 $x + y$ = número total de tetraedros por malha elementar
 y/x = razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito
 (regra de Loewenstein*)

Resumidamente, o complexo processo de crescimento estrutural das zeólitas parte de

* Segundo a regra de Loewenstein inexistem Al-O-Al na rede cristalina. Portanto, apenas 50% dos átomos de Si da estrutura cristalina, podem ser substituídos por átomo de Al.³⁵

um tetraedro TO_4 isolado até a estrutura final. A base dos materiais zeolíticos, a unidade básica primária indispensável para construir a estrutura, é sempre um tetraedro TO_4 . A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção, como por exemplo, anéis formados por quatro ou seis tetraedros, anéis duplos, ou até estruturas poliédricas. A terceira e última ramificação é obtida através das diferentes possibilidades que as unidades secundárias podem se unir entre si, e finalmente, uma estrutura tridimensional é formada, contendo canais e poros interconectados.

Desta maneira, é possível estabelecer uma relação estrutural entre as distintas zeólitas em função do número de unidades secundárias de construção que as constituem. Este tipo de representação estrutural é frequentemente usado porque oferece uma ideia clara das várias características das zeólitas. A Figura 2 representa esquematicamente o crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 , de quatro importantes zeólitas. Cada vértice está ocupado por um átomo de silício e/ou alumínio. O oxigênio ligado em pontes foi omitido para melhor apresentação.

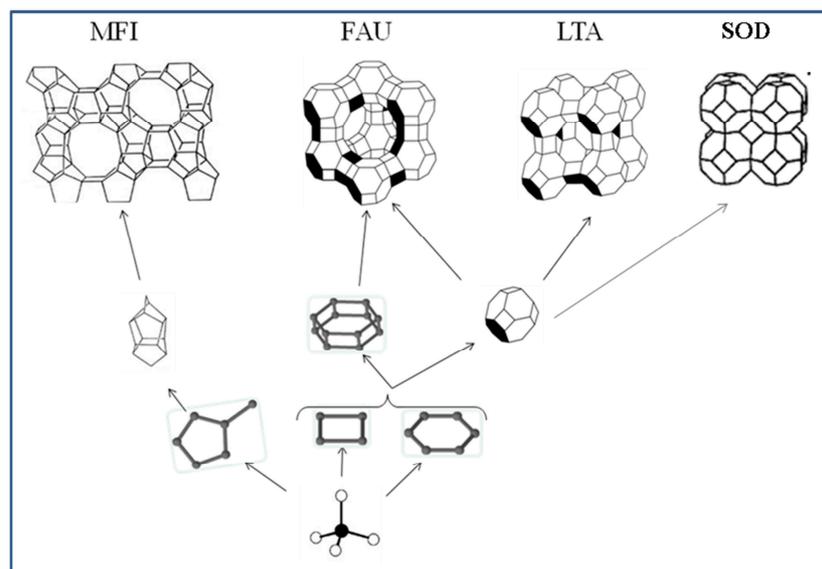


Figura 2. Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 . MFI= ZSM-5; FAU= Y; LTA= A; SOD= Sodalita.

Para a maioria das aplicações ainda é comum classificar as zeólitas conforme o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intercrystalino. A abertura dos poros está relacionada com o número de tetraedros T ($T = Si$ ou Al) que a forma. A Tabela 1 apresenta a classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros²⁰.

Tipo de poro	Número de átomos de O presente na abertura	Diâmetro do Poro (Å)	Exemplos de Zeólitas
Extragrande	>12	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

A Tabela 2 resume algumas características gerais das zeólitas. Estas características dependem essencialmente da estrutura e da composição química dos sólidos.

Tabela 2. Características gerais das zeólitas²⁰.

Características	Dimensões
Diâmetro de Poro	2 a 14 Å
Diâmetro de Cavidade	6 a 14 Å
Superfície Interna	Centenas de m ² /g (Y: 1200m ² /g)
Capacidade de Troca Catiônica	0 a 650 meq/100g
Capacidade de Adsorção	<0,35 cm ³ /g
Estabilidade Térmica	de 200 a mais de 1000 °C

Atualmente, a classificação da zeólita está baseada apenas na topologia da estrutura, ignorando-se a razão Si/Al, os cátions e as moléculas de água presentes nos canais zeolíticos. A formação das mesmas pode ser mais facilmente visualizada através de unidades estruturais comuns ou “unidades secundárias de construção” (SBU), originadas pela união dos tetraedros. A combinação simples destas unidades finitas conduzirá a diferentes estruturas cristalinas das zeólitas. Esta classificação se encontra mais bem detalhada no *site* da Associação Internacional de Zeólitas (IZA)²¹.

Por outro lado, a estrutura zeolítica pode, em alguns casos, ser mais facilmente descrita através de unidades poliédricas. Um exemplo é a caixa sodalita que, quando unida de diferentes formas, origina várias estruturas, tais como a da zeólita Sodalita (SOD), zeólita A (LTA) e a Faujasita (FAU) apresentadas na Figura 2.

1.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese das zeólitas tem sido estudada por décadas, e todo o conhecimento gerado foi basicamente ancorado em métodos hidrotérmicos. Recentemente, alguns autores^{48,49} sintetizaram estruturas zeolíticas a partir de reações secas (isentas de solvente, água no caso das reações hidrotérmicas), mas pouco se conhece ainda sobre essa abordagem. Assim, o conhecimento adquirido em estudos de síntese hidrotérmica são de extrema importância para podermos direcionar e desenvolver esta nova metodologia.

Em um típico processo hidrotérmico, os reagentes são: uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante como OH^- , e, para zeólitas com alta razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estrutura. Os cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ ou K^+ , têm importante papel para a neutralização da carga da estrutura. A complexidade do processo de síntese, incluindo a presença de numerosas espécies solúveis na fase amorfa e reações de polimerização e despolimerização, torna a síntese suscetível aos efeitos físicos, tais como, a agitação, o envelhecimento e a ordem de adição dos reagentes²². Vários processos independentes ocorrem paralelamente, incluindo nucleação de várias estruturas, cristalização, bem como a dissolução de fases metaestáveis. É comum observar que a conversão do gel para cristais é muito rápida uma vez que o processo de cristalização é iniciado. Isto sugere que a nucleação é a etapa limitante e é coerente com estudos que reportam que a adição de cristais de semente diminui o tempo de indução²². Tezak²³ sugeriu, há várias décadas atrás, que ao invés de ver o processo de síntese como sendo apenas nucleação e cristalização, deve-se considerar, pelo menos, quatro subsistemas:

1. Simples formação e polimerização de aluminossilicatos;
2. agregação destes complexos para formar embriões;
3. nucleação com formação de agregados como partículas bem ordenadas e formação de micelas (partículas primárias);
4. e, finalmente, a agregação das partículas primárias por meio de agregação orientada.

Os processos físico-químicos que ocorrem durante a cristalização são muito complexos, e a velocidade de cristalização, os tipos de zeólitas formadas, e suas propriedades particulares (distribuição tamanho de poro, morfologia) dependem de um grande número de

parâmetros³⁵. Di Renzo²⁴ classificou estes parâmetros como condições de cristalização (temperatura, agitação, adição de semente) e como parâmetros de composição (alcalinidade, diluição, razão entre Si e outros elementos que formam tetraedros, concentração do direcionador de estrutura (*template*), concentração iônica e presença de impurezas na cristalização). Todos estes parâmetros mencionados podem influenciar na taxa de nucleação e na taxa de crescimento cristalino, ou seja, no mecanismo de formação das zeólitas.

1.3.1 Mecanismos de Formação de Zeólitas

O mecanismo de formação das zeólitas é muito complexo, não estando completamente desvendado. Cada uma das etapas de formação envolve um grande número de espécies reativas com solubilidades diferentes, que participam de diversas reações de polimerização, despolimerização e nucleação. A química dos reagentes da mistura reacional precursora (gel/suspensão) usada para a síntese de zeólitas, tais como: o tipo de fontes iniciais, proporções molares, solventes, compostos orgânicos, aditivos e a presença de sementes são de importância significativa.^{25, 26}

A Figura 3 ilustra uma representação genérica das etapas deste mecanismo de cristalização das zeólitas, adaptada de Cundy²⁷: inicialmente ocorrem mudanças na fase amorfa implicando em um aumento na ordenação estrutural, $a \rightarrow b$ (mas sem a formação do produto cristalino), seguido da nucleação e do crescimento cristalino.

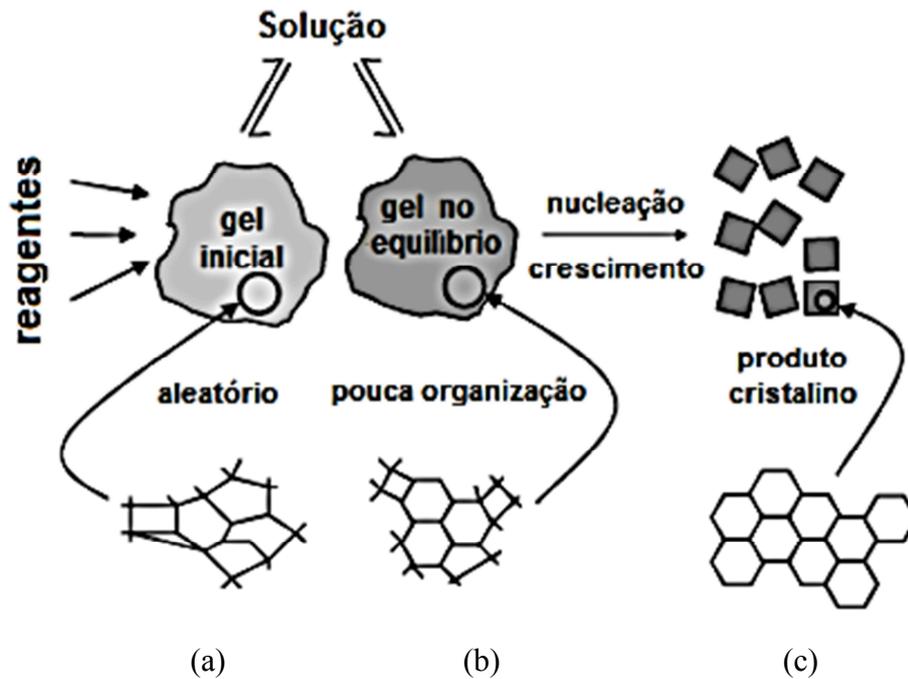


Figura 3. Evolução da ordem de mistura reacional: (a) fase amorfa primária, (b) fase amorfa secundária, mais organizada e (c) produto cristalino. Reproduzida da Ref. 27.

Para melhor entendimento, a Figura 4 apresenta, de forma mais detalhada, o mecanismo de formação das *fases amorfas primária e secundária*. A *fase amorfa primária* é formada no momento em que os reagentes são misturados, devido à mudança do ambiente químico, principalmente pelo aumento do pH, quando ocorrem reações de hidrólise e condensação dos reagentes, formando vários produtos, tais como aluminossilicatos amorfos, sílica e alumina (precipitadas) e reagentes não consumidos. Os processos de formação da fase amorfa primária não ocorrem em equilíbrio, sendo o ambiente químico alterado rapidamente. A partir de um certo tempo e com o aumento da temperatura, tem-se a formação da *fase amorfa secundária* a qual pode ser considerada um estado pseudo-estacionário. Nesta fase, as regiões com ordenação estrutural atingem dimensões críticas, de modo que uma estrutura periódica é capaz de se propagar, ou seja, o crescimento de cristais pode ser iniciado. Desse modo, o processo de cristalização torna-se energeticamente favorável, podendo dissolver-se em espécies simples e passar para fase líquida. Essa propagação é denominada *nucleação*. Uma vez formado o núcleo, ou seja, uma espécie com ordem suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos podem ser observados.²⁷

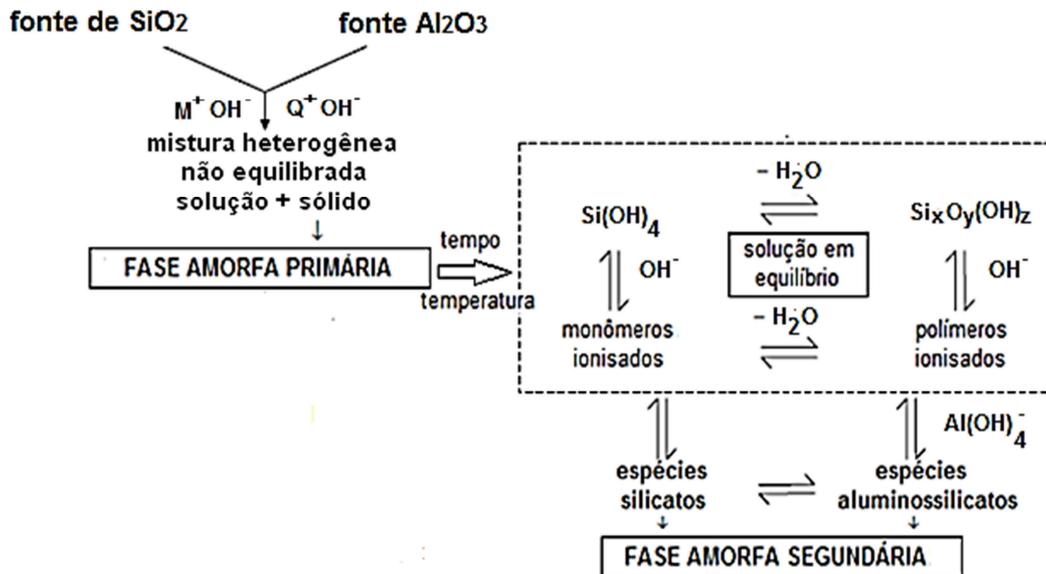


Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de indução, formação das fases amorfas primária e secundária. Reproduzido da Ref. 27.

A nucleação pode ser entendida e classificada como primária e secundária.²⁸

1. A nucleação primária ocorre na ausência da fase cristalina desejada e pode ser subdividida em homogênea e heterogênea.
 - (i) Homogênea: depende apenas das características da solução;
 - (ii) Heterogênea: baseia-se na presença de uma superfície estranha para facilitar o mecanismo de nucleação, atuando na redução da barreira de energia necessária para a formação da fase cristalina.
2. Na nucleação secundária é necessário que a fase cristalina desejada esteja presente para induzir o processo de nucleação. Dá-se através da adição de sementes.

Os cátions inorgânicos e orgânicos têm um papel importante no mecanismo de cristalização das zeólitas, sendo responsáveis pela organização da estrutura. Por isso, estes são denominados de direcionadores de estrutura. Em solução, os cátions estão cercados por moléculas de água, mas devido às inúmeras espécies aniônicas no meio reacional que começaram a ser formadas já na fase primária, a esfera de hidratação dos cátions será substituída por estas espécies de silicato e aluminossilicato, como representado na Figura 5.

Os primeiros graus de ordenamento ocorrem em torno dos cátions, formando “ilhas de organização” na fase amorfa secundária. O processo de formação das “ilhas de organização” é dinâmico, podendo haver uma propagação desta organização ou a sua dissolução. No entanto, há uma tendência de aumentar a organização estrutural da fase amorfa. Certas “ilhas de organização” alcançam um grau de ordenamento similar àquele do material zeolítico, formando núcleos, que eventualmente irão crescer, dando origem ao cristal zeolítico.²⁷

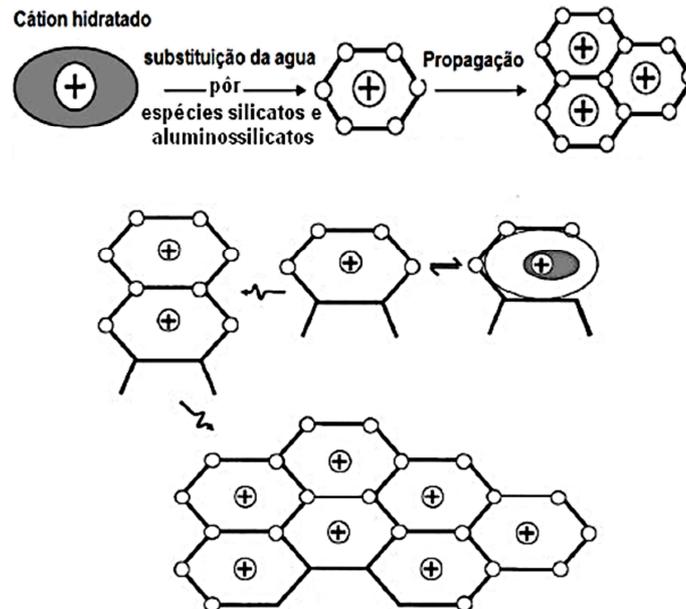


Figura 5. Representação da função dos cátions na etapa de nucleação. Reproduzido da Ref. 27.

O crescimento dos cristais das zeólitas, em solução, ocorre através da transferência de material da fase líquida, na qual o soluto tem mobilidade nas três dimensões, para a superfície da estrutura cristalina que está sendo formada. Assim, as espécies individuais difundem para a superfície do cristal incorporando-se na estrutura cristalina e, em seguida, há o aumento das dimensões do cristal, ocorrendo o crescimento das faces do cristal. É possível que, tanto a cinética de difusão de soluto quanto a cinética de superfície, determinem a taxa de crescimento do cristal zeolítico.²⁸ A Figura 6 apresenta as etapas de nucleação e crescimento de uma zeólita Y após tratamento hidrotérmico em diferentes tempos de reação. Inicialmente é observado somente material amorfo (a), indicando que estes materiais são núcleos que, posteriormente, irão cristalizar e crescer. Em (b), já é possível observar um grau de organização, indicando que os núcleos se transformaram em cristais, que posteriormente irão crescer como mostrado em (c) e (d).²⁷

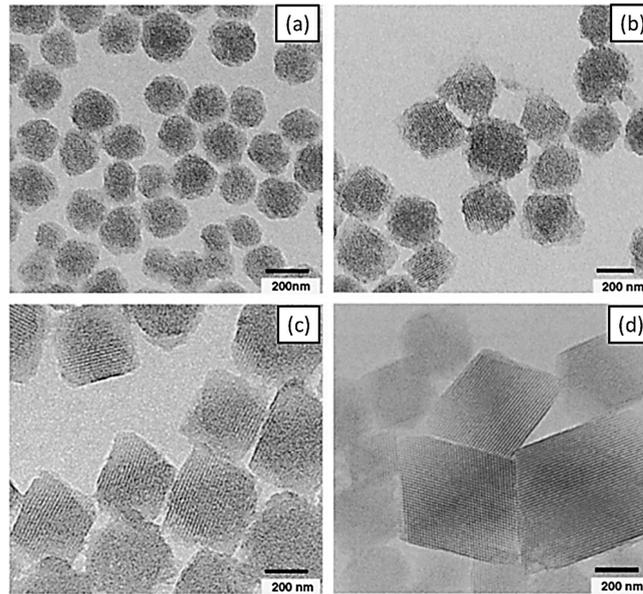


Figura 6. Etapas de nucleação e crescimento da zeólita Y observadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, (a) 0 h, (b) 28 h, (c) 48 h e (d) 75 h.²⁷

1.3.2 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.

1.3.2.1 Tempo e temperatura de cristalização

Dependendo da zeólita que se deseja sintetizar e das condições operacionais aplicadas, (em particular a temperatura de síntese), o tempo de cristalização pode variar de algumas horas (zeólita do tipo A) a até várias semanas (zeólita beta). Normalmente, um método de síntese pode ser modificado para produzir zeólitas em um período de tempo menor. Algumas medidas cinéticas da taxa de crescimento realizadas para a zeólita A²⁹, Analcima³⁰, Sodalita³¹ e ZSM-5³² têm mostrado que a velocidade de crescimento cristalino aumenta com o aumento da temperatura de cristalização, demonstrando assim que, na grande maioria dos casos, tempo e temperatura estão diretamente relacionados. O tempo também é importante em sistemas onde uma fase é metaestável em relação à outra. De acordo com a regra de *Ostwald*, muitas substâncias podem existir sob várias formas polimórficas, mas tendem a cristalizar-se para outras estruturas mais estáveis (de menor energia) por transformações sucessivas²².

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 trabalhar com temperaturas acima de 100 °C, o sistema usado é fechado como, por exemplo, em autoclaves.

1.3.2.2 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, enquanto que sob agitação do mesmo gel, outros produtos poderão ser formados, como é o caso da zeólita A.²⁰

1.3.2.3 Adição de semente

A adição de uma pequena quantidade de semente (cristais da zeólita) no sistema de síntese é realizada quando se quer direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita. Quando, a partir das condições operacionais e composição do gel, for possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas philipsita e faujasita (zeólita Y), é comum usar semente para favorecer a cristalização preferencial de uma delas³³.

1.3.2.4 Alcalinidade do sistema de cristalização

A alcalinidade do sistema de partida é um dos parâmetros mais importantes para o controle da cristalização da zeólita. O pH varia usualmente de 8 a 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 aluminosilicatos 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 cristalizada²⁰.

1.3.2.5 Diluição do sistema de cristalização

Seguindo um princípio geral no qual a taxa de crescimento cristalino é proporcional à concentração dos reagentes, então não é inesperado que a diluição 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 cristalino³⁴. 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 (Al e Si) 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.³⁵

1.3.2.6 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 de 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.

Porém, nem todas as zeólitas são tão sensíveis à composição da mistura reacional. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 geralmente cristaliza na presença de TPA (tetrapropilamônio) em sistema com razão entre 20 e infinito. Porém, em relações abaixo de 20, com ou sem a presença orgânica de TPA, a fase mordenita começa a aparecer.³⁵

1.3.2.7 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.³⁵

1.3.3 Fontes de Silício e Alumínio Comumente Usadas na Síntese das Zeólitas

As matérias-primas normalmente utilizadas como fonte de Si e Al para essas sínteses são metassilicato ou silicato de sódio e aluminato de sódio. Existe uma grande variedade de fontes que podem ser usadas como reagentes nas sínteses hidrotérmicas das zeólitas. Na Tabela 3, são mostradas algumas das fontes de silício, alumínio e cátions mais comumente usados como matéria-prima para a síntese das zeólitas.

Tabela 3. Fontes de silício, alumínio e cátions usados como matéria-prima para a síntese de zeólitas.³⁵

Elemento	Fontes
Fontes de silício	Silicatos e silicatos hidratados Vidros solúveis Géis de sílica Vidros sintéticos e de sílica Minerais, incluindo argilominerais, feldspatos [†] e outras zeólitas Sedimentos contendo misturas de minerais
Fontes de alumínio	Aluminatos de metais alcalinos Óxidos alcalinos de alumínio Sais de alumínio Vidros Sedimentos, Minerais, especialmente argilominerais, feldspatos e outras zeólitas
Fontes de cátions	Hidróxidos de metais alcalinos Hidróxidos e óxidos de metais alcalinos-terrosos Sais (fluorídricos, clorídricos, fosfatos, sulfatos e outros) Bases orgânicas e hidróxidos de amônio, especialmente bases quaternárias

[†] O feldspato pertence ao grupo de silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário.

1.4 SÍNTESE ZEÓLITAS EM REAÇÃO SECA

Existe um campo a ser explorado no tocante à síntese de zeólitas, com base na nova metodologia de síntese em reação seca (isenta de solvente), e que pode ser muito atrativa para a produção de zeólitas híbridas. A ausência de água favorece a compatibilidade de organosilanos e evita reações colaterais.

O interesse por reações secas é explorado em diferentes áreas da química e, em muitos casos, as reações do estado sólido ocorrem de forma mais eficiente e mais seletiva do que em solução, proporcionando várias vantagens, tais como: redução de resíduos, baixo custo e simplicidade no processo e manipulação. Na química orgânica, por exemplo, tem-se conhecimento desde os anos 1980 que reações orgânicas podem ocorrer com elevada eficiência através de mistura de reagentes em pó na ausência de solventes.^{36, 37, 38} A síntese em reação seca também tem sido aplicada na preparação de cerâmica, hidretos e nitretos, que muitas vezes requerem elevadas temperaturas para assegurar que o processo tenha energia suficiente para a realização das ligações e a formação de fases cristalinas, ilustrando algumas situações vantajosas da ausência de solvente.

No entanto, síntese em reação seca para materiais nano- e microporosos ainda é pouco estudada.^{39, 40, 41, 42, 43} Só na década de 90, Xu e colaboradores⁴⁴ relataram o primeiro exemplo da síntese de zeólitas por conversão de gel seco (CGS) e transporte da fase vapor (TFV), no qual um gel de aluminosilicato de sódio, úmido ou seco, foi acondicionado na parte superior de uma autoclave, e submetido a um refluxo de uma mistura de vapor de água e amina, a elevada temperatura e pressão. Mais tarde, Rao e Matsutaka⁴⁵ desenvolveram um método similar para preparar zeólitas, que denominaram de conversão assistida por vapor (CAV). Schüth e colaboradores^{46,47} também relataram sínteses de zeólita a partir de materiais secos. Para todas estas composições acima mencionadas, o gel de síntese apresentava-se na forma de pó, embora tivessem entre 20-44 % de água em peso. No entanto, em todos estes casos era necessário o uso de solventes (por exemplo, água e álcoois) para preparar géis homogêneos, que posteriormente eram evaporados, indicando que esses métodos de síntese não são verdadeiramente isentos de solvente.

Mediante esses relatos, o sucesso das conversões do gel seco em zeólita é um indicativo que solvente e pressão não são necessários durante a cristalização. Baseado nestes resultados, pesquisadores^{48,49,50} propuseram uma rota simples e genérica para sintetizar

zeólitas (ZSM-5, Beta) a partir da mistura, moagem e aquecimento das matérias-primas em estado sólido em ausência de solvente. Este método é bastante diferente daqueles acima mencionados (CGS, TFV e CAV), onde os solventes são usados para preparar o gel de síntese.

O primeiro relato de síntese zeólita bem sucedida em uma rota totalmente isenta de solvente foi em 2012.⁴⁸ Para essa síntese, $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (SiO_2 , 20% em peso), sílica Aerosil®, NH_4Cl e TPABr (brometo de tetrapropil amônio) foram sucessivamente adicionados num almofariz e misturados por trituração durante 10-20 min. Após a mistura, o pó resultante foi transferido para uma autoclave e selado para cristalização a 180°C . Os autores caracterizaram o material obtido por XRD, Raman, e técnicas de RMN de ^{29}Si . Alguns destes dados são apresentados na Figura 7. Os autores relatam que o pó obtido ao final da moagem apresentava padrões de XRD referentes à cristalinidade das matérias-primas adicionadas ao meio, após tratamento térmico a $180^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Este picos desaparecem ao mesmo tempo; o sinal de $Q^{4\ddagger}$ é observado no espectro de RMN de ^{29}Si , sugerindo a condensação de espécies de sílica. Após 10 h de reação, foi observado no XRD, o aparecimento de picos característicos atribuídos a uma estrutura MFI (ZSM-5), concordando com o observado no espectro de Raman: uma banda em 374 cm^{-1} atribuída ao anel de cinco membros (-Si-O-Si-) da estrutura MFI, indicando que uma pequena quantidade de cristais de ZSM-5 foi formada. Após 18h de cristalização, a zeólita ZSM-5 foi completamente cristalizada. As fotografias tiradas em vários momentos da reação confirmam que a mesma ocorreu em estado sólido. A redução no volume da amostra no decorrer da reação foi devido à condensação de espécies de sílica. A zeólita ZSM-5 obtida tem parâmetros texturais (área superficial e volume de poros) semelhantes à zeólita ZSM-5 obtida a partir de síntese hidrotérmica convencional. Estes resultados demonstram a síntese bem sucedida da zeólita ZSM-5, sem adição de solvente água.

[‡] Q^4 : Espécies de Sílica do tipo $[\text{Si}(\text{SiO})_4]$.⁵⁴

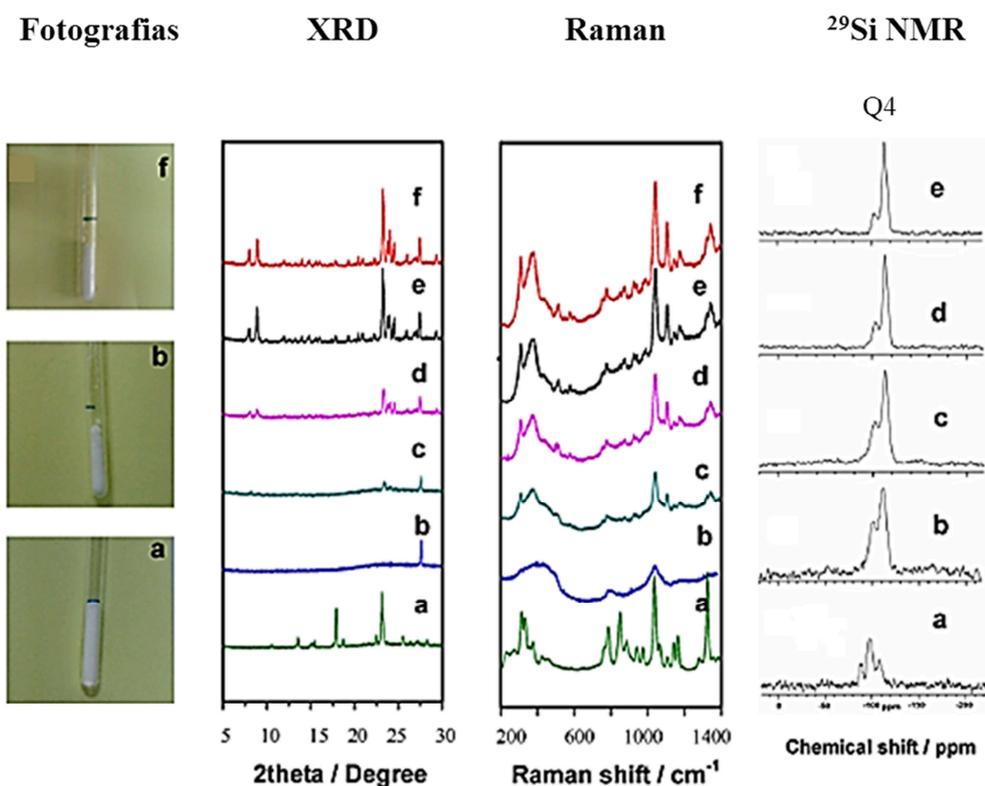


Figura 7. Estudo de síntese da zeólita ZSM-5 via reação seca. (a) 0, (b) 2, (c) 10, (d) 12, (e) 18, e (f) 24 h. Reproduzido da Ref. 48.

Após o trabalho de Ren *et al*⁴⁸, diversos outros estudos foram realizados. A Tabela 4 resume as principais publicações disponíveis na literatura e os tipos de zeólitas produzidas por reação seca.

Tabela 4. Tipos de zeólitas obtidas pela rota de síntese em reação seca.

Tipo de estrutura	Ano	Ref.
ZSM-5	2012	48
Beta/ZSM-5	2014	50
SAPO-5	2015	51
FAU, LTA, FAU/LTA e SOD	2015	52
Beta-Ti	2015	53
ZSM-5	2015	54
Sodalita	2016	55
Sodalita	2016	56

A possibilidade de obter estruturas zeolíticas em reação seca traz inúmeras vantagens quanto comparamos com a síntese hidrotérmica, tais como:

- Elevado rendimento de síntese;
- melhor utilização das autoclaves, com a redução do volume do solvente;
- redução significativa de poluentes (resíduos);
- redução no consumo de energia e procedimentos de sínteses simplificados;
- redução significativa das pressões geradas na reação, possibilitando o uso de reatores menos complexos e robustos.

1.5 APLICAÇÕES COMUNS PARA AS ZEÓLITAS

As aplicações das zeólitas estão embasadas em suas propriedades específicas, sendo as principais.^{57,58,59}

- Estrutura microporosa, formando um sistema de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, compatíveis com a maioria dos reagentes utilizados na indústria;
- capacidade de troca iônica, devido à mobilidade dos cátions de compensação;
- alta estabilidade térmica;
- elevada área específica;
- alta capacidade de adsorção, variando desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- disponibilidade de criação de sítios catalíticos, com propriedades ácidas ou básicas, cuja força e concentração podem ser variáveis de acordo com a aplicação;
- uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade de reagentes, de produtos ou de estado de transição.

A estrutura das zeólitas apresenta características especiais, como rede tridimensional aberta, geralmente ordenada em canais de tamanho de ordem molecular. Além disso, sua estrutura pode apresentar um excesso de cargas negativas, como consequência da substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} .⁶⁰ De acordo com Pace et al.⁶¹, na indústria, as zeólitas podem ser aplicadas em diversos processos, tais como:

- Adsorventes – A capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros (daí o nome de peneiras moleculares), o que lhes permite que sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação.
- Trocadores Iônicos – Aluminosilicatos muito ricos em alumínio, tais como as zeólitas A e X, são utilizadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais e para a purificação de água potável. Por esta capacidade de troca iônica, nos últimos tempos, se utilizam certas zeólitas como suportes de fertilizantes, drogas medicinais e rejeitos radioativos.
- Catalisadores ou Suporte para Catalisadores – Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. A substituição de catalisadores convencionais por zeólitas em determinados processos se deve às melhoras na atividade e seletividade. Estas melhoras estão relacionadas a uma maior acidez e/ou estrutura cristalina que, pelo tamanho de seus poros e cavidades, exercem uma seletividade de forma tanto aos reagentes, aos produtos, como aos estados de transição.

No entanto, pouco tem se falado sobre o uso de zeólitas como carga em bases poliméricas, principalmente em borrachas.

1.5.1 Cargas de Reforço em Borrachas

A adição de cargas em formulações de borracha tinha inicialmente a função de reduzir custos, sendo que seu efeito de reforço nas propriedades de tração, abrasão e rasgamento, foi somente observado posteriormente^{62,63}. O reforço pode ser entendido como o aumento na rigidez dos compostos e melhorias em diversas propriedades (tensão de ruptura, resistência à abrasão e resistência ao rasgamento) após a cura.

Se existe o efeito do reforço, subentende-se que devem existir fortes ligações entre as cadeias poliméricas e as partículas das cargas de reforço. Assim, o comportamento do elastômero é influenciado pelas cargas em meio à cadeia polimérica.⁶⁴ A contribuição positiva ou negativa da interação polímero-carga dependerá de diferentes variáveis, sendo que a carga pode interferir nesta interação em função do seu tamanho, quantidade e forma da partícula,

atividade superficial (capacidade de interagir com o polímero) e quantidade de interações polímero-carga.⁶³ De forma geral, um alto potencial de interação polímero-carga é reflexo da boa dispersão da carga e assim, a formação de uma maior interface polímero-carga.^{63,65}

Em seus estudos, Payne⁶⁶ mostra que também ocorre interação entre a superfície das próprias cargas, formando uma rede de carga que influenciará no módulo de rigidez do material resultante. Já Leblanc⁶⁷ mostrou que a interação carga-carga é inversamente proporcional à dispersão da mesma no polímero. Assim, quanto maior a interação interagido, menores serão as interações desejáveis carga-polímero.

1.5.2 Zeólita Como Carga em Polímeros

O uso de zeólitas como carga em polímero pode ser uma alternativa interessante, visto que as zeólitas podem atuar como carga de reforço, melhorando, tanto as propriedades físicas do produto, como suas propriedades específicas (microporosidade, elevada área específica interna e capacidade de adsorção) quanto as propriedades químicas, melhorando a resistência à imersão em hidrocarbonetos, por exemplo.⁶⁸

Apesar de pouco investigada, alguns estudos têm relatado algumas vantagens potenciais em usar zeólitas como carga em borrachas. Uma destas aplicações está em explorar as propriedades adsorventes das zeólitas. Nesse contexto, Carcich⁶⁹ mostrou as potencialidades do uso das zeólitas em borrachas e plásticos, defendendo sua aplicação como adsorvente de umidade e odores como o da amônia. A composição da borracha contendo zeólita adsorve a umidade e o odor e podem ser usados em uma ampla variedade de produtos, incluindo, como exemplos, palmilhas, materiais de vedação, *mouse pad*, etc. Após saturação, este produtos podem ser facilmente regenerados por aquecimento em temperatura que varia entre 50 e 150 °C.

Schmiegel⁷⁰ usou as zeólitas A e Y como adsorvente de gases gerados pelo processo de cura de artefatos de borracha, assim evitando o aparecimento de bolhas internas e melhorando a qualidade do produto final. Ainda explorando as propriedades de adsorção, a zeólita também apresenta resultados promissores como agente *anti-blooming*^{§(71)}.⁷² Zeólitas

§ *Blooming*, também chamado de eflorescência, efeito causado pela migração de sólidos para a superfície.⁷¹

podem também atuar como agente antimicrobiano em compostos de borracha. Tal propriedade pode ser conferida através do uso de uma zeólita dopada com prata, por exemplo.^{73,74}

A zeólita natural clinoptilolita usada pura,⁷⁵ quando incorporada na borracha natural, apresentou leve incremento nas propriedades reológicas e físico-mecânicas, quanto comparada ao composto com negro de fumo. A silanização da clinoptilolita com 3-(aminopropil)triétoxissilano⁷⁶ melhorou ainda mais suas propriedades reológicas e físico-mecânicas.

Wang e colaboradores⁷⁷ adicionaram a zeólita 4A na borracha natural e relataram o aumento da densidade de ligações cruzadas, refletindo em melhorias nas propriedades do material (aumento de 27 % no alongamento e 26 % na abrasão). Também evidenciaram que a adição de 0,3 phr^{**} da zeólita 4A aumenta o índice de oxigênio limitante (LOI)^{††(78)}, e consequentemente a estabilidade térmica, melhorando assim as propriedades antichama do produto vulcanizado. Yuan e colaboradores⁷⁹ mostraram o mesmo efeito. Posteriormente, Ugal e Hadi⁸⁰ avaliaram as propriedades antichama das variáveis da zeólita A (3, 4 e 5) em borracha policloropreno (CR). Os dados reforçaram o resultado acima descrito, onde todas as variantes da zeólita A apresentaram propriedades antichama, com maior destaque para a 5A. Estes resultados levam a concluir a cerca de sua potencialidade em substituir os compostos halogenados usados como antichama na formulação dos compostos de borracha.⁸¹

Borrachas nitrílicas e natural, produzidas com a adição de zeólita, também apresentaram resultados promissores ao incrementar a resistência ao inchamento na presença de diesel e biodiesel.⁸²

A zeólita ativada termicamente pode ser um ativador para a vulcanização de diversos tipos de borracha, acelerando assim o processo de cura com ganhos de produtividade.⁸³ Por exemplo, a clinoptilolita, quando ativada em forno a 600°C, melhora a resistência da borracha nitrílica em baixas temperaturas, além de melhorar sua resistência ao óleo. Estas melhorias são atribuídas a interações físicas e químicas que a presença da zeólita induziu ao aumento da densidade de ligações cruzadas durante a vulcanização, e aumentou a interação dos aditivos

^{**} Em inglês, phr = Per Hundred Rubber.

^{††} LOI, é um índice que representa a facilidade com que os materiais poliméricos sofrem ignição.⁷⁸

com os plastificantes.⁸⁴ Por outro lado, Dilhan e colaboradores⁸⁵ prepararam material resultante da mescla de uma borracha natural com zeólita e sílica precipitada amorfa, e não observaram melhoria significativa nas propriedades físicas como tensão, alongamento, entre outros.

Outro campo de aplicação em crescimento é o uso de membranas poliméricas mistas, onde as zeólitas são incorporadas para melhorar a eficiência e seletividade na purificação de oxigênio e nitrogênio, recuperação de hidrogênio, separação de gás natural e até a remoção de compostos orgânicos voláteis de efluentes.^{86,87,88,89} Por exemplo, a zeólita ZSM-5, quando incorporada a uma matriz de silicone, tem permeabilidade seletiva à mistura água-etano.^{90,91}

Em qualquer que seja a aplicação, a eficácia da incorporação das zeólitas em matrizes poliméricas implica em uma boa interação interfacial. No entanto, muitas vezes existem vazios interfaciais entre a zeólita e matriz polimérica, conforme ilustra a Figura 8. Estes vazios (defeitos) podem ser a causa da fraca adesão da partícula da zeólita à matriz polimérica.^{92,93,94}

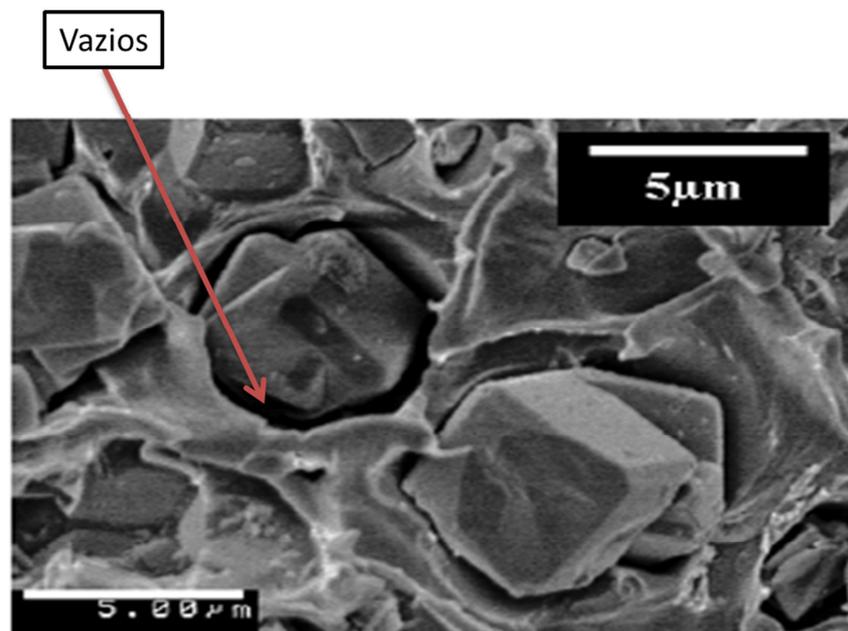


Figura 8. Interação interfacial entre uma matriz polimérica e uma partícula de zeólita. Adaptada da ref. 86.

Embora haja na literatura pesquisas buscando aumentar a adesão entre os materiais poliméricos-zeólita, utilizando surfactantes, organosilanos, agentes de acoplamento, entre outros, a incorporação de materiais inorgânicos em matriz polimérica continua sendo um

desafio que demanda estudos mais abrangentes e aprofundados.^{95,96} A introdução de componentes orgânicos nas zeólitas, gerando materiais de natureza híbrida, pode conferir propriedades que intensifiquem ou facilitem sua compatibilização com as matrizes poliméricas.

1.6 ZEÓLITAS HÍBRIDAS

O termo zeólitas híbridas é um tanto amplo. Em uma busca na literatura sobre os termos "Zeólitas Híbridas" é possível encontrar uma grande variação de combinações, que envolvem diferentes estruturas, tais como: (i) incorporação de grupos orgânicos (-CH₂-) na estrutura da zeólita; (ii) pilarização de precursores de zeólita pré-formada em camadas; (iii) síntese de metalosilicatos microporosos cristalinos;⁹⁷ (iv) materiais mesclados com micro/mesoporosidade⁹⁸; (v) zeólita/nanotubo de carbono⁹⁹; (vi) sistema como UV/H₂O₂/TiO₂/Zeólita¹⁰⁰; (vii) zeólitas contendo heteroátomos em sua estrutura¹⁰¹ (viii) ou ainda funcionalização superficial com grupos orgânicos como surfactantes¹⁰² e organosilanos¹¹¹. Referindo-se a materiais híbridos orgânico-inorgânico, Sanchez e Ribot¹⁰³, propuseram uma definição e os classificaram em duas grandes classes:

- Classe I: quando a fase orgânica é simplesmente incorporada na matriz inorgânica com interações fracas (van der Waals ou ligações de hidrogênio) entre os dois componentes;
- Classe II: quando as fases orgânica e inorgânica interagem fortemente por ligações covalentes e encontram-se intimamente conectadas em nível molecular.

Dentro deste universo de possibilidades para modificar a estrutura das zeólitas, agregando-lhes funcionalidades extras, as duas principais propriedades a serem afetadas são: a hidrofobicidade do material e a sua acidez. Assim, dependendo da modificação realizada, pode ou não, ocorrer uma interferência nas propriedades originais da zeólita, seja pela substituição de átomo de Si/Al por -CH₂- ou átomos metálicos, ou pela alteração das propriedades superficiais do material. Diante destas variáveis, Gounder¹⁰⁴ elaborou um quadro classificando as zeólitas modificadas, quanto as suas propriedades de hidrofobicidade, e discutiu, em seu manuscrito, como o tipo de funcionalização pode modificar a acidez de

Brønsted e Lewis do material em estudo. Esta classificação foi elaborada considerando a hidrofobicidade superficial e interna. Disso resultam quatro grupos, conforme ilustrado na Figura 9.

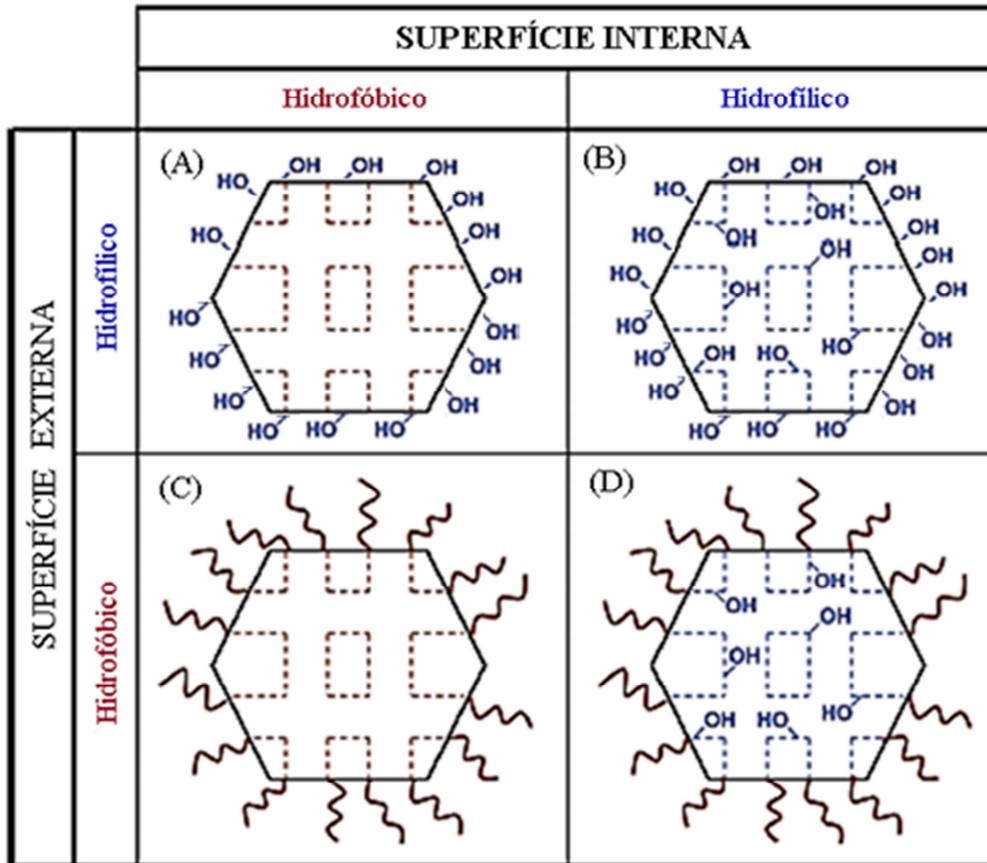


Figura 9. Representação esquemática de cristais de zeólita com domínios hidrofóbicos ou hidrofílicos (-OH), localizados na superfície externa dos cristais (linhas sólidas) ou interna dos poros (linhas tracejadas). Reproduzida da Ref. 104.

O interesse pelos materiais híbridos surge da possibilidade de combinar as vantagens de ambos os componentes, orgânicos e inorgânicos, obtendo materiais com a estabilidade estrutural, mecânica e térmica da fase inorgânica associada à flexibilidade e facilidade de funcionalização dos grupos orgânicos. Algumas propriedades de superfície, como a hidrofobicidade e capacidade de formar ligações com o substrato, podem ser controladas pela funcionalização dos grupos OH de superfície dos materiais inorgânicos com as estruturas orgânicas desejadas, abrindo assim as portas para uma infinidade de aplicações incluindo catálise¹⁰⁵, proteção ambiental¹⁰⁶, fármacos¹⁰⁷, sensores¹⁰⁸, óptica¹⁰⁹, medicina¹⁰⁹, entre outros.

No que tange a zeólitas híbridas modificadas com organosilanos, o processo utilizado na modificação é conhecido como *grafting* (enxerto), ou seja, a modificação é realizada em uma etapa adicional a sua síntese por reação química entre grupos funcionais reativos. A Tabela 5 apresenta exemplos de zeólitas híbridas funcionalizadas com organosilanos obtidas pelo método *grafting*, exemplificando algumas áreas de aplicação.

Tabela 5. Exemplos de zeólitas modificadas, método de produção e finalidade.

Tipo	Modificador	Aplicação	Ref.
Zeólita Y	Octadecil triclorosilano	Aumento da estabilidade em meios aquosos	110
ZSM-5	Dimetil dimetoxisilano, Propil trimetoxisilano, Dimetoxi difenilsilano, Hexadecil trimetoxisilano	Desidratação de álcool	111
ZSM-5	Trietoxi fluorosilano	Recuperação de etanol	112
Zeólita Y	Propil trimetoxisilano	Proteção contra corrosão do Alumínio	113
SAPO-34	Dimetil dimetoxisilano Propil trimetoxisilano Octil trietoxisilano	Proteção contra corrosão do Alumínio	114
ZSM – 5/MOP	Polímero orgânico microporoso	Adsorção de amônia	115
Zeólita X	(Propil)-, (Octil)- e (Octadecil)- trimetoxisilano	Descontaminação em derramamento de óleo	116

Os exemplos citados na Tabela 5 representam o principal método (*grafting*) e tipos de organosilanos comumente utilizados para a funcionalização das zeólitas. Cabe ressaltar que nesses exemplos aqui citados, o uso de modificadores de natureza apolar (cadeia de hidrocarbonetos saturados) predomina. Este método ainda é muito utilizado principalmente por não existir uma alternativa eficiente e econômica que o substitua. Uma alternativa pode ser a síntese direta. Moliner¹¹⁷ publicou uma revisão sobre síntese direta de zeólitas modificadas, onde ressalta a importância em desenvolver métodos que permitam obter tais materiais em uma única etapa, evitando custos elevados e geração de poluentes.

Após uma ampla revisão bibliográfica, até o momento, ao nosso conhecimento, nenhum estudo de síntese direta de zeólita híbrida funcionalizada com organosilano foi

realizado pelo método de síntese em reação seca. Com base nisso, surgiu-nos alguns questionamentos: (i) seria viável obter zeólitas híbridas através desse método de síntese direta?; (ii) a natureza e o volume dos organosilanos afetaria as características texturais, estruturais e morfológicas das zeólitas híbridas resultantes?; (iii) qual seria a eficiência delas no uso com carga em elastômeros fluorados?

Dessa forma, a hipótese da presente tese é que o método de síntese direta de zeólitas é capaz de produzir, em presença de organosilanos e ausência de solventes, zeólitas híbridas em uma única etapa.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral: Investigar as potencialidades e limitações no desenvolvimento de zeólitas híbridas produzidas em uma única etapa pelo método de síntese direta em reação seca (isenta de solvente), para aplicação como carga polimérica.

Objetivos Específicos:

- Avaliar o efeito da natureza do organosilano nas propriedades texturais, estruturais e morfológicas das zeólitas híbridas geradas;
- Comparar o efeito da rota (reação seca *versus* hidrotérmica) na produção das zeólitas híbridas;
- Avaliar capacidade de aditivação em polímero fluorado dos híbridos gerados.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

A Tabela 6 contém a lista de reagentes e solventes utilizados na presente Tese.

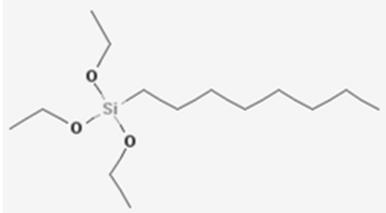
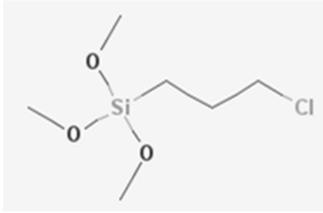
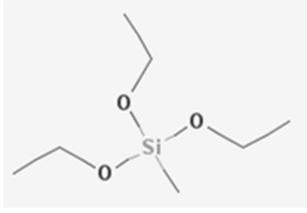
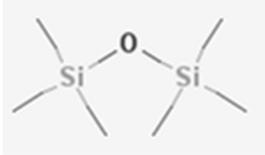
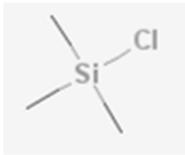
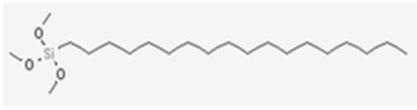
Tabela 6. Reagentes e solventes utilizados.

Produto	Sigla	Procedência	Grau de Pureza
Hidróxido de Sódio	--	Quimex	≥ 97 %
Sílica Precipitada	--	Diatom	-
Aluminato de Sódio	--	Aldrich	≥ 99 %
Etanol	--		P.A.
Água Purificada	--	--	Destilada e deionizada em sistema Millipore 60
Octiltriatoxisilano	C8	Dow Corning	≥ 98 %
3-Cloropropiltrimetoxisilano	CPTMS	Wacker	95 %
Trietoximetilsilano	TEMS	Aldrich	99 %
Hexametildissiloxano	HMDS	Acros organics	≥ 98 %
Clorotrimetilsilano	CTMS	Aldrich	99 %
Octadeciltrimetoxisilano	C18M	Acros organics	≥ 95 %
Fluorelastomero – Viton [®] B435C	FKM	Dupont [®]	--
Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂		98 %
MgO	MgO	Bel	98 %
Cera de carnaúba	--	Fenix	95 %
Negro de Fumo	NF990	Cabor	95 %
Tolueno	--	Nuclear	P.A. ≥ 98,5 %
Iso-octano	--	Vetec	P.A. ≥ 99,5 %
Di-isobutileno	--	Sigma-Aldrich	≥ 90 %
Metanol	--	Nuclar	≥ 99,8 %
Ácido Fórmico	--	Vetec	P.A. ≥ 85 %

Na Tabela 7 é apresentado o detalhamento dos organosilanos usando nas reações de

síntese das zeólitas híbridas, onde é possível observar o nome comercial, o código gerado para uso neste trabalho, as metodologias estudadas com cada organosilano, assim como a respectivas estruturas moleculares.

Tabela 7. Detalhamento dos organosilanos usados nas reações de síntese das zeólitas híbridas.

Código	Nomeclatura	Metodologia	Estrutura
C8	Octiltrietoxissilano	RS e RU	
CPTMS	3-Cloropropiltrimetoxissilano	RS	
TEMS	Trietoximetilsilano	RS e RU	
HMDS	Hexametildissiloxano	RS	
CTMS	Clorotrimetilsilano	RS	
C18M	Octadeciltrimetoxissilano	RS	

RS: Reação Seca; RU: Reação Úmida.

Os organosilanos, acima apresentados, foram selecionados principalmente em função dos tamanho do grupo diretamente ligado ao Si. E assim identificar como sua interação com o meio reacional pode interferir na obtenção da zeólita híbrida, com propriedades hidrofóbicas.

3.2 METODOLOGIA EMPREGADA NA SÍNTESE DAS ZEÓLITAS HÍBRIDAS E NA ELABORAÇÃO DOS COMPÓSTOS ELASTOMÉRICOS

A síntese das zeólitas híbridas foi desenvolvida a partir de duas metodologias distintas: (i) a primeira é baseada em uma nova metodologia, sem o uso de solventes, denominada REAÇÃO SECA (RS), e (ii) a segunda é baseada em métodos hidrotérmicos convencionais (que utiliza água como solvente), aqui denominada REAÇÃO ÚMIDA (RU).

3.2.1 Estudo Exploratório da Reação Seca (RS)

Por ser um processo pouco conhecido, inicialmente foi realizado um estudo exploratório de síntese, variando a relação dos reagentes adicionados no meio reacional para avaliar a influência de cada reagente na formação de fases zeolíticas.

O preparo das amostras se deu com o auxílio do gral e pistilo para auxiliar na homogeneização das matérias primas. A seguir, o passo-a-passo da metodologia usada foi:

1. Maceração da fonte de alumínio (4,1 g) por 5 min;
2. Adição do NaOH (2 g) e maceração por mais 5 min;
3. Por fim, adição da fonte de silício (3 g) e mais 20 minutos de maceração.

A mistura homogênea e sólida obtida foi então transferida para autoclave com revestimento de Teflon[®], selada e aquecida em estufa a 120 °C. Para cada uma das reações foram coletadas amostragens em 6, 24, 48 e 216 (216 apenas para alguns casos) horas. Todas as amostras coletadas foram lavadas com água deionizada até pH 9 e secas em estufa a 90 °C/12 horas. Apenas uma série de síntese foi repetida em sistema agitado, que ocorreu em estufa acoplada com sistema de agitação onde os reatores giram verticalmente (100 rpm). Nesse caso, a nomenclatura dada à amostra foi acrescida a letra A.

Para uma reação com as quantidades de matéria-prima acima descritas, tem-se um rendimento de aproximadamente 5,5 g.

3.2.2 Reação Seca com Adição de Diferentes Organosilanos

O preparo das amostras se deu conforme a metodologia descrita no item 3.2.1, acrescida de uma etapa suplementar:

4. Por fim, adição do organosilano (0,3 mL-aproximadamente 6 % p/p em relação ao SiO₂) e mais 10 minutos de maceração.

A mistura homogênea e sólida obtida foi então transferida para autoclave com revestimento de Teflon®, selada e aquecida em estufa a 120 °C. Amostras foram obtidas entre 6 e 120 horas, dependendo do caso. Após, as amostras sólidas foram lavadas com água deionizada e/ou etanol até pH 9 e secas em estufa a 90 °C/12 horas.

Foi investigada a adição de 6 % em peso em relação à quantidade de sílica usada nas reações. Os seguintes organosilanos foram estudados: Octiltriétoxissilano; 3-Cloropropil trimetoxissilano; Triétoximetilsilano; Hexametildissiloxano; Clorotrimetilsilano e Octadeciltrimetoxissilano.

3.2.3 Reação Seca com Adição de Diferentes Percentuais de Organosilano

A metodologia de preparo das amostras se deu conforme a descrita no item 3.2.2, diferindo no teor de organosilano adicionado no meio reacional. Foi investigada a adição dos organosilanos, octiltriétoxissilano (C8) e octadecilsilano (C18M), em diferentes percentuais 1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao SiO₂.

A mistura homogênea e sólida obtida foi então transferida para autoclave com revestimento de Teflon®, selada e aquecida em estufa a 120 °C por 48 horas. Após, as amostras sólidas foram lavadas com água deionizada e/ou etanol até pH 9 e secas em estufa a 90 °C/12 horas.

3.2.4 Reação Úmida com Adição de Organosilano (RU)

Para esta sequência de reações usou-se metodologia já conhecida¹¹⁸ para obtenção da zeólita NaA. Neste estudo foi investigada a adição direta de octiltriétoxissilano (C8) e triétoximetilsilano (TEMS) na etapa de preparo do gel de síntese. O gel formado foi

transferido para autoclaves com revestimento de Teflon[®], seladas e aquecidas em estufa a 100 °C por 4 horas sob agitação. Após, o precipitado formado foi filtrado, lavado com água deionizada até pH 9 e seco em estufa a 90 °C/12 horas. Os percentuais de organosilano estudados foram de 1, 3 e 5% p/p em relação ao gel de síntese.

3.2.5 *Scale-up* da Síntese das Zeólitas

Testes reacionais de scale-up da reação seca foram realizados, tanto para a obtenção da zeólita Sodalita pura (Sod), quanto funcionalizada com o organosilano C8 (SodC8.5). A metodologia foi adequada a fim de simular um processo industrial. Para isso se fez uso de um moinho de bolas para a etapa de homogeneização das matérias primas. A Tabela 8 apresenta as quantidades de matérias-primas usadas em cada scale-up, para ao final obter 55 e 220 g de produto desejado. Para a síntese da Sodalita pura não foi adicionado o organosilano.

Preparo da Sodalita pura (Sod): As matérias primas (SiO₂, NaAlO₂ e o NaOH) foram pesadas separadamente, adicionados ao moinho de bolas com esferas cerâmicas e submetidos a rotação a 100 rpm por 60 min. Após, toda a mistura foi transferida para um único reator de síntese e selado.

Preparo da Sodalita funcionalizada (SodC8.5): Inicialmente SiO₂, NaAlO₂ e NaOH foram adicionados ao moinho de bolas com esferas cerâmicas e submetidos a rotação de 100 rpm por 40 min. Após, o moinho foi aberto e então adicionado o organosilano C8 (5% p/p em relação ao SiO₂) e submetido à rotação de 100 rpm por mais 20 min. Após transcorridos 60 min efetivos de homogeneização, a mistura foi transferida para um único reator de síntese e selado.

Os reatores contendo as misturas da síntese foram então acondicionados em estufa e aquecido a 120 °C por 48 horas. Após, as amostras sólidas foram lavadas com água deionizada e/ou etanol até pH 9 e secas em estufa a 90 °C/12 horas.

Tabela 8. Quantidades (gramas) de reagentes utilizados nas sínteses Scale-up55 e Scale-up220.

Reagentes	Scale-up55	Scale-up220
	55g	220g
SiO ₂	30	120
NaAlO ₂	41	164
NaOH	20	80
Organosilano (C8)	1,5	6

3.2.6 Compostos Elastoméricos

Na Tabela 9 são apresentadas as formulações avaliadas no presente trabalho, onde, há uma formulação típica^{††} de polímero fluorado a qual foram adicionados diferentes teores de carga.

Tabela 9. Formulações avaliadas.

Matérias Primas		phr. ^{§§} de Carga						
Base	Viton [®] B435C	100	100	100	100	100	100	100
	MgO	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Ca(OH) ₂	5	5	5	5	5	5	5
	Cera de carnaúba	1	1	1	1	1	1	1
Cargas	NF990	0	1	3	5	10	15	20
	Sod	0	1	3	5	10	15	20
	SodC8.5	0	1	3	5	10	15	20

Para o estudo de aplicação, três cargas foram selecionadas:

- NF990 – Negro de fumo usado como referência de matéria-prima comercial.
- Sod - Produto objeto da presente tese. Zeólita Sodalita Pura produzida pelo método de síntese em reação seca.
- SodC8.5 - Produto objeto da presente tese. Zeólita Sodalita híbrida produzida pelo método de síntese em reação seca na presença de 5% do organosilano C8.

^{††} Baseado no documento de informações técnicas fornecido pelo fabricante do Viton[®] B435C.

^{§§} Em inglês, phr = Per Hundred Rubber.

As cargas Sod e SodC8.5 foram secas e peneiradas, sendo que apenas aqueles grãos que passaram pela peneira de 200 mesh foram usados.

3.2.7 Metodologia de Misturas dos Compostos Elastoméricos

As misturas das formulações apresentadas na Tabela 9, foram realizadas em câmara de mistura fechada com rotores do tipo tangencial, acoplado a um reômetro de torque Haake da Polylab, com volume livre de câmara de 379 cm³. Foram respeitados os seguintes parâmetros de processamento:

- Temperatura inicial da Câmara: 80 °C
- Velocidade de rotação dos rotores: 120 rpm
- Pressão do pistão da câmara de mistura 7,9 Kgf/cm²
- Fator de enchimento: 65 %

Com a câmara pré-aquecida a 80°C se deu início o procedimento de mistura. Para todas as formulações foi seguida a seguinte sequência de adição de matéria-prima na câmara de mistura: Polímero → Carga → MgO → Ca(OH)₂ → Cera de carnaúba. O tempo de processo total foi de aproximadamente 7 minutos. A câmara foi aberta e fechada para adição de cada uma das matérias-primas, em separado, que compôs a formulação. Para cada adição, após fechamento da câmara, esperou-se estabilizar o torque antes de uma nova adição.

Cada uma das amostras foi laminada separadamente em um misturador aberto (cilindro de rolos), para homogeneização final e orientação das fibras poliméricas. Para isso, o composto laminado foi dobrado sobre si mesmo e passado 6 vezes entre os rolos do misturador aberto. A distância entre os rolos era de aproximadamente 2 mm.

Para a avaliação das propriedades finais dos compostos produzidos, foram preparados placas em um molde com dimensões de 150×150×2 mm. A cura ocorreu em uma prensa com pressão específica de 9,8 kgf/cm², com tempo total de cura equivalente ao t₉₀ (tempo ótimo de cura) + 2min, usando uma temperatura de 190 °C. A pós-cura ocorreu a 200 °C por 24h.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS HÍBRIDAS

As zeólitas sintetizadas e modificadas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas complementares. A maioria das análises foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS. Para aquelas realizadas em outras Instituições, o local encontra-se descrito no texto.

3.3.1 Análise de Adsorção de N₂

A caracterização textural dos materiais foi realizada em dois aparelhos cujas especificações são: AUTOSORB - 2 da Quantachrome (Departamento de Química da URI-Campus de Erechim) e Gemini 2375 (Micromeritics). O pré-tratamento das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10^{-1} bar) a uma temperatura de 120°C por 3 h.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo 8300. Todos os espectros foram coletados no intervalo 4000-400 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Pastilhas de aproximadamente 0,5 mm de espessura e 5 mm de diâmetro foram preparadas com o uso de um pastilhador e uma prensa hidráulica manual. A diluição (cerca de 10% p/p de amostra) foi realizada com KBr.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo SSZ 550 (Shimadzu) operando em 20 kV e 10kV para as amostras do composto de borracha. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada sobre um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro. Para a análise nos compostos de borracha, a imagem foi coletada na região da fratura criogênica.

3.3.4 Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo SSZ 550 (Shimadzu) operando em 10 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada sobre um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro. A análise foi realizada apenas para avaliar o composto de borracha, com coleta de imagem na região da fratura criogênica.

3.3.5 Difractometria de Raios X (XRD)

As análises por difração de raios X foram realizadas em um difratômetro, modelo Siemens D500 com monocromador de grafite (Instituto de Física da UFRGS) utilizando radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A análise qualitativa dos materiais foi feita comparativamente com padrões¹¹⁹ de raios X.

3.3.6 Ângulo de Contato

Para as medidas de ângulo de contato das zeólitas foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro para se obter uma superfície lisa e homogênea. A análise foi realizada a temperatura ambiente utilizando-se o método da gota sésil^{***(120)}. Uma gota (3-6 μL) de água deionizada foi depositada sobre as amostras usando-se uma microseringa e sua imagem foi fotografada. O equipamento utilizado foi o analisador da forma de gota (Drop Shape Analyser) DSA 100 (Krüss GmbH) equipado com uma câmera de vídeo. Os valores de WCA (*Water Contact Angle*) são médias de três medidas, realizadas em diferentes áreas de cada superfície.

*** Método usado para determinar o ângulo de contato dinâmico ou estático usando a forma de uma gota sobre uma superfície horizontal; nesse, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma microseringa.¹²⁰

3.3.7 Espectroscopia de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

As análises de SAXS foram realizadas na linha D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), utilizando-se raios X de comprimento de onda de $\lambda = 1,488$ nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado através de um conjunto de fendas definindo uma geometria do tipo *pin hole*^{†††}. Foram obtidos conjuntos de dados em alto e baixo ângulo, cujas distâncias detector-amostra foram de 491 mm e 1605 mm, respectivamente. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta amostras de aço inoxidável.

A intensidade do espalhamento de raios X, experimentalmente determinada em função do vetor de espalhamento q , dado pelo módulo $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$, onde λ é o comprimento de onda e θ é a metade do ângulo de espalhamento ε (ε : ângulo entre as direções do espalhamento e dos feixes transmitidos), gera informação sobre as correlações estruturais (ou densidade eletrônica). Para ângulos pequenos $q \approx (2\pi/\lambda)\varepsilon$ ¹²¹. O espalhamento é resultado da posição da dependência da densidade de elétrons. A análise dos dados contidos nas curvas de SAXS foi efetuada utilizando a avaliação Irena 126, implementada no programa Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA). Foi utilizado o ajuste unificado de múltiplos níveis a fim de descrever os níveis de organização estrutural apresentados nos estados de espalhamento.

3.3.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador TGA Q50 V6.4 Build 193. As amostras (cerca de 5 mg) foram aquecidas no intervalo de 25 a 650 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂.

^{†††} *Pin-hole*- Designação do inglês, "buraco de agulha" relacionado à geometria de colimação do feixe eletromagnético.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

3.4.1 Ensaio de Tração e Alongamento

Para os ensaios de tração foram confeccionados corpos de prova a partir das placas obtidas por termoprensagem. Os corpos de prova, ilustrados na Figura 10, foram preparados conforme norma ASTM D412 tipo C¹²². Foram utilizados cinco corpos de prova de cada amostra para realização do teste. Os ensaios mecânicos foram realizados no equipamento DM3 marca Tecsis, com carga de 50 kN e velocidade de 500 mm.min⁻¹.



Figura 10. Imagem ilustrativa do corpo de prova usado nos ensaios de Tensão e Alongamento.

3.4.2 Resistência ao Rasgo

Para os ensaios de Resistência ao Rasgo foram confeccionados corpos de prova a partir das placas obtidas por termoprensagem. Os corpos de prova foram preparados conforme norma ASTM D624 tipo C.¹²³ Foram utilizados 5 corpos de prova, ilustrados na Figura 11, de cada amostra para realização deste teste. O ensaio mecânico de resistência ao rasgo foram realizados no equipamento DM3 marca Tecsis, com carga de 50 kN e velocidade de 500 mm.min⁻¹.

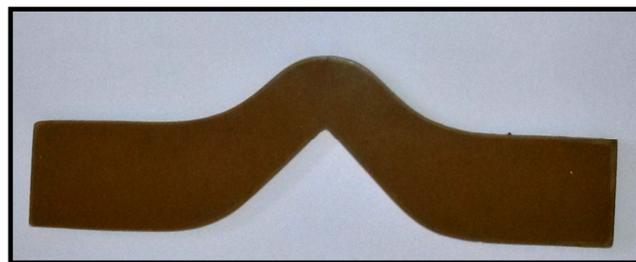


Figura 11. Imagem ilustrativa do corpo de prova usado nos ensaios de Resistência ao Rasgo.

3.4.3 Dureza

A dureza dos compostos vulcanizados foi medida com o auxílio de um durômetro de escala Shore A, conforme procedimento descrito na norma ASTM D2240¹²⁴. A medida foi tomada após 1 segundo de penetração da ponteira do durômetro na amostra de espessura mínima de 6 mm.

3.4.4 Estabilidade Térmica Dimensional

A análise de estabilidade dimensional foi realizada com a imersão de corpos de prova em nitrogênio líquido. Os corpos de prova foram retirados dos compostos de FKM curados com dimensão de $28 \times 16,5 \times 2$ mm em temperatura ambiente. Após 20 min de imersão foi realizada a medição do corpo de prova.

3.4.5 Propriedades Reométricas

Por meio desta técnica, determinaram-se os parâmetros de cura de acordo com ASTM D 2084.¹²⁵ Para as análises foi utilizado um equipamento do tipo MDR (*Movement Die Rheometer*) da marca HP, equipamento localizado na Frenzel indústria de borrachas e plásticos LTDA (Capela de Santana, RS). A análise ocorreu com a inserção de aproximadamente 4 g de composto de borracha, não curado, entre dois platôs aquecidos (190 °C) com frequência de oscilação (1,7 Hz) e deformação máxima de 0,5°. A coleta de dados ocorreu em um intervalo de 6 minutos. Os parâmetros avaliados foram:

- T_{sx} – tempo de início da vulcanização;
- MH – torque máximo, que indica o grau de reticulação do composto vulcanizado;
- ML – torque mínimo que representa a viscosidade do composto na temperatura analisada;
- T_{90} – tempo ótimo de vulcanização ou tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo, a qual é obtido pela fórmula: $T_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML$

A Figura 12 apresenta uma curva típica obtida pela análise reométrica do composto de

borracha e o tempo correspondente aos parâmetros acima elencados.

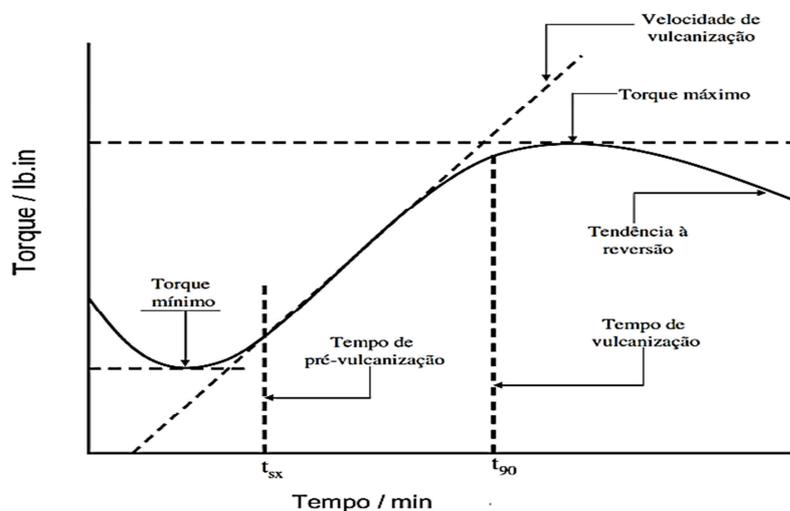


Figura 12. Representação da curva obtida pela análise de reometria.¹²⁵

3.4.6 Medida de Variação de Volume em Óleo (Inchamento)

Neste teste, o polímero é imerso em solvente por um determinado período, ao final do qual se determina a quantidade de solvente absorvido por grama de material. O solvente absorvido pelo elastômero reflete-se em um aumento do volume da malha do polímero.

Os testes de inchamento foram realizados em fluido GME L0003, conforme a norma GME 60253-D1¹²⁶. O tempo de imersão dos corpos de prova foi de 48 h a 23 °C de forma a atingir o estado de equilíbrio, para então serem retiradas do fluido e pesadas novamente. A Tabela 10 apresenta a composição do fluido usado nos testes de inchamento ao qual foram submetidos os fluoropolímeros.

Tabela 10. Composição do fluido GME L0003, usado no teste de inchamento.

Fluidos	Teor (% V/V)
Tolueno	42,2
Iso-octano	25,3
di-isobutileno	12,7
Metanol	15
Etanol	4,3
H ₂ O	0,5
Ácido Fórmico	0,003

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS REAÇÃO SECA

O estudo a ser apresentado neste capítulo teve como objetivo investigar um método alternativo para a síntese de zeólitas, tendo como principal diferencial a realização das reações de síntese *isentas do Solvente (H₂O)*, comumente utilizado em métodos de síntese hidrotérmica. Denominaremos este método como **reação seca** e com abreviação **RS**.

A metodologia de preparo foi elaborada com base nos dados apresentado por Wu e colaboradores¹²⁷. Assim, foi realizado um amplo estudo de sínteses com base na reação seca para avaliar o crescimento cristalino das zeólitas em fase sólida, contemplando os seguintes parâmetros: (i) a influência das razões Si/Al e Si/Na; (ii) o tempo de reação para cada variável; (iii) a influência da agitação no meio reacional. A temperatura reacional foi mantida constante a 120 °C. A Tabela 11 apresenta resumidamente as variáveis de composição investigadas no processo de reação seca. A nomenclatura dada às amostras está baseada na seguinte lógica:

*Método de reação (-) Razão Si/Al (.) Razão Si/Na () Tempo de síntese () Agitação do sistema
[apenas quanto em agitação]*

Como exemplo, para o código **RS-1.1_6h_A** temos: Reação Seca (RS); razão Si/Al=1; Razão Si/Na=1; 6 horas de reação; reação mantida em agitação.

Tabela 11. Variáveis de composição, tempo e agitação para a rota de síntese em reação seca.

AMOSTRA	Si/Al	Si/Na	Tempo de reação (h)			
			6	24	48	216
RS-1.0	1	--	●	●	●	
RS-1.2	1	2	●	●	●	
RS-1.1	1	1	●	●	●	
RS-1.0_A	1	--	●	●	●	●
RS-1.2_A	1	2	●	●		●
RS-1.1_A	1	1	●	●		●
RS-4.0	4	--	●	●	●	
RS-4.2	4	2	●	●	●	
RS-4.1	4	1			●	
RS-7.0	7	--	●	●	●	
RS-7.2	7	2	●	●	●	
RS-7.1	7	1		●	●	
RS-10.0	10	--	●	●	●	
RS-10.2	10	2	●	●	●	
RS-10.1	10	1			●	

Na Figura 13 são apresentados, de forma esquemática, os difratogramas da sequência de sínteses apresentada na Tabela 11. As colunas apresentam as razões molecular teórica Si/Na, enquanto as linhas apresentam as diferentes razões Si/Al. Outra informação apresentada na Figura 13 diz respeito à homogeneização do sistema durante a reação. Todas as reações foram realizadas em sistema estático, com exceção das sequencias RS-1.0, RS-1.2 e RS-1.1, que também foram realizadas em sistema agitado (A). Também foram estudados diferentes tempos de cristalização, compreendidos entre 6 e 216 horas. O amplo estudo realizado contribui para melhor entender a obtenção de zeólitas em fase sólida.

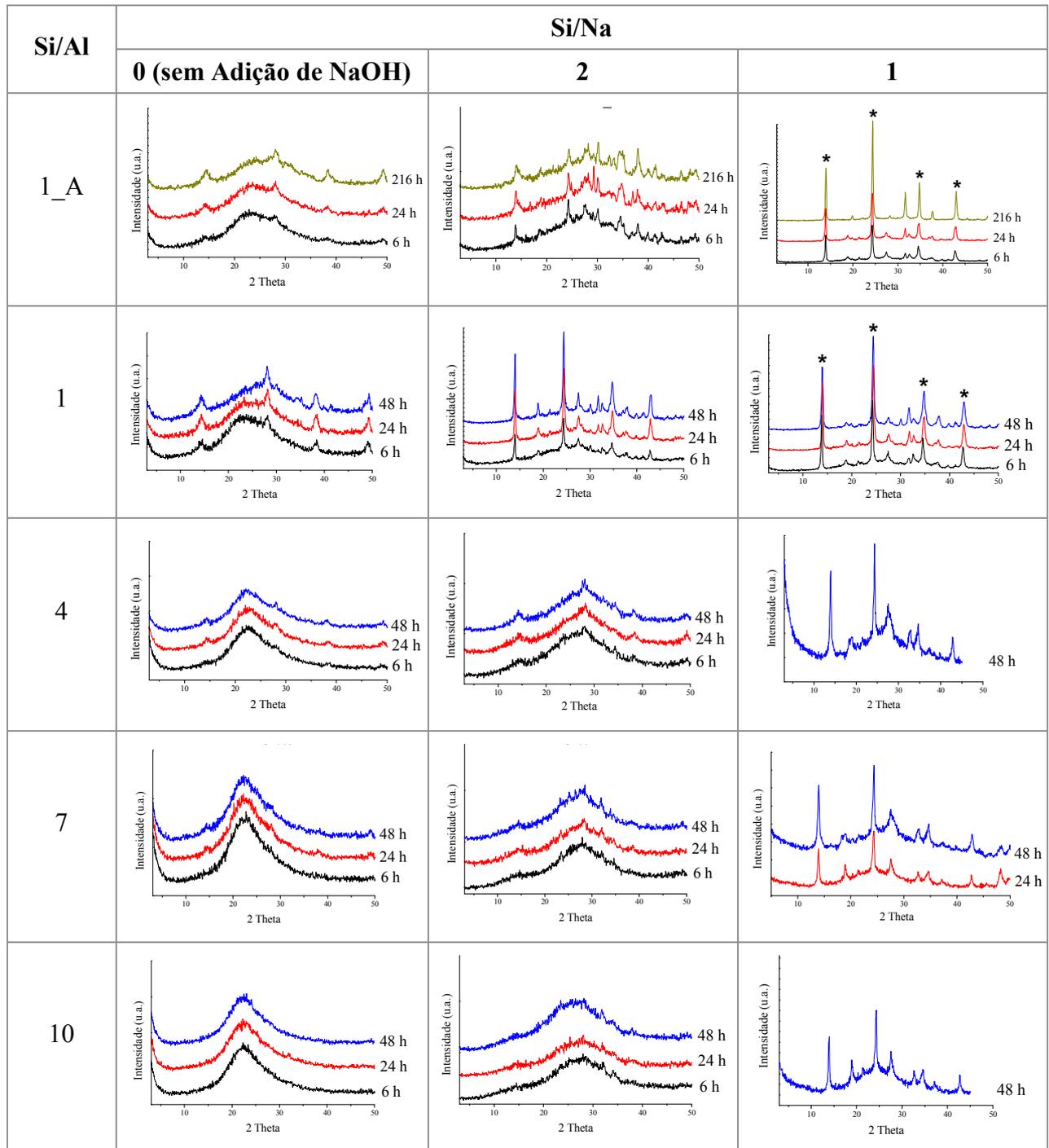


Figura 13. Quadro esquemático dos Difratomogramas de raios X do estudo síntese em reação seca. Razão molecular teórica de Si/Al e Si/Na.

Conforme observado nos difratogramas da Figura 13, existe uma forte influência das razões Si/Al e Si/Na na formação da fase zeolítica que está condicionada a uma combinação favorável destes parâmetros. O estudo mostrou que o método é eficaz na obtenção da zeólita Sodalita para a razão Si/Al igual a 1. Em 6 horas de reação já é observada a formação de picos

característicos da zeólita Sodalita¹²⁸ (13.97°, 24.40°, 34.8° e 43,05°, indicados por * na Figura 13), sendo que o grau de cristalinidade só aumentou (observado pelo aumento da intensidade dos picos nos difratogramas de Raios X) com a maior quantidade de sódio no meio reacional: a melhor condição foi a razão Si/Al=1 e Si/Na=1. Nas demais razões Si/Al (4, 7 e 10) foi observada a formação da zeólita Sodalita apenas quando em presença de grande quantidade de sódio (Si/Na = 1). Nestas amostras é observado um *halo* na região entre 15° e 30° em 2 theta, indicando a presença de material amorfo o que nos leva a concluir que a conversão de matérias-primas é menor quando comparado à razão Si/Al=1. Assim, a maior concentração de Na favorece a obtenção da zeólita Sodalita, mesmo em baixas quantidades molares de Al.

A área específica foi medida pela técnica de adsorção de nitrogênio. Na Tabela 12, estão apresentados os valores da área específica das amostras obtidas na série de sínteses em reações secas com razão Si/Al = 1, calculados pelo método BET. E teve como objetivo apresentar a o efeito do aumento da cristalinidade no valor da área específica.

Tabela 12. Valores da área específica das amostras obtidas pela síntese em reação seca, com razão Si/Al =1. Erro da análise $\pm 10\%$.

Tempo de reação (horas)	Área específica (m ² /g)			
	RS-1.0	RS-1.2	RS-1.1	RS-1.1_A
6	63	16	8	10
24	--	--	11	15
48	--	--	9	--
216	--	--	--	9

Conforme apresentado na Tabela 12, os valores de área específica para as zeólitas sintetizadas são relativamente baixos. De acordo com a Figura 14, as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ são do tipo II, e histerese do tipo H3, conforme definições da IUPAC¹²⁹, coerentes com os valores esperados para uma zeólita sodalita.

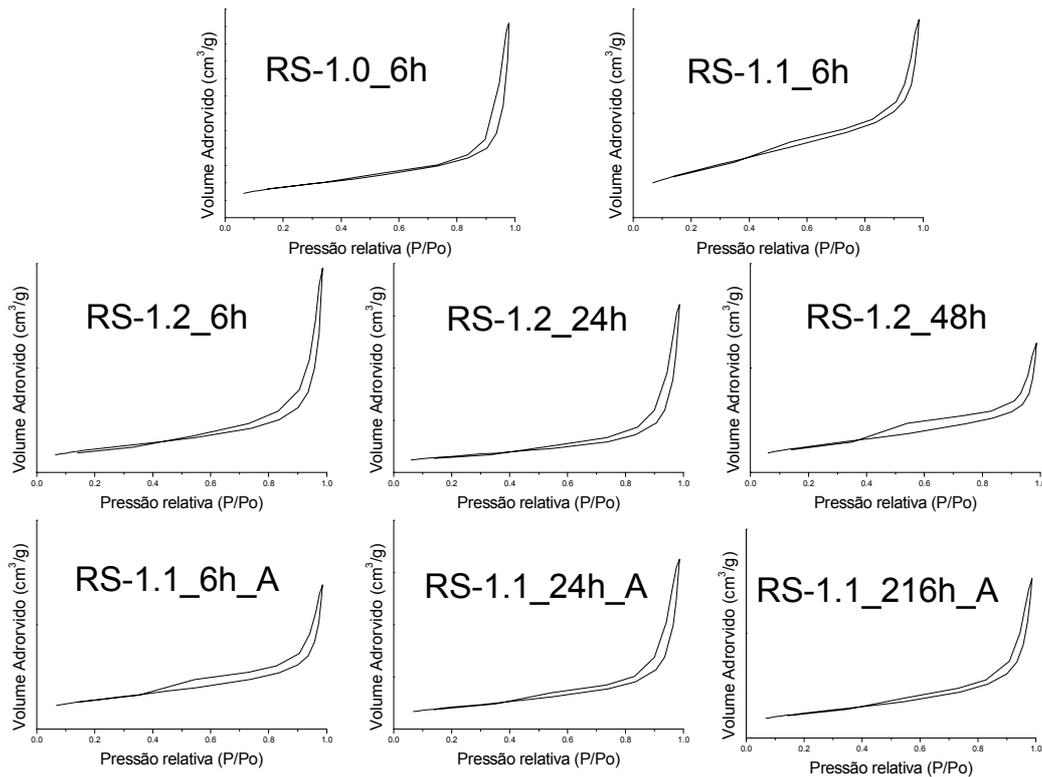


Figura 14. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas pelas sínteses em reação seca.

A sílica Diaflow®, usada como fonte de silício, tem área específica de aproximadamente $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Assim, para baixo grau de conversão das matérias-primas em zeólita, como é o caso da amostra RS-1.0-6h, é coerente pensar que a área específica fosse maior ($63 \text{ m}^2/\text{g}$). Com o aumento da cristalinidade, estes valores tendem a diminuir, já que a zeólita Sodalita tem baixos valores de área específica ($\pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$). Com os dados obtidos pelas técnicas de XRD e área específica, podemos afirmar que estamos tendo uma boa conversão das matérias-primas em zeólita Sodalita, sendo que a maior intensidade dos picos apresentados na Figura 13 para as amostras RS-1.1_A, em comparação àquela realizada em modo estático, deve estar relacionada aos maiores cristais formados (vide posteriormente micrografias, Figura 16). Este é um forte indicativo que a zeólita sintetizada contém um bom grau de cristalinidade.

Fazendo uma avaliação nos dados de volume de poro (Figura 15), observa-se uma grande variação quando é acrescentado NaOH no meio reacional (RS-1.0_6h sem NaOH \rightarrow RS-1.2_6h com NaOH \rightarrow RS-1.1_6h) e deve estar relacionada a maior presença de material amorfo devido à baixa cristalinidade da reação RS-1.0_6h. Quando varia-se o tempo de

reação em ambos os casos (RS-1.1 e RS-1.1_A) é observado um aumento no volume de poro após 24 h de reação, voltando a diminuir em 48 h de reação. Este fator pode estar relacionada à reestruturação estrutural da zeólita Sodalita.

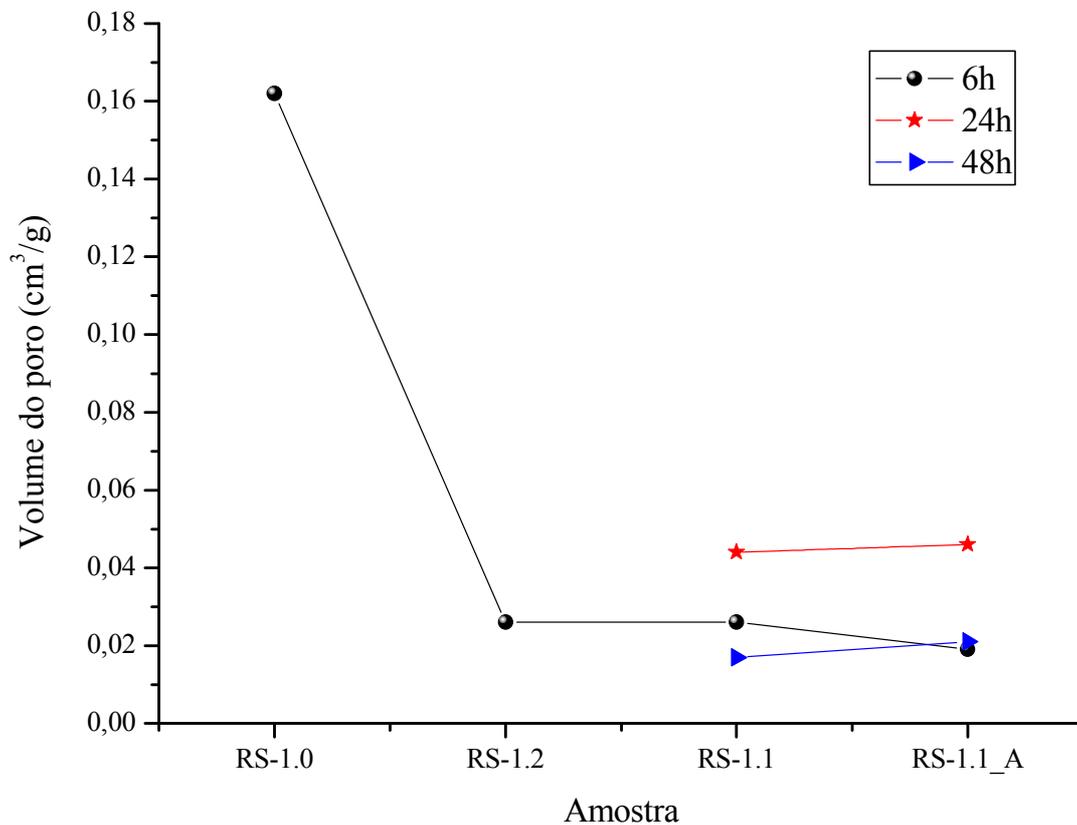


Figura 15. Valores de Volume de Poro das amostras obtidas pelas sínteses em reação seca, com razão Si/Al =1.

A morfologia das amostras foi caracterizada por SEM. A Figura 16 mostra as imagens dos materiais sintetizados nas razões RS-1.1 em 6 e 24 h. Comparativamente, imagens das reações realizadas sob agitação também são apresentadas e identificadas com a letra A ao final do código de identificação.

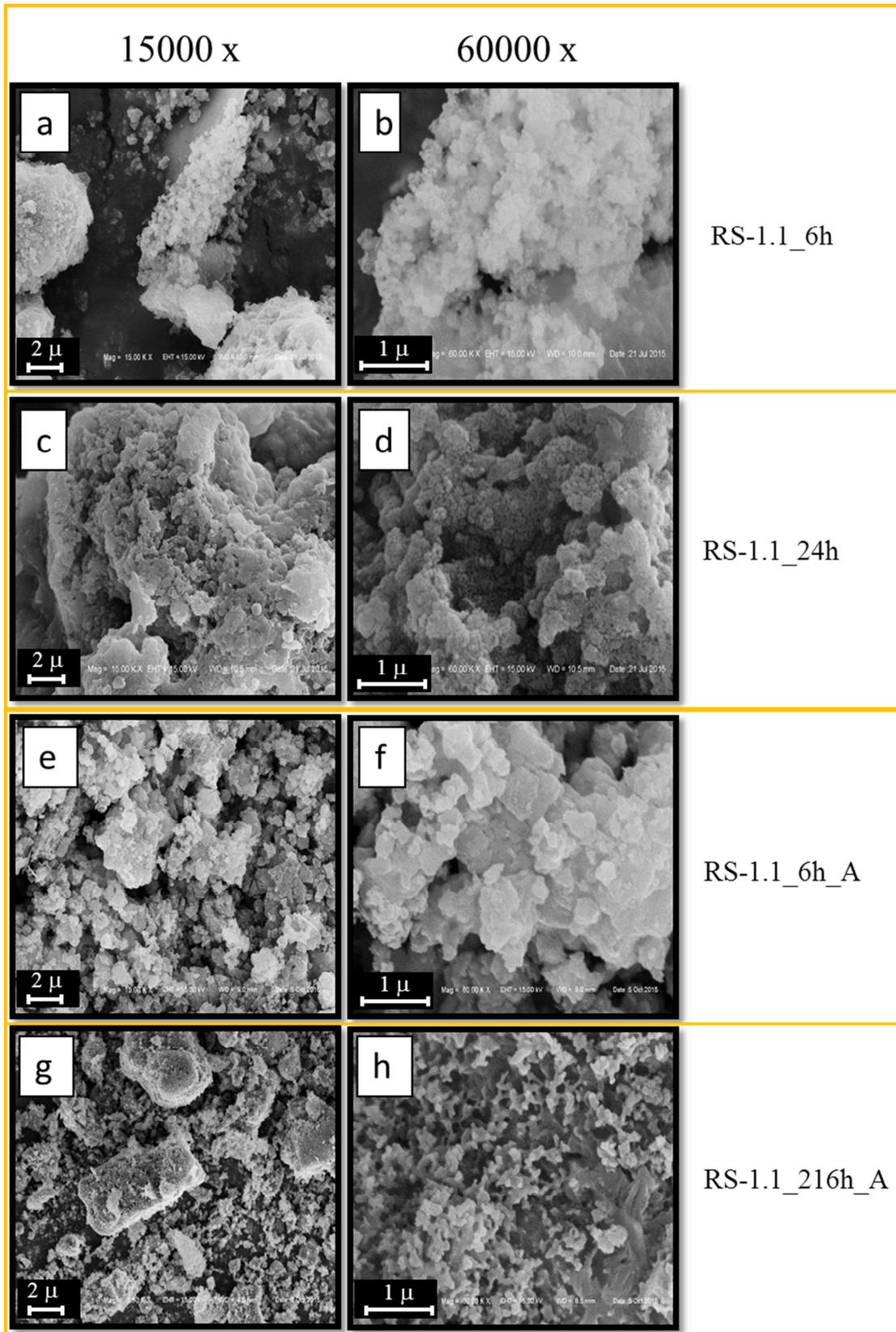


Figura 16. Imagens de SEM dos materiais sintetizados: (a e b) RS-1.1_6h; (c e d) RS1.1_24h; (e e f) RS-1.1_6h_A; (g e h) RS-1.1_216h_A. Voltagem = 15 kV.

Apesar de comprovada a presença da zeólita Sodalita pela técnica de XRD, morfológicamente não existe uma forma definida, mas sim um aglomerado de partículas, com tamanho muito maior do que aqueles obtidos por via hidrotérmica, o que pode ser explicado pelo fato de que as matérias primas sólidas ou partículas agregadas formam grandes policristais na ausência de solventes. Observamos ainda que a agitação favorece à rápida difusão das nanopartículas que formam os policristais, como pode ser observado nas imagens **f** e **h** da Figura 16. Isso pode explicar o fato de existirem picos muito mais definidos e finos nos XRD da reação realizada sob agitação. Por outro lado, os picos mais alargados presentes na ausência da agitação podem ser um indicativo da presença de nanopartículas, que são observadas nas imagens de SEM (Figura 16 **b** e **d**).

As amostras foram complementarmente caracterizadas pela técnica de Espectroscopia de Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS), técnica que possibilita elucidar a correlação entre as propriedades texturais dos materiais sintetizados, onde é possível investigar a estrutura multi-escala de partículas fractais através do perfil de intensidade de espalhamento de raios X.¹³⁰ Exemplos de curvas resultantes são mostrados na Figura 17. Nesse procedimento, o ajuste foi obtido de forma a permitir a avaliação da região linear com decaimento, obedecendo a Lei de Potências, e permitindo assim avaliar os detalhes sobre a organização do material (α).

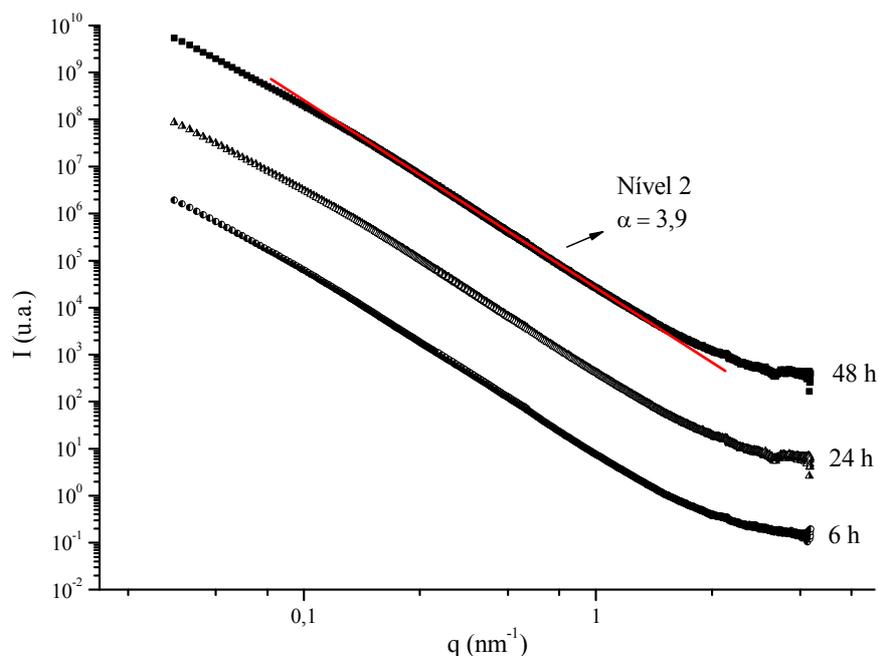
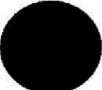


Figura 17. Curvas de SAXS para as amostras RS-1.1 obtidas em 6, 24 e 48 horas.

A estrutura do nível 2 (indicado na Figura 17) é obtida através do expoente (α) da Lei de Potência, obtido do decaimento da curva de espalhamento. Esse decaimento é um indicativo da dimensão fractal dessas partículas ou *clusters*, os quais, neste caso específico, traz informações sobre sua superfície. Se este valor de α estiver entre 1 e 3, a estrutura apresentará um fractal de massa, o que significa que a estrutura é ramificada, semelhante a um polímero. Valor de α entre 3 e 4, a estrutura será fractal de superfície, sendo essa densa no núcleo, porém rugosa na superfície externa. Para valor de α igual ou superior a 4, teremos um material denso com a superfície lisa e uniforme.¹³¹

Os coeficientes α (coeficientes angulares da Lei das Potências) são um exemplo ilustrativo dos tipos de estrutura que podem ser elucidados através da análise de SAXS e encontram-se apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados do ajuste para as curvas de SAXS dos materiais sintetizados via Reação Seca. Exemplo dos tipos de estruturas analisados por SAXS.

Amostras	α Nível 2	Tipos de estruturas ¹³¹		
RS-1.0_6h	3,9	 Fractal de massa $1 < \alpha < 3$	 Fractal de Superfície $3 < \alpha < 4$	 Estrutura de Porod $\alpha = 4$
RS-1.0_24h	4			
RS-1.0_48h	4			
RS-1.2_6h	3,9			
RS-1.2_24h	3,9			
RS-1.2_48h	3,8			
RS-1.1_6h	3,9			
RS-1.1_24h	3,9			
RS-1.1_48h	3,9			

De acordo com a Tabela 13, todos os sólidos apresentam um valor de α variando de 3,8 a 4,0. Sendo assim, para todos os materiais temos partículas densas, esféricas e uniformes que podem apresentar uma leve rugosidade na superfície.

A natureza das espécies presentes na zeólita foi investigada complementarmente por Espectroscopia molecular de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Por FTIR foi possível identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. Os espectros de

FTIR na região de 1500 a 400 cm^{-1} dos materiais sintetizados nas razões RS-1.1 para 6, 24 e 48 horas, são apresentados na Figura 18. Para fins de comparação também é apresentado o espectro de FTIR do SiO_2 usado como fonte de silício.

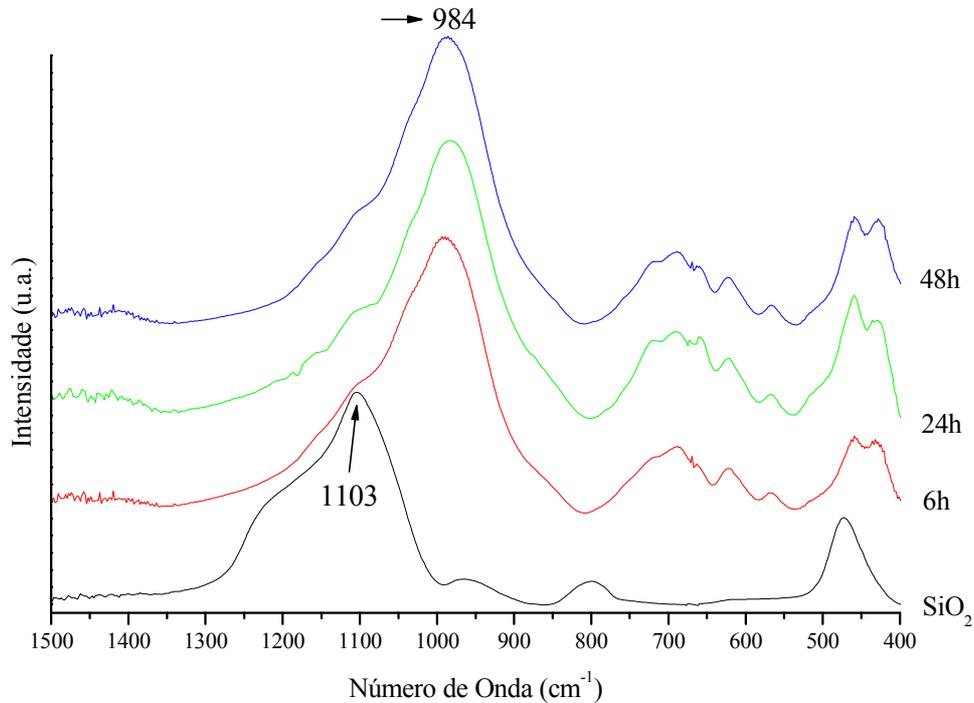


Figura 18. Espectros de FTIR na região de 1500-400 cm^{-1} das amostras obtidas com as reações RS-1.1 para 6, 24 e 48 horas de reação e SiO_2 (fonte de silício).

Na Figura 18, com exceção do SiO_2 , todos os outros espectros apresentam vibrações características da zeólita Sodalita.¹³² A formação da fase cristalina é facilmente observada pelo deslocamento da banda em 1103 cm^{-1} para 984 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento vibracional assimétrico do tetraedro SiO_4 atribuídas às ligações internas na estrutura tetraédrica TO_4 (T = Si ou Al). Mesmo em 6 horas de reação é observada uma boa conversão das matérias-primas em estrutura zeolítica, reforçando assim, que o fato dos picos na análise de XRD (Figura 13) apresentarem maior alargamento podem estar relacionados à presença de nanopartículas, conforme ressaltado na interpretação da análise de SEM (Figura 16 **b e d**).

4.2 SÍNTESE DIRETA DE ZEÓLITAS HÍBRIDAS

O estudo a ser apresentado a seguir teve como objetivo investigar um método alternativo, que é a síntese de zeólitas híbridas com adição *in situ* do organosilano, e foi desenvolvida a partir de duas metodologias distintas: (i) a primeira sem o uso de solventes, denominada REAÇÃO SECA (RS), (ii) a segunda por método hidrotérmico convencional (que usa água como solvente), aqui denominada REAÇÃO ÚMIDA (RU).

A Tabela 7 reúne informações como o código, nomenclatura, e estrutura dos organosilanos estudados no desenvolvimento de zeólitas híbridas. O código individual para cada organosilano será usado como base para identificar a nomenclatura das amostras obtidas ao longo dos textos. Assim, a nomenclatura dada às amostras está baseada na seguinte lógica:

Método de reação (-) Razão Si/Al (.) Razão Si/Na () Tempo de síntese () Agitação do sistema [apenas quando em agitação] () Código do silano (-) e porcentagem [p/p] de organosilano usado.

Como exemplo, para o código **RS-1.2_6h_C8-6 %** temos: Reação Seca (RS); razão Si/Al=1; Razão Si/Na=2; 6 horas de reação; Octiltrióxido de silício como organosilano usado na reação; 6 % do organosilano em relação ao peso de silício usado na reação. Para ressaltar, na nomenclatura dada para as amostras obtidas pela síntese úmida, usaremos o RU ao invés do RS.

4.2.1 Método de Síntese em Reação Seca

As sínteses realizadas pelo método de reação seca tiveram como ponto de partida o estudo realizado no item 4.1 e serviram de base para a obtenção das zeólitas híbridas. Como referência para a continuidade dos estudos de adição, *in situ*, dos organosilanos no meio reacional, foi tomada como base a reação RS-1.1.

4.2.1.1 Influência do C8 na cristalização da zeólita Sodalita.

O C8, por conter uma cadeia hidrofóbica com 8 átomos de carbono, o que pode gerar certo grau de instabilidade quando adicionado em um processo de síntese, foi usado inicialmente para avaliar o quanto sua presença perturbaria o crescimento cristalino das

zeólitas. Para isso, a composição RS-1.1 foi tomada com base e os resultados foram monitorados por XRD. A Figura 19 apresenta os difratogramas das amostras coletadas em diferentes tempos de cristalização, sendo 6, 24, 48, 72, 96 e 120 horas os tempos avaliados. O teor de C8 usado foi de 6 % em relação ao SiO₂.

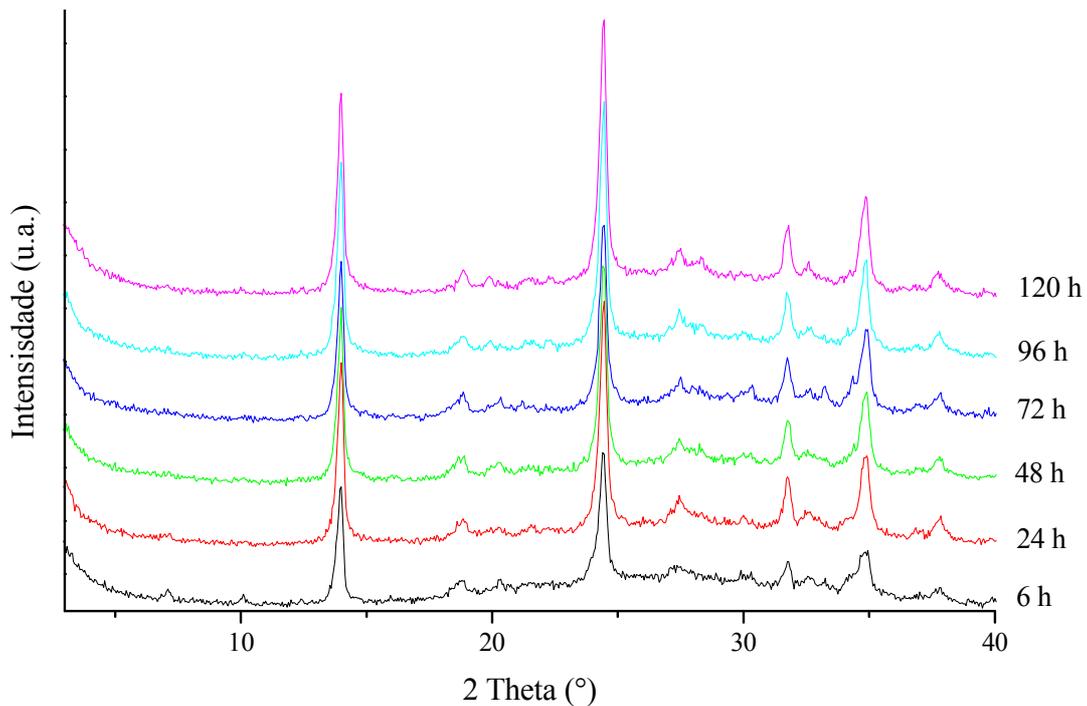


Figura 19. Estudo da reação RS-1.1 com adição de C8, monitorado por 120 h.

Conforme observado nos difratogramas da Figura 19, as reações tenderam à formação da zeólita Sodalita. A presença do organossilano C8 no meio reacional não causou perturbação a ponto de interferir significativamente na cristalização e no tipo de fase cristalina.

As amostras foram caracterizadas em termos da morfologia por SEM. A Figura 20 mostra as imagens dos materiais sintetizados nas reações RS-1.1 na presença do organossilano C8 em 6, 72 e 120 horas de reação.

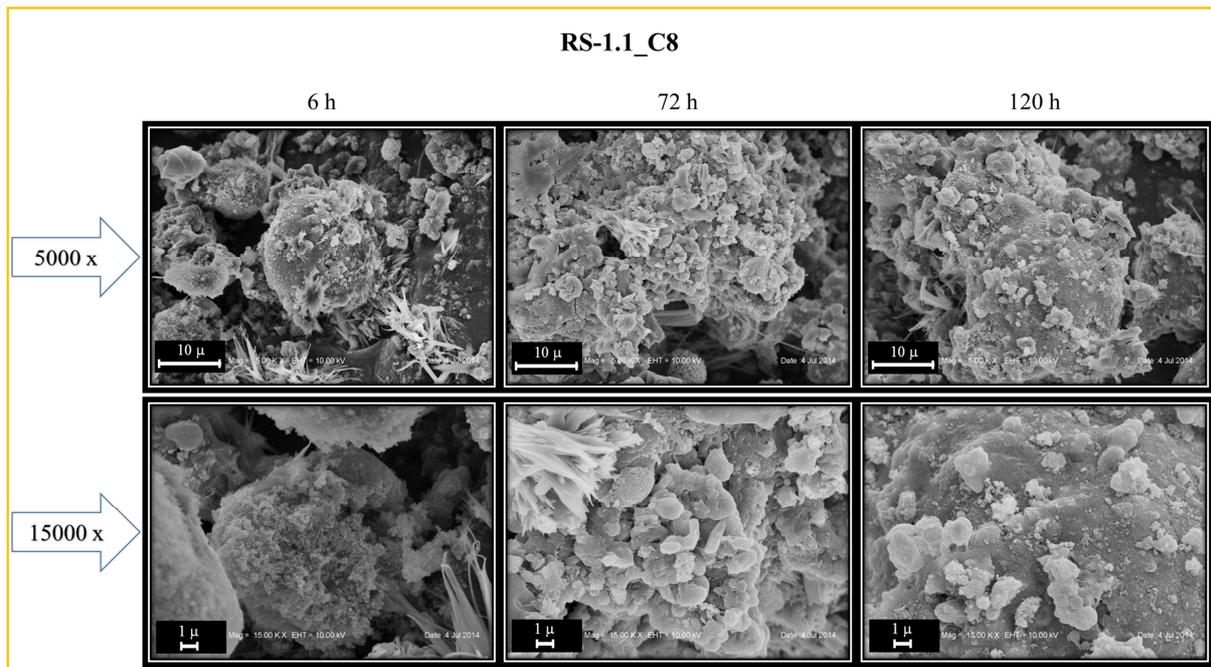


Figura 20. Micrografias (SEM) dos materiais sintetizados nas reações RS-1.1 na presença do organossilano C8 em 6, 72 e 120 horas de reação. Voltagem = 15 kV.

Nas micrografias da Figura 20, morfologicamente não é observada uma forma definida, mas sim a tendência em formar estruturas grandes ($> 40\mu$). Em 6h (15000 \times) ainda se observa a presença de nanoestruturas que se fundem com o passar do tempo formando estruturas mais compactas e maiores, como as observadas nas imagens 15000 \times em 72 h e 120 h. Esta tendência também foi observada na ausência do organossilano (Figura 16). Em termos da área específica, o valor obtido na medida na amostra coletada em 120 h foi de $9 \text{ m}^2/\text{g}$, característico da zeólita Sodalita.¹³³

As amostras foram complementarmente caracterizadas por SAXS. Os coeficientes α (coeficientes angulares da Lei das Potências) obtidos pela análise são apresentados na Tabela 14. De acordo com estes resultados, todos os sólidos apresentam o valor de α variando de 3,8 a 4,0. Indicando que todos os materiais apresentam partículas densas, esféricas e uniformes e que podem apresentar uma leve rugosidade na superfície. Indicando que o a presença do organossilano e tempo de reação não alteraram as propriedades morfológicas superficiais da amostra.

Tabela 14. Resultados obtidos a partir o ajuste (α) das curvas de SAXS materiais sintetizados nas reações RS-1.1 em 6, 24, 48, 72, 96 e 120 horas de reação. Na presença do C8 6 % p/p em relação a fonte de silício.

Amostras	α Nível 2
RS-1.1_6h_C8-6 %	3,8
RS-1.1_24h_C8-6 %	4
RS-1.1_48h_C8-6 %	3,9
RS-1.1_72h_C8-6 %	3,9
RS-1.1_96h_C8-6 %	3,8
RS-1.1_120h_C8-6 %	3,8

Com base em todas as análises realizadas na série de sínteses com a presença do organosilano C8, foi possível obter a zeólita Sodalita em 6 h de reação. Esta metodologia foi replicada em novas reações, agora com adição de diferentes organosilanos. Os resultados estão apresentados a seguir.

4.2.1.2 Reações com adição de diferentes organosilanos

Neste item, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da adição de diferentes organosilanos na rota de síntese RS-1.1_6h.

A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras preparadas a partir da reação RS-1.1_6 h, respectivamente, na presença de diferentes organosilanos, 6 % p/p em relação ao silício usado na reação.

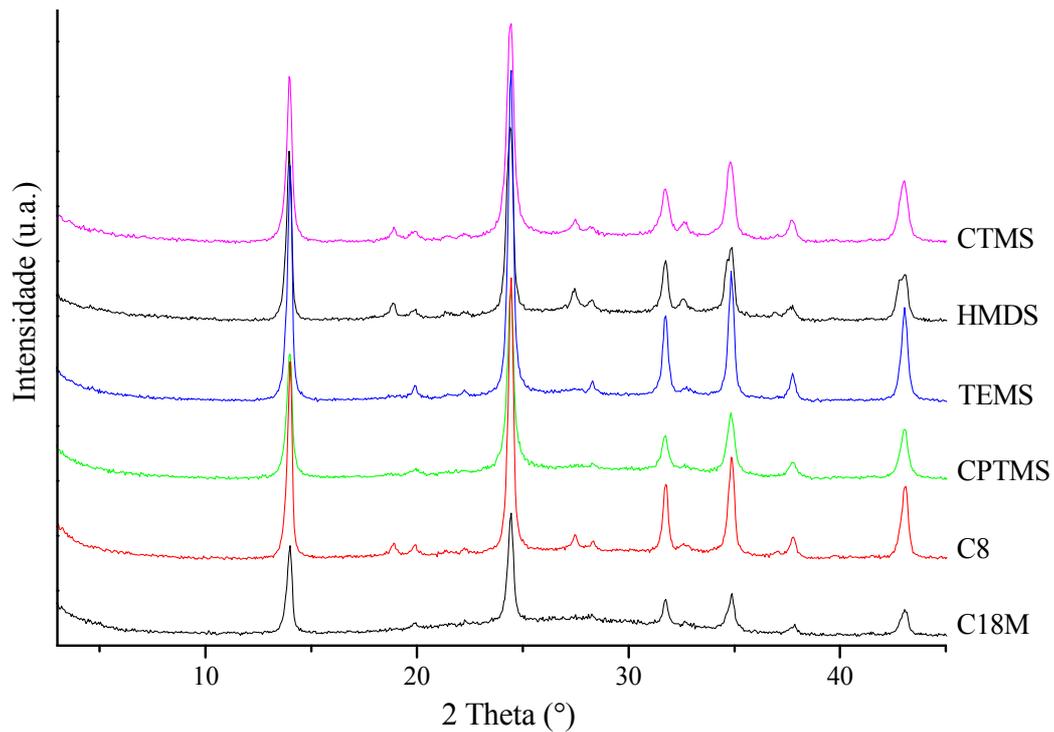


Figura 21. Difratoogramas de raios X das reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos (6 % p/p em relação ao silício usado na reação).

Conforme observado nos difratogramas da Figura 21, foi obtida a zeólita Sodalita em todas as reações, sendo que na amostra na qual foi adicionado o C18M, os picos apresentaram menor intensidade, possivelmente pela interferência da longa cadeia carbônica. Nenhum dos organosilanos causou perturbação ao ponto de inibir a cristalização da Sodalita.

As amostras foram caracterizadas em termos da morfologia por SEM. A Figura 22 mostra as imagens dos materiais sintetizados na razão RS-1.1_6h.

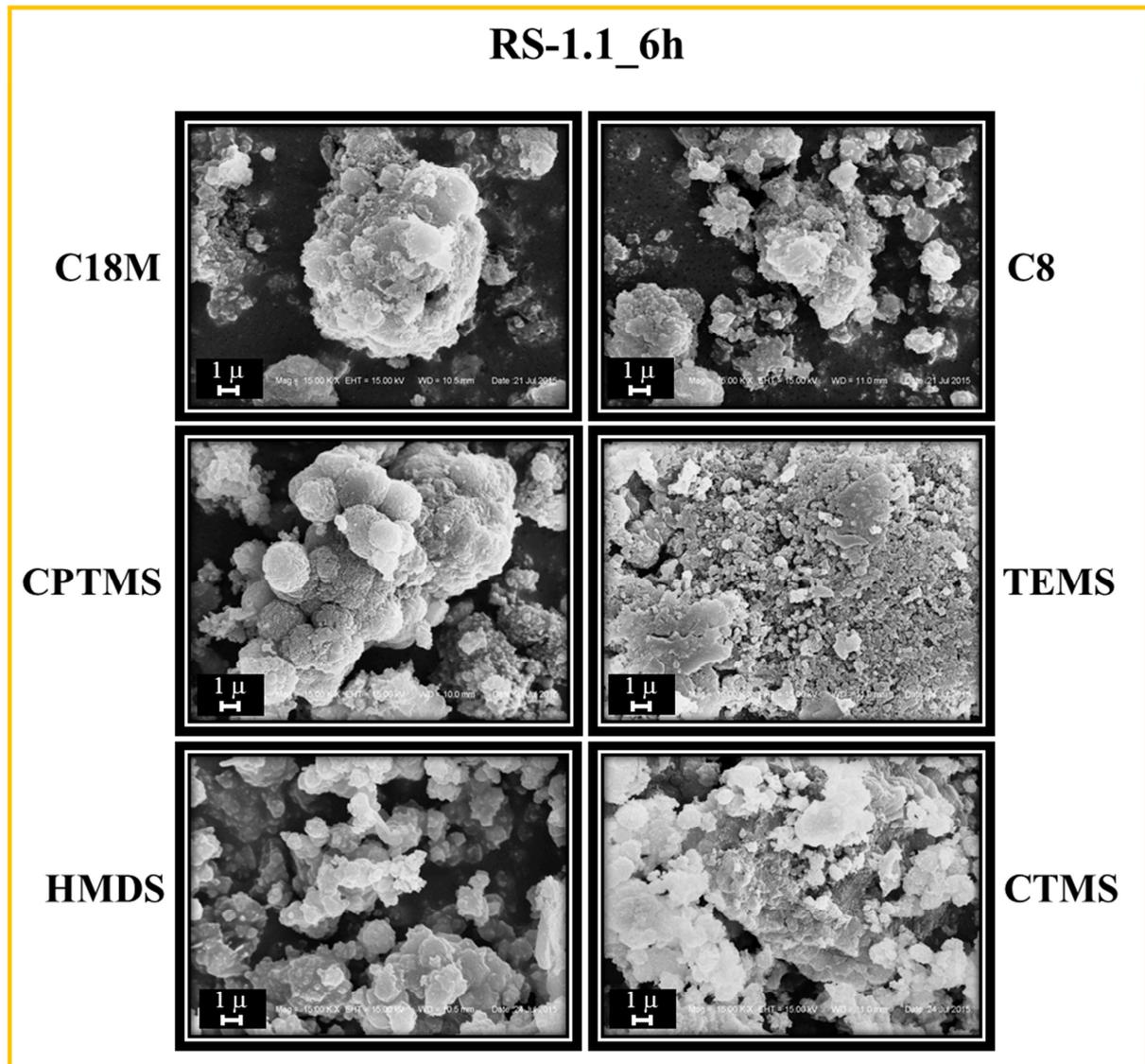


Figura 22. Micrografias (SEM) das amostras obtidas com as reações RS-1.1_6 h com diferentes organosilanos (6 % p/p em relação ao silício usado na reação). Aumento = 15000 x e voltagem = 15 kV.

Nas micrografias da Figura 22 não é observada nenhuma morfologia definida, porém as imagens mostram uma tendência em formar grandes estruturas. A presença do organosilano adicionado no meio reacional não causa significativa perturbação no crescimento dos cristais. A Tabela 15 apresenta os valores da área específica e os coeficientes α (coeficientes angulares da Lei das Potências) obtidos pela porosimetria de nitrogênio e análise de SAXS, respectivamente, para as amostras da série de reações RS-1.1_6h sintetizadas na presença de diferentes organosilanos (6 % p/p em relação ao silício usado na reação).

Tabela 15. Resultados obtidos a partir o ajuste (α) das curvas de SAXS e área específica (método BET) para as amostras obtidas nas reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos.

Amostra	C18M	C8	CTPMS	TEMS	HDMS	CTMS
α	4.0	3.9	4.0	4.0	3.8	4.0
S_{BET}^*	13	10	11	9	7	11

*Erro \pm 10%

Conforme apresentado na Tabela 15, os valores de área específica para as amostras obtidas nas reações RS-1.1_6h são relativamente baixos, esperados para uma zeólita Sodalita.¹³³ A adição do organosilano não influenciou significativamente na variação da área específica. Nos resultados de α , obtidos do ajuste das curvas de SAXS, todos os sólidos apresentam α variando de 3,8 a 4,0. Sendo assim, para todos os materiais temos partículas densas, esféricas e uniformes que podem apresentar uma leve rugosidade na superfície. Este comportamento também foi observado nas sínteses realizadas na ausência do organosilano, onde o valor de α encontrado foi de 3,9.

A natureza das espécies presentes nestes materiais foi complementarmente investigada por espectroscopia FTIR. Os espectros de FTIR na região de 1500 a 400 cm^{-1} dos materiais sintetizados nas reações RS-1.1_6h são apresentados na Figura 23. Para fins de comparação, o espectro da sílica (SiO_2) usado com fonte de silício durante a síntese, também é apresentado.

Para SiO_2 , três sinais principais podem ser observados: uma banda larga e intensa em 1100 cm^{-1} e outras duas bandas bem definidas: uma em 803 cm^{-1} e a outra banda em 464 cm^{-1} . A vibração mais intensa presente na região entre 950-1250 cm^{-1} geralmente é observada em aluminossilicatos e sílicas polimorfas devido ao modo de estiramento O-Si (ou Al)-O. A banda em 1100 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional assimétrico do tetraedro SiO_4 , enquanto a banda em 803 cm^{-1} , indica que a ligação O-H dos grupos silanóis é estendida pela ligação de hidrogênio. A terceira banda presente em 464 cm^{-1} é atribuída ao modo de deformação angular do O-Si-O¹³⁴. Cabe ainda mencionar a presença de um ombro em 1200 cm^{-1} atribuído ao estiramento (Si-O)-Si (180°) entre dois tetraedros SiO_4 em posições inversas¹³⁵.

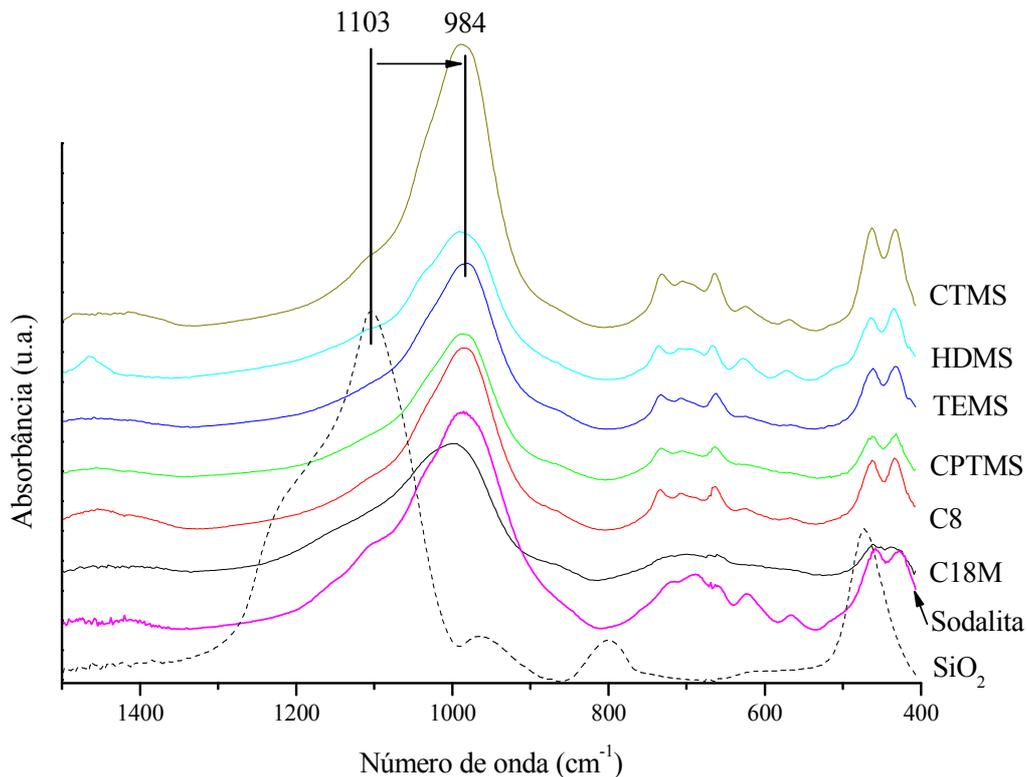


Figura 23. Espectros de FTIR na região de 1500-400 cm^{-1} das amostras obtidas com as reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organossilanos de SiO_2 (fonte de silício).

Na Figura 23, exceto para o SiO_2 , todos os outros espectros apresentam vibrações da zeólita Sodalita. A formação da fase cristalina é claramente observada pelo deslocamento da banda em 1103 cm^{-1} para 984 cm^{-1} , (estiramento vibracional assimétrico do tetraedro SiO_4) atribuído às ligações internas na estrutura tetraédrica TO_4 ($T = \text{Si}$ ou Al),¹³² sugerindo assim a formação da zeólita Sodalita. Assim, uma boa conversão de matérias primas em estrutura zeolítica é observada, e está de acordo com a análise de XRD (ver Figura 21).

Os espectros de FTIR na região de 4000 a 2500 cm^{-1} dos materiais sintetizados nas reações RS-1.1_6h, são mostrados nas Figura 24. No detalhe é apresentada a ampliação da região de 3000 e 2800 cm^{-1} , que auxiliará na determinação das bandas associadas aos grupos alifáticos referentes aos organossilanos adicionados nas reações de síntese das zeólitas híbridas.

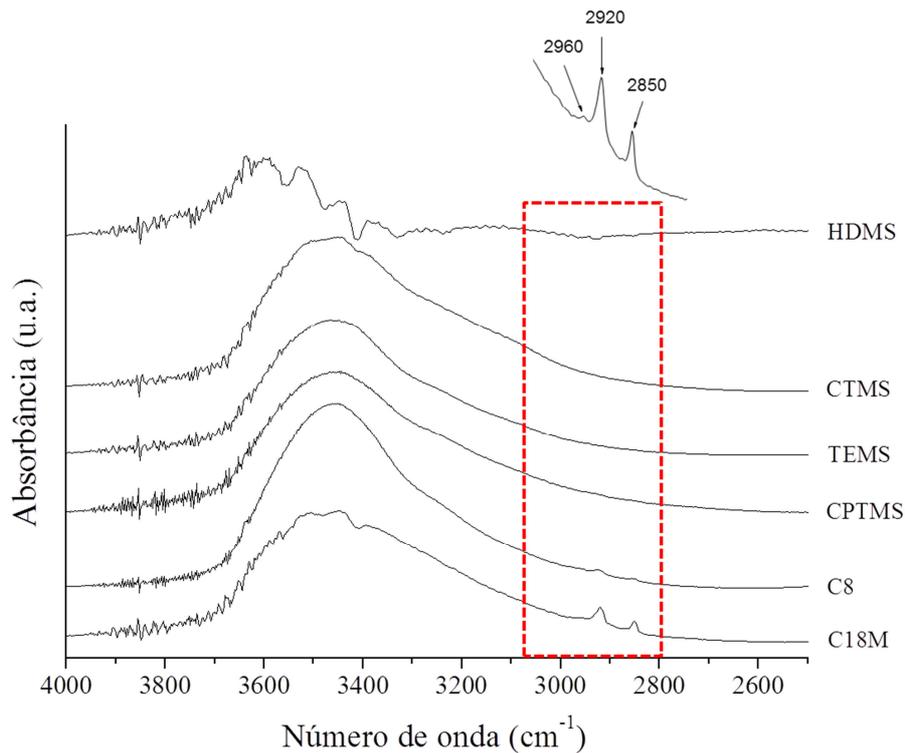


Figura 24. Espectros de FTIR na região de 4000-2500 cm^{-1} das amostras obtidas com as reações RS-1.1_6h com adição de diferentes organosilanos.

A presença das bandas associadas aos grupos alifáticos provenientes dos organosilanos adicionados na reação de síntese é apenas observada para as amostras com C8 e C18M da reação RS-1.1_6h (Figura 24). A banda localizada por volta de 2960 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 . Já as bandas próximas à 2920 e 2850 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_2 .¹³⁶ Para as demais amostras não foi observada a presença de estiramentos característicos de compostos orgânicos pela análise de FTIR.

A Figura 25 apresenta os termogramas e suas respectivas derivadas (detalhe) para a zeólita Sodalita obtida na presença de diferentes organosilanos.

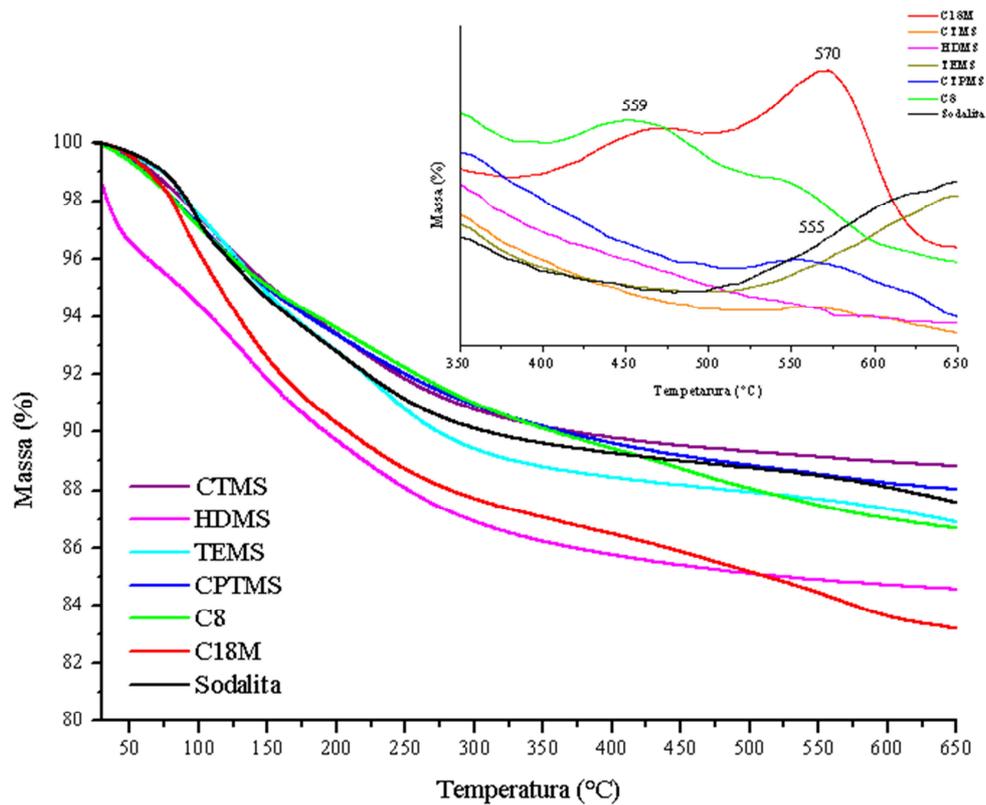


Figura 25. Termogramas e suas respectivas derivadas (detalhe) para a zeólita Sodalita obtida na presença de diferentes organosilanos. Aquecimento até 650°C com uma rampa de 10 °C/min.

Conforme apresentado na Figura 25, uma perda acentuada de massa observada em aproximadamente 100 °C pode ser atribuída à perda de água fisisorvida superficialmente.¹³⁷ Duas outras etapas de perdas de massa foram observadas: (i) uma abaixo de 200 °C que pode ser devido à dessorção da água fisisorvida no interior dos poros da zeólita¹³⁸, também observada na presença de organosilanos. E outra (ii) entre 400 e 600 °C, atribuída à decomposição de organosilanos tendo em vista que este evento térmico não foi observado na zeólita Sodalita pura. Cabe destacar que a temperatura de decomposição foi maior que aquela temperatura do ponto de ebulição correspondente do organosilano livre para as amostras C8, C18M e CTPMS (vide Tabela 16), o que pode indicar que, nestes casos, as unidades de organosilano estejam ligadas à estrutura da zeólita.^{138, 139}

Tabela 16. Eventos térmicos para as zeólitas Sodalita sintetizada na presença de diferentes organosilanos.

Amostra	Perda de massa (%) 650°C	Perda de massa (%) 350°C – 600°C	Ponto de ebulição - Organosilano puro (°C)	Temperatura de decomposição (°C)
Sodalita	13,6	1,3	-	-
C8	14	2,9	85	458
CPTMS	12,1	1,8	195	555
TEMS	14	1,3	142	-
HDMS	15,7	1,4	100	-
CTMS	11,3	1,2	56	-
C18M	17,6	3,1	170	465

De acordo com McElwee¹⁴⁰, a temperatura de decomposição dos organosilanos varia com a natureza do suporte. Por exemplo, o início da decomposição do C18M pode variar de 250 °C para uma espécie monodentada a 440 °C para espécies bidentadas. Assim, com base nos dados apresentado na Figura 25 e na Tabela 16, a análise da DTG sugere que a decomposição inicia em cerca de 400 °C, tanto para C8 quanto para o C18M.

4.2.1.3 Reações com adição de diferentes teores de organosilano

Na continuidade dos estudos de adição, *in situ*, dos organosilanos no meio reacional, considerou-se a hidrofobicidade gerada no produto final. Assim foi investigada a adição de diferentes teores dos organosilanos C8 e C18M, com adição de 1, 3, 5 e 8 % p/p em relação a SiO₂ adicionado no início de cada reação. A reação RS-1.1_48h foi tomada como referência para os parâmetros de síntese.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas a partir da metodologia RS-1.1_48h com a adição de 1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao SiO₂ adicionando no início de cada reação para os organosilanos C8 e C18M, respectivamente.

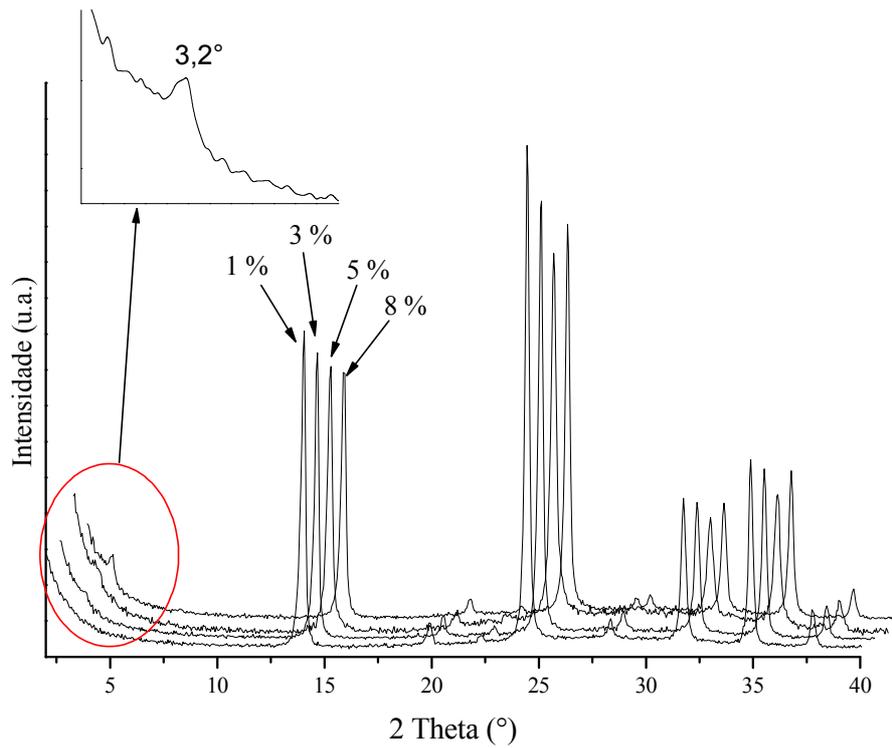


Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C8, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h.

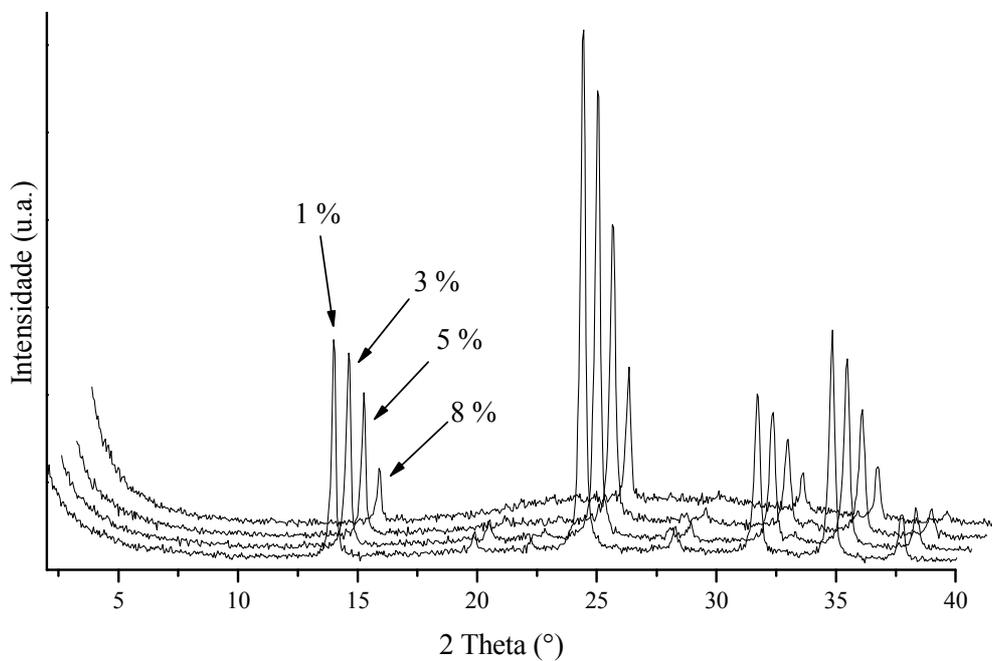


Figura 27. Difratogramas de raios X das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C18M, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h.

No entanto, não se pode negligenciar o fato de que a presença de tais porções orgânicas podem perturbar a estrutura da zeólita resultante, conforme mostrado nas Figuras 26 e 27: o aumento do teor de octil- ou octadecilorganosilano provoca uma redução da cristalinidade, sendo que essa redução foi mais significativa quando usado o organosilano contendo o ligante octadecil.

A presença dos organosilanos sobre a superfície da zeólita pode ser confirmada através da comparação da micrografia das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C8 e C18M, antes e depois da calcinação (600°C). Conforme ilustrado na Figura 28, para ambos os organosilanos, em todos os teores, é observada a formação de uma partícula maciça com uma película aparente de revestimento sobreposta. Após a calcinação (C8C e C18MC), a película é removida expondo uma porosidade criada pela presença do organosilano. Não é observada uma grande diferença nos poros quando comparadas as amostras obtidas com C8 como aquelas obtidas com C18M.

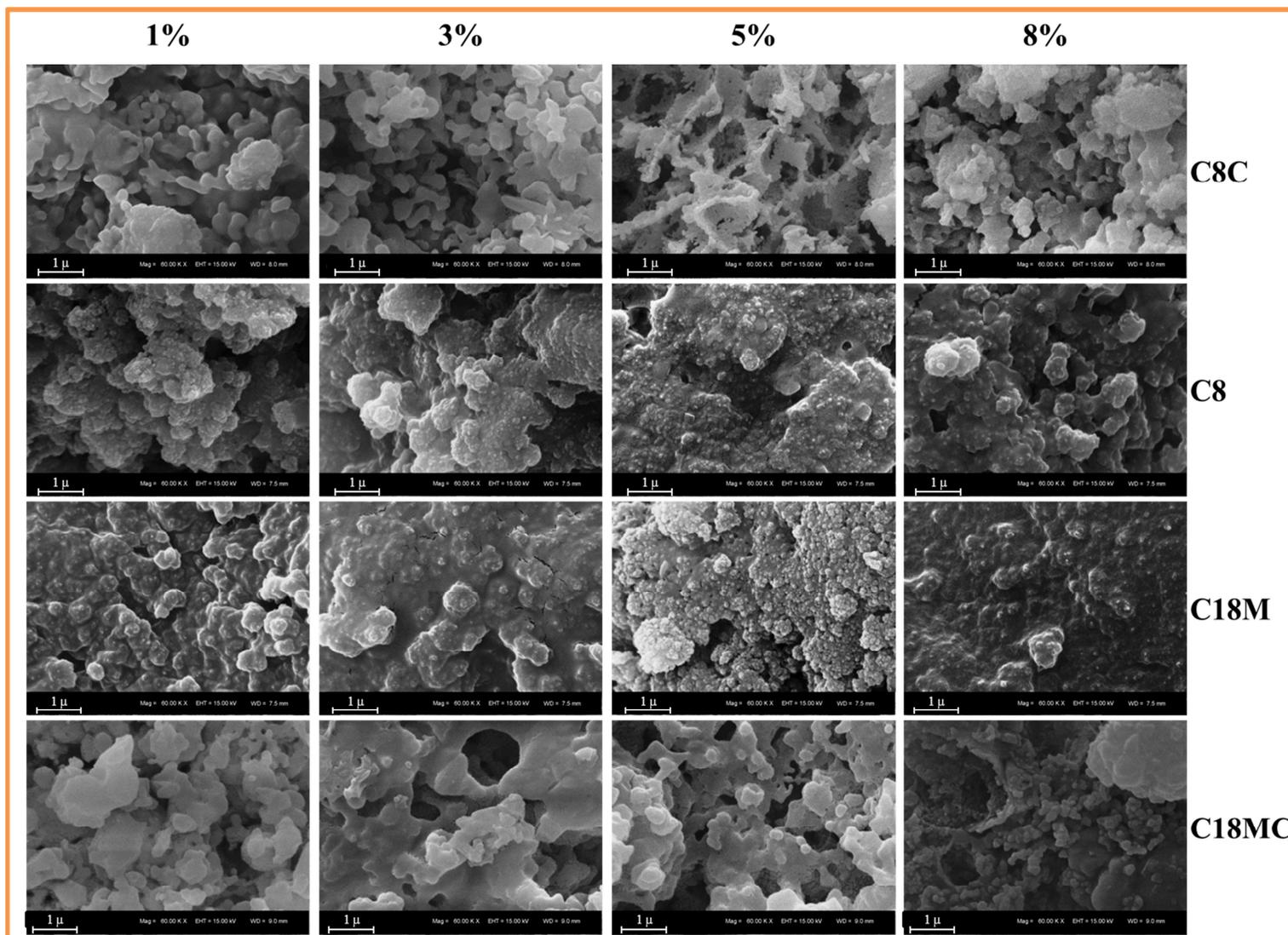


Figura 28. Imagens de SEM das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de C8 e C18M, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação). Tempo de reação: 48 h. Aumento = 60000 x e voltagem = 15 kV.

A Figura 29 apresenta as curvas de SAXS para as amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores dos organossilanos C8 e C18M (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação).

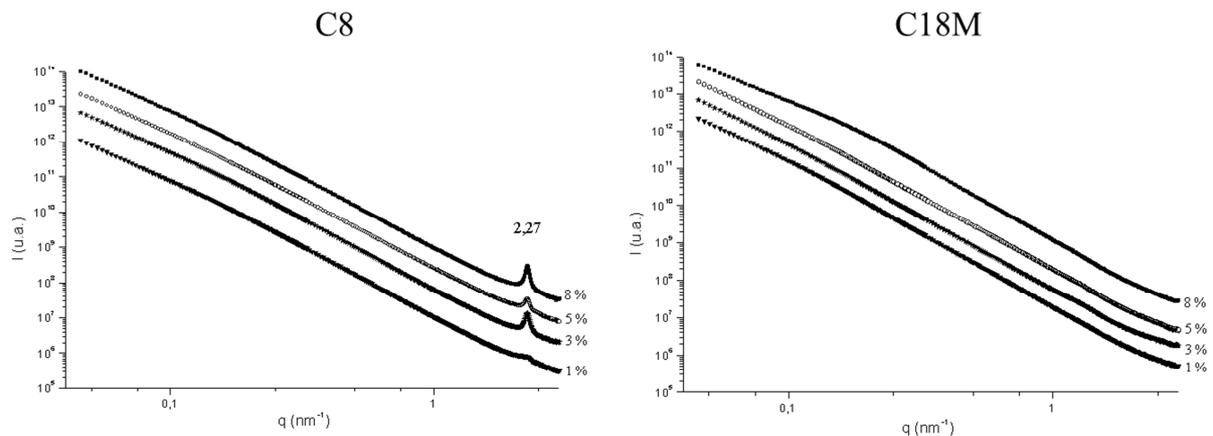


Figura 29. Curvas de SAXS das amostras produzidas em reações com a adição de diferentes teores de organossilano, (1, 3, 5 e 8 % p/p em relação ao silício utilizado na reação).

De acordo com a Figura 29, a amostra C8 exibe um pico em $q = 2,27 \text{ nm}^{-1}$. Considerando a equação $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, pode-se atribuir este sinal àquele observado no difratograma de Raios X (detalhe da Figura 26). Este resultado sugere que o C8 pode estar induzindo a formação de uma nova conformação estrutural. De acordo com a literatura, picos detectados em baixo ângulo na região 2θ ($0,6 - 5,0^\circ$) podem ser relacionados à presença de fase mesoporosa do tipo *worm-like*.¹⁴¹

De acordo com a literatura, a presença dos grupos alquil dos organossilanos, que são ancorados na superfície da sílica, podem ser identificados pelo espectro de FTIR, através do estiramento C-H na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} . A banda localizada em aproximadamente 2962 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos CH_3 . As bandas em aproximadamente 2924 e 2854 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 .¹⁴² A posição destas bandas fornece uma ideia do ambiente intermolecular das cadeias alquilas, ou seja, suas posições são indicadores das interações entre as cadeias laterais e os metilenos ou grupos alquilo de cadeias vizinhas. Em outras palavras, os grupos alquilo podem ter duas conformações diferentes: (i) a *trans*, onde os grupos alquilo têm baixa mobilidade e são totalmente estendida e organizada, e (ii) e a *gauche*, onde os grupos alquilo têm alta mobilidade e encontram-se totalmente emaranhados e

desorganizados.¹³⁸ Os espectros de FTIR dos materiais híbridos na região entre 3000-2800 cm^{-1} encontram-se ilustrados na Figura 30, e podem ajudar a determinar a natureza das cadeias alquila no caso destes materiais híbridos.

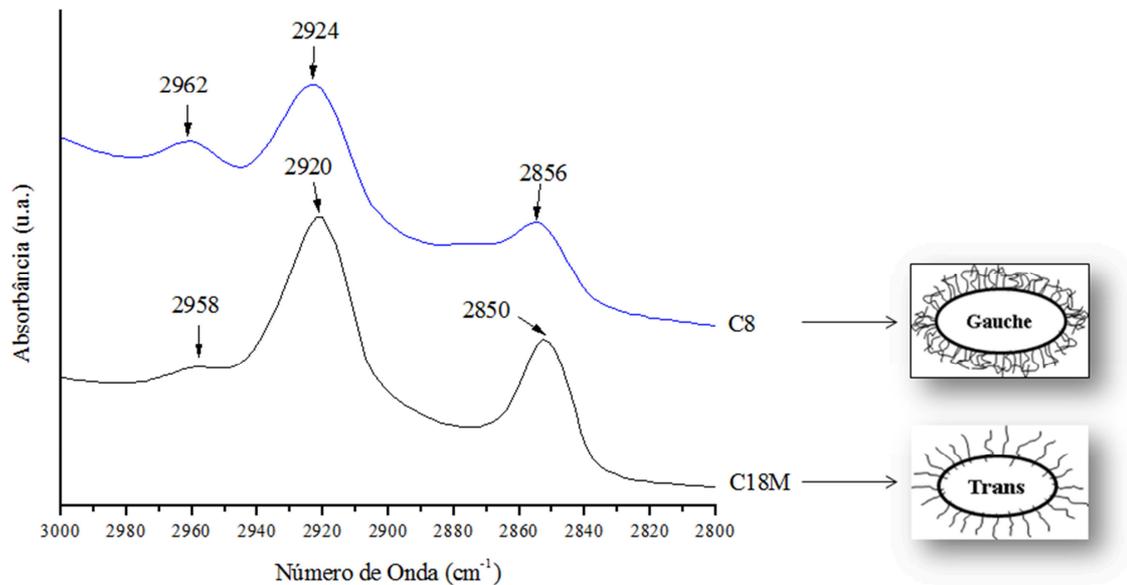


Figura 30. Espectros de FTIR dos materiais híbridos resultantes da adição dos organosilanos C8 e C18M, na região entre 3000-2800 cm^{-1} . Ambos com 5% do organosilano.

Conforme apresentado na Figura 30, os estiramentos simétricos e assimétricos do CH_2 e do CH_3 são distintos de acordo com o comprimento da cadeia alquila. Assim, para o caso da amostra contendo C18M, as bandas têm posições em 2958, 2920 e 2850 cm^{-1} , sugerindo a conformação dos grupos alquil de forma empacotada na superfície da zeólita (*trans*). Já o espectro da amostra com C8 apresenta as três bandas em 2962, 2924 e 2856 cm^{-1} . Este resultado indica uma maior desordem das cadeias alquila na superfície (*gauche*).¹³⁷

Para melhor avaliar o efeito da presença do organosilano nos materiais híbridos resultantes, foi realizada a análise de TGA para as amostras contendo diferentes teores (1, 3, 5 e 8 % p/p) dos organosilanos C8 e C18M. A perda de massa no intervalo de temperatura compreendido entre 350 $^{\circ}\text{C}$ e 600 $^{\circ}\text{C}$, conforme mostrado na Tabela 17.

Tabela 17. Perda de massa (%) no intervalo entre 350 e 600 °C para os sistemas híbridos com diferentes teores de C8 e C18M.

Tipo	Teor de Organosilano (% p/p)				
	0	1	3	5	8
C8	1,3	1,3	1,7	2,2	2,4
C18M	1,3	1,6	2,2	3,2	4,9

De acordo com a Tabela 17, a perda de massa aumenta com o aumento da quantidade de organosilano utilizado na síntese. Além disso, a perda de massa é maior para o sistema contendo C18M do que para o sistema com C8. Uma correlação linear foi observada entre a quantidade de organosilano empregada e a respectiva perda de peso no intervalo entre 350-600 °C: $y = 0,16x + 1,21$ ($R^2 = 0,93$) para C8 e $y = 0,48x + 0,94$ ($R^2 = 0,98$) para o C18M. Mostrando que método de síntese zeólita por reação seca possibilitou a incorporação dos organosilanos em diferentes teores.

4.2.2 Síntese de Zeólita Híbrida Obtidas pelo Método Hidrotérmico (em presença de H₂O)

Tendo em vista um estudo comparativo entre as rotas sintéticas RS e RU, neste item serão apresentados resultados obtidos da síntese da zeólita híbrida adaptando uma metodologia já conhecida¹¹⁸, para obtenção da zeólita NaA. Como diferencial foi adicionado ao gel de síntese diferentes teores de C8 e TEMS, sobre o total de SiO₂ usado na reação.

As Figuras 31 e 32 apresentam os difratogramas das amostras obtidas a partir das reações RU-1.1_4h_A_C8 e RU-1.1_4h_A_TEMS, na presença 1, 3 e 5 % p/p de organosilano sobre o gel de síntese.

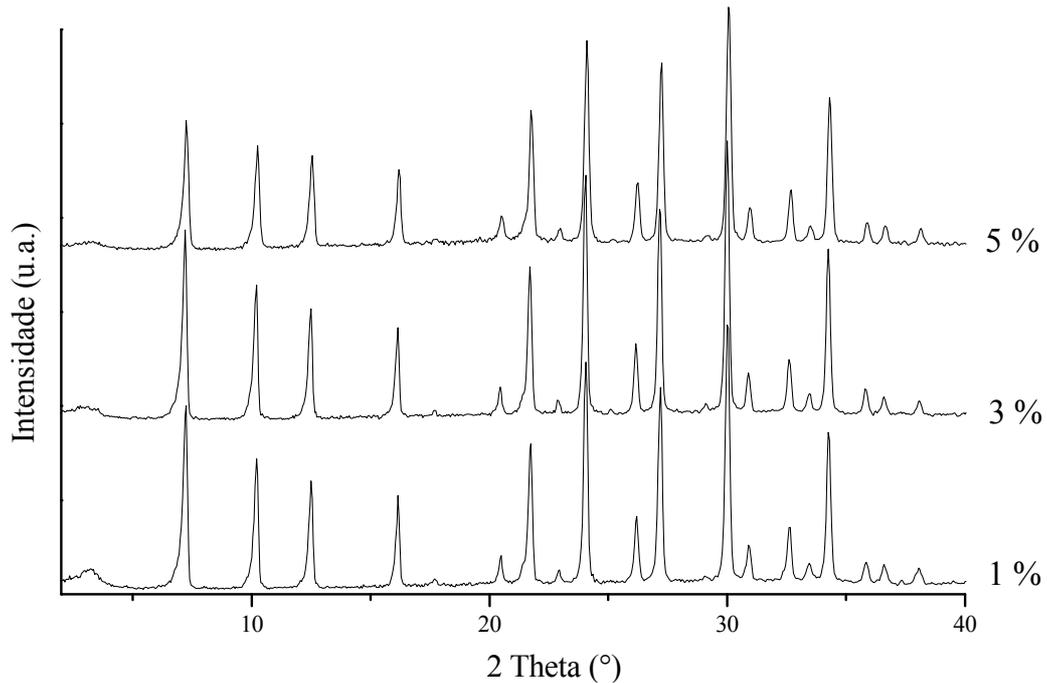


Figura 31. Difratogramas de raios X das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).

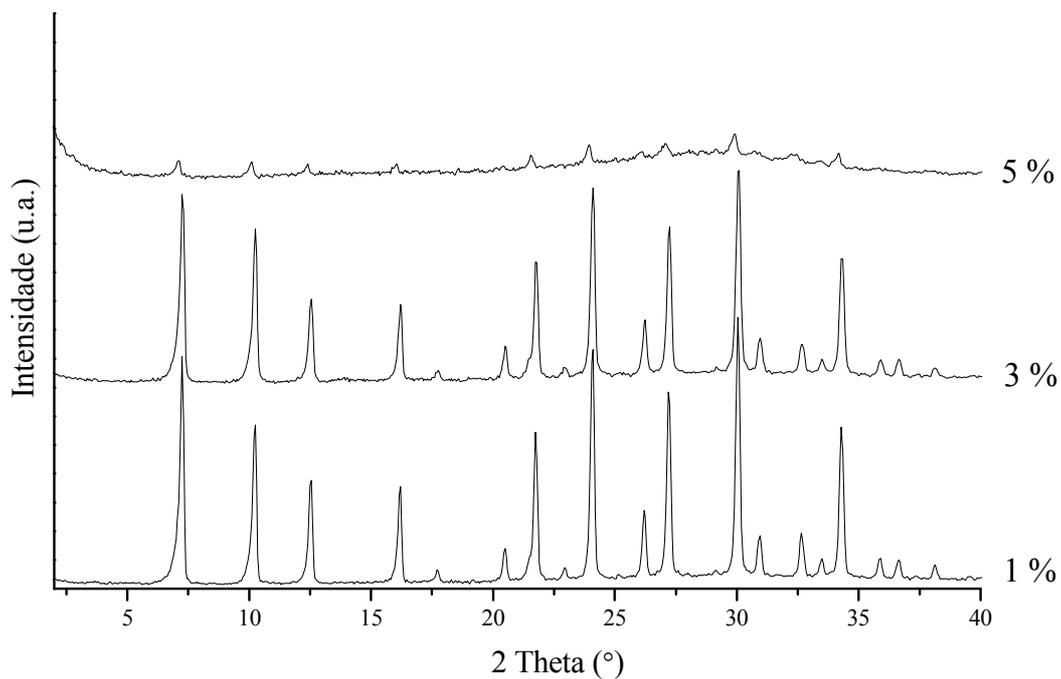


Figura 32. Difratogramas de raios X das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de TEMS (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).

Conforme observado nos difratogramas das Figuras 31 e 32 foi obtida a zeólita NaA como fase predominante. Para ambos os organosilanos, a adição de 1 e 3 % do mesmo não

causou perturbação a ponto de interferir na cristalização da zeólita. Com o aumento para 5 %, a intensidade dos picos diminui, sendo com maior significância para o TEMS. Este efeito pode estar relacionado à maior afinidade entre o TEMS com a SiO_2 , fazendo com que a metila atue com um bloqueador do crescimento cristalino.

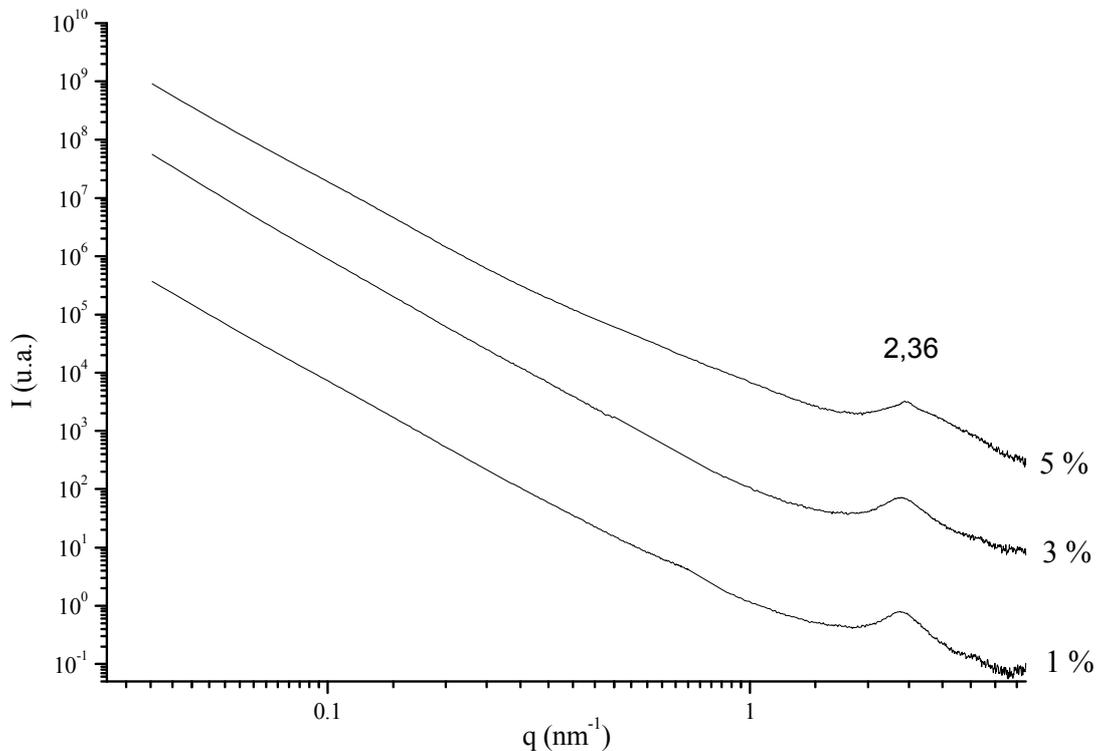


Figura 33. Curvas de SAXS das reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese).

Conforme já observado na Figura 29, a presença do organosilano C8 gera um pico alargado em baixo ângulo (ver Figura 31 em aproximadamente 3° em 2θ). Este resultado sugere que o C8 pode estar induzindo a formação de uma nova conformação estrutural o que pode ser confirmado pela presença de um pico em aproximadamente $2,36 \text{ nm}^{-1}$ nas curvas de SAXS (Figura 33). De acordo com a literatura, picos detectados em baixo ângulo na região 2θ ($0,6 - 5,0^\circ$) podem ser relacionados à presença de fase mesoporosa do tipo *worm-like*.^{141, 143}

Os espectros de FTIR na região de 4000 a 2500 cm^{-1} das amostras obtidas a partir das reações RU-1.1_4h_A_C8 e RU-1.1_4h_A_TEMS, na presença 1, 3 e 5 % de organosilano, são mostrados nas Figura 34a e b, respectivamente.

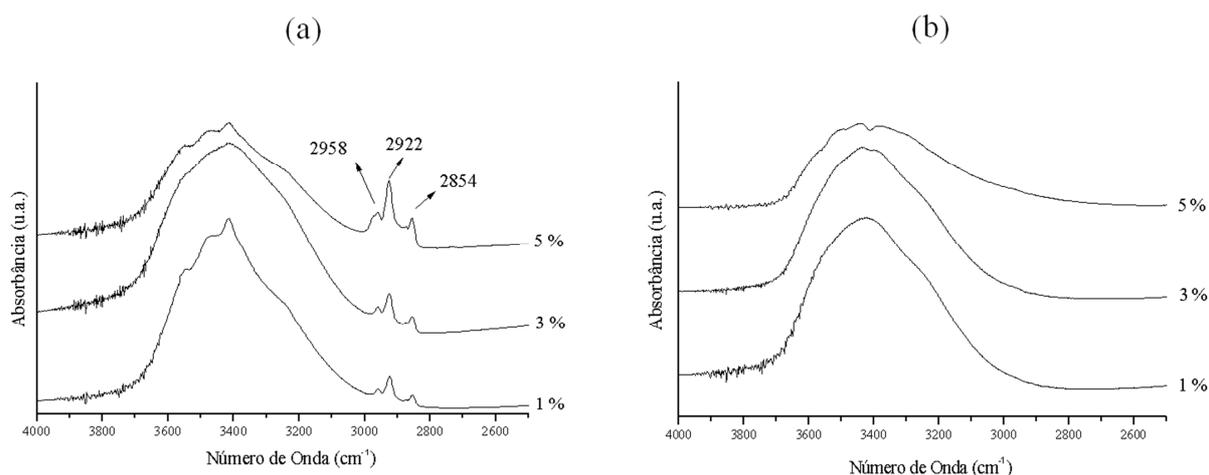


Figura 34. Espectros de FTIR na região de 4000-2500 cm^{-1} das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese) de C8 (a) e TEMS (b).

A presença das bandas associadas aos grupos alifáticos provenientes dos organossilanos adicionados na reação de síntese é observada apenas para as amostras com C8 (Figura 34a). O espectro da amostra com C8 apresenta as três bandas em 2958, 2922 e 2854 cm^{-1} . A banda localizada por volta de 2958 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 . As bandas por volta de 2922 e 2854 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_2 .¹³⁶ Para as amostras obtidas a partir da adição do TEMS (Figura 34b) não é observada a presença de estiramentos característicos de compostos orgânicos. Este resultado indica uma maior desordem das cadeias alquila na superfície (*gauche*).

As amostras foram caracterizadas em termos da morfologia por SEM. A Figura 35 mostra as imagens dos materiais sintetizados a partir da reação RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 e TEMS, 1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese.

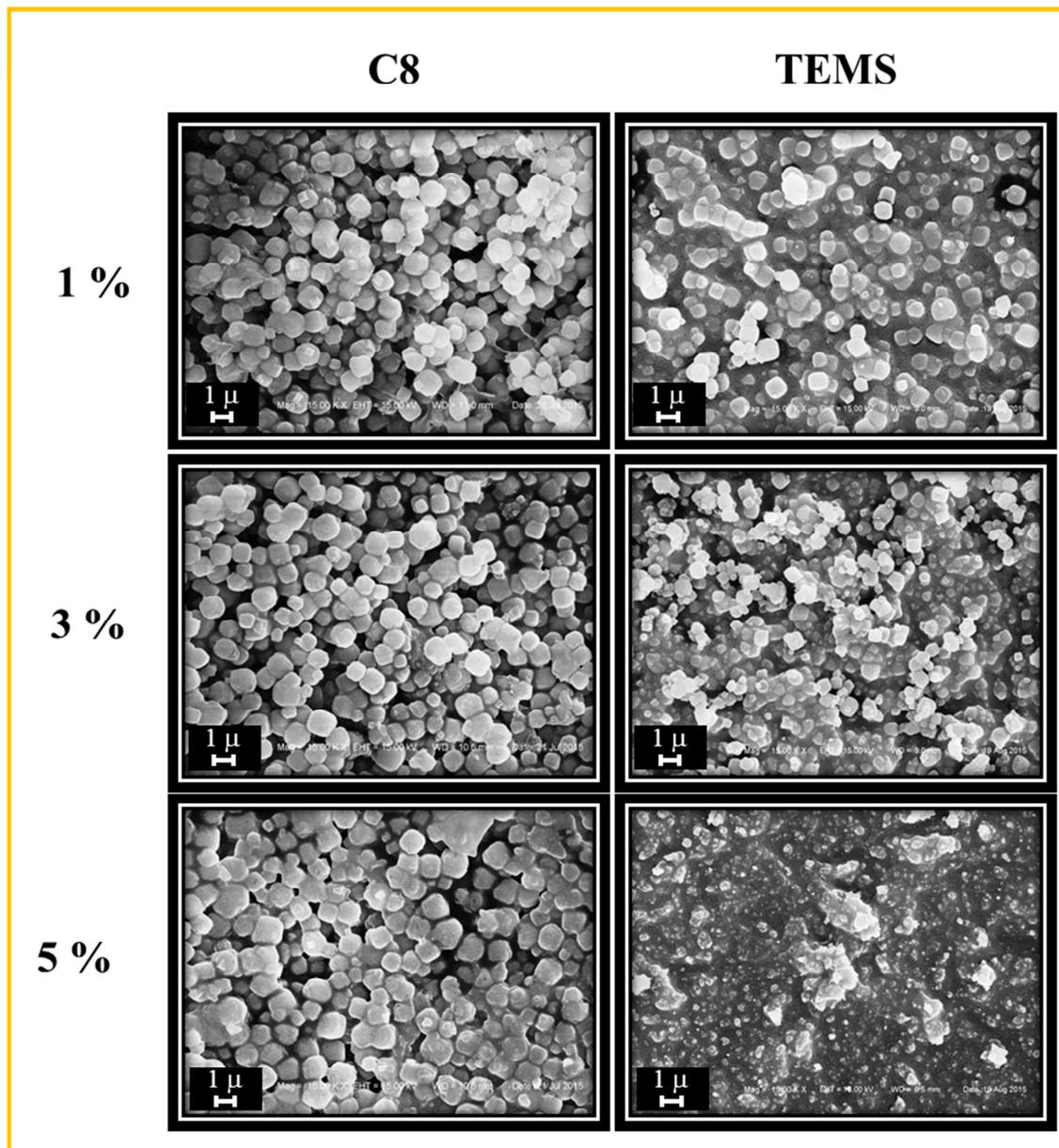


Figura 35. Micrografias (SEM) das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 e TEMS (1, 3 e 5 % p/p em relação ao gel de síntese). Aumento = 15000 x e voltagem = 15 kV.

Nas imagens da Figura 35, para todos os teores de C8 testados, é observada a presença de cristais de tamanho uniforme e com morfologia cúbica, característicos da zeólita NaA. Para as amostras preparadas com 1 e 3 % de TEMS é observada uma distribuição granulométrica mais ampla. Para 5 % não é observada a presença nítida de cristais cúbicos. Este efeito deixa mais clara a interferência que o TEMS causou no meio reacional. Esta interferência também pode ser observada a partir dos valores de área específica obtidos para as amostras e apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Valores da área específica (m^2/g) das amostras obtidas com as reações RU-1.1_4h_A com adição de diferentes teores de C8 e TEMS.

Sistemas	Teores de Organosilanos (%)		
	1	3	5
	Área específica		
RU-1.1_4h_A_C8	4	4	2
RU-1.1_4h_A_TEMS	7	15	48

Conforme apresentado na Tabela 18, para a sequência de reações contendo diferentes teores de C8, todas as amostras apresentaram valores de área específica baixos, característicos da zeólita NaA. Já as amostras obtidas com a adição de TEMS mostraram uma tendência crescente do valor de área específica, conforme se aumentou o teor de TEMS adicionado à reação, que é um indicativo de um menor grau de cristalinidade, já observado nos XRD da Figura 32.

Como avaliação final, as amostras também foram caracterizadas em termos da avaliação do ângulo de contato. A Tabela 19 e a Figura 36 apresentam os resultados para as amostras que apresentaram hidrofobicidade, tanto para a síntese em reação úmida (RU) quanto em reação seca (RS). O comportamento da gota sobre a superfície indicará diferentes situações de molhabilidade de uma superfície sendo que para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica e para $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é considerada hidrofóbica.¹⁴⁴ Com medida do ângulo de contato, medido com água, foi possível identificar a interferência dos organosilanos na superfície das amostras sintetizadas e assim classificá-las em termos de hidrofobicidade.

Tabela 19. Medidas do ângulo de contato para as amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de organosilano (1-8 % p/p de C8 e C18M).

Amostra	Ângulo ($^\circ$)	
	C8	C18M
RU-1.1_4h_A_1%	142	-
RU-1.1_4h_A_3%	132	-
RU-1.1_4h_A_5%	113	-
RS-1.1_48h_1%	-	15
RS-1.1_48h_3%	-	42
RS-1.1_48h_5%	115	50
RS-1.1_48h_8%	84	83

Todas as amostras obtidas a partir da adição de organossilano foram avaliadas nas medidas de ângulo de contato. As zeólitas Sodalita e a NaA, isentas de organossilanos, também foram avaliadas, sendo que na Tabela 19, são apresentados apenas os valores das amostras que apresentaram algum grau de hidrofobicidade. Nas demais amostras, com e sem organossilano, ocorreu a absorção da gota e não foi possível realizar a medida. As amostras sintetizadas com a adição de organossilanos com cadeias alquila maiores, com 8 e 18 átomos de carbono, foram as únicas que apresentaram hidrofobicidade.

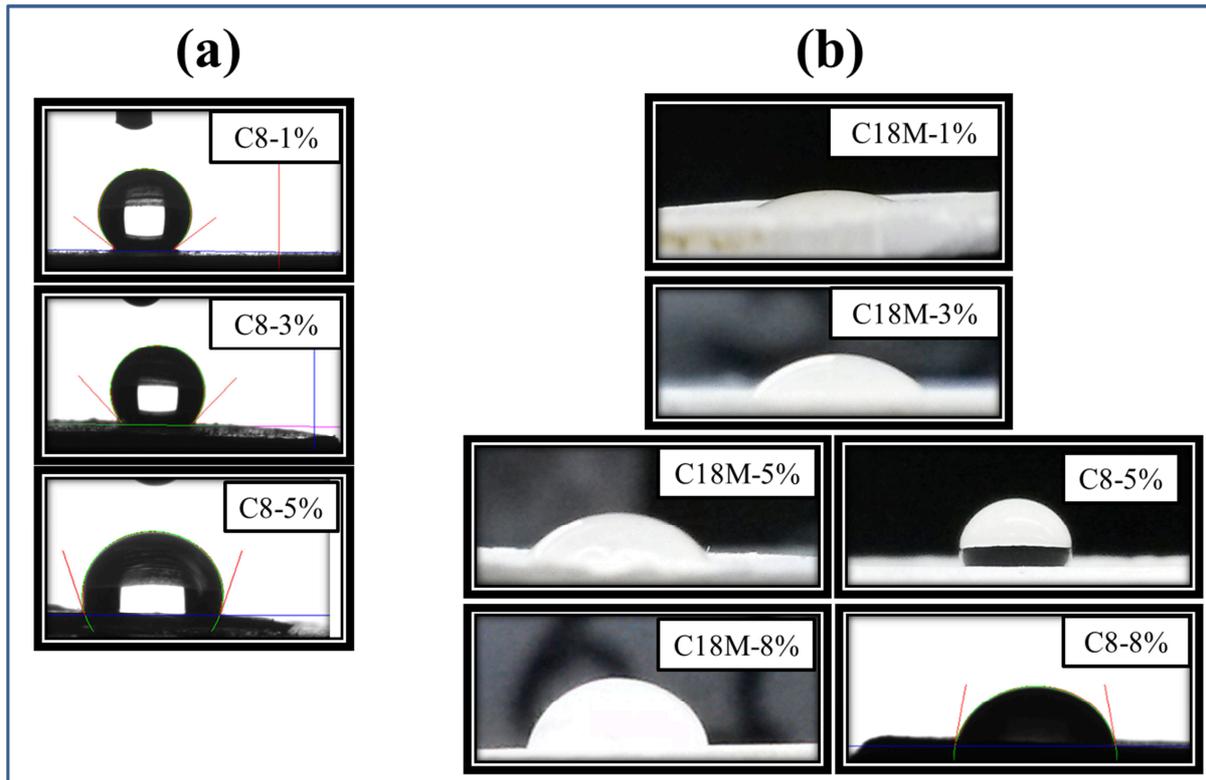


Figura 36. Imagens ilustrativas da análise de ângulo de contato para as amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de organossilano (1-8 % p/p de C8 e C18M). (a) RU-1.1_4h_A e (b) RS-1.1_48h.

Na Figura 36, observamos imagens ilustrativas das gotas formadas na superfície dos materiais sintetizados na presença dos organossilanos C8 e C18. Nas reações úmidas (a) foi observado um decréscimo da hidrofobicidade com o aumento do teor de C8 adicionado na reação. Isso pode estar relacionado à menor interação do organossilano com a estrutura da zeólita formada devido ao seu excesso com a formação de estruturas independentes deixando a superfície da zeólita mais exposta e, desta forma, com maior molhabilidade. Resultados semelhante também são relatos na literatura:¹⁶ para zeólita modificada com organossilano pós-síntese, modificação de uma zeólita com C18 proporcionou um ângulo de contato de 135°.

Para as sínteses em reação seca **(b)**, também foi avaliada a influência da quantidade de organosilano no meio reacional. Para aquelas amostras contendo C18M é observada a relação do aumento da hidrofobicidade com o aumento da quantidade de organosilano, com um ângulo máximo de 83° quando adicionados 8 % do organosilano. Já as amostras contendo C8, em 1 e 3% (imagens não mostradas), a gota foi adsorvida lentamente não sendo possível realizar a medida. Com 5 e 8 %, o ângulo foi de 115° e 84°, respectivamente.

A hidrofobicidade, que está relacionada à presença das bandas associadas aos grupos alifáticos provenientes dos organosilanos na superfície das amostras, para as amostras RS-1.1, que apresentaram valores menores de 115°, pode ser um indicativo de uma superfície bifuncional, que apresenta um grau de hidrofobicidade, mas ainda permite a aproximação e interação com meios hidrofílicos.

4.3 SCALE-UP DA SÍNTESE DA ZEÓLITA SODALITA EM REAÇÃO SECA

Esta etapa consistiu em validar o método de síntese em reação seca, mostrando que o mesmo pode ser escalonado facilmente. Para isso, o sistema de homogeneização foi adaptado de forma que fosse possível obter maiores volumes de material sem onerar o processo. Assim, o sistema escolhido foi o moinho de bola, que é projetado para proporcionar a interação das partículas com as esferas em movimento. A partir de um processo controlado, esse se mostrou adequado para promover a homogeneização das matérias primas usadas na síntese. Conforme já descrito no item 3.2.5, as reações de síntese foram projetadas para a obtenção da zeólita Sodalita pura (denominada Sod) e da zeólita funcionalizada com 5% p/p de C8 (denominada de SodC8.5). O escalonamento se deu em duas rotas: a primeira gerando 55 g e a segunda, produzindo 220 g do produto final, tanto para a Sod quanto para SodC8.5.

Como pode ser observado na Figura 37, o resultado do teste de scale-up para o preparo de 220 g de produto final, em ambos os casos, foi obtida a zeólita Sodalita. No detalhe ainda é possível observar que a amostra SodC8.5 apresenta hidrofobicidade com ângulo de contato de aproximadamente 85°. Sendo assim, tudo indica que foram mantidas as propriedades desejadas, mesmo com o aumento da escala.

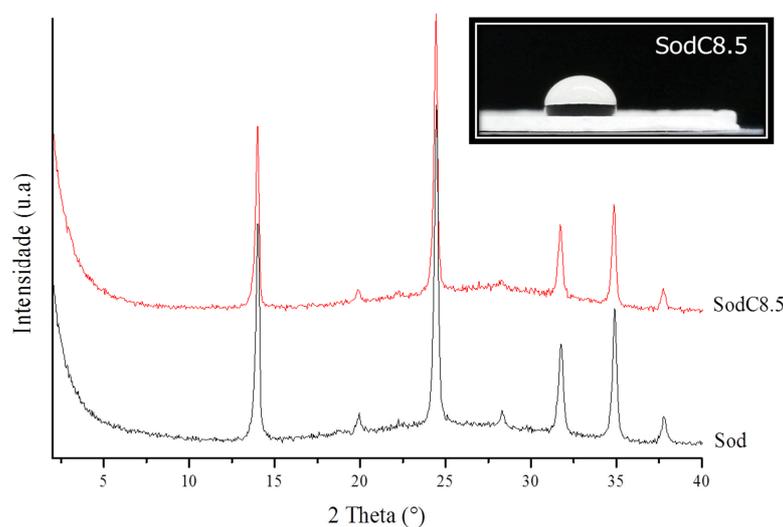


Figura 37. Difratogramas de raios X das amostras Sod e SodC8.5 obtidas no teste de scale-up. No detalhe a medida do ângulo de contato para a amostra SodC8.5.

Tanto a Sod quanto a SodC8.5, tiveram sua performance avaliada como aditivo em elastômeros fluorados.

4.4 USO DAS ZEÓLITA SODALITA HÍBRIDA, OBTIDA PELA SÍNTESE EM REAÇÃO SECA, COMO ADITIVO EM ELASTÔMEROS FLUORADOS

Antes de passar à discussão dos resultados, cabem algumas informações referentes à matriz polimérica empregada no presente trabalho para incorporação das zeólitas híbridas.

4.4.1 Considerações Sobre a Matriz Polimérica

Segundo a Norma DIN 53501,¹⁴⁵ o termo borracha é definido como sendo um elastômero reticulável (vulcanizável) em temperaturas inferiores a sua temperatura de decomposição. A borracha pode ser de origem: (i) natural (NR) quando obtida a partir do látex extraído de plantas ou (ii) sintética. Existe uma grande variedade de borrachas sintéticas, dentre as quais, pode-se citar: copolímero estireno-butadieno (SBR), poli-isopreno (IR), polibutadieno (BR), copolímero etileno-propileno (EPDM), policloropreno (CR), copolímero acrilonitrila-butadieno (NBR), silicone (MVQ), polifluorocarbono (FKM), etc. Para o desenvolvimento deste trabalho foi escolhido o elastômero do tipo polifluorocarbono (FKM Tipo 2^{†††(146)}), por possuir propriedades químicas e físicas necessárias para atuar em condições agressivas de operação.

Também conhecidos como fluoroelastômeros, os FKMs foram introduzidos no mercado no final dos anos 1950 e desde então diversas pesquisas têm sido feitas para oferecer FKM com diferentes níveis de resistência química e diferentes sistemas de cura que melhoram suas propriedades mecânicas e de sua resistência ao calor permitindo temperatura de uso contínuo de 205°C. Importantes características podem ser atribuídas ao FKM, tais como: resistência à chama e à oxidação; resistência a combustíveis, solvente e óleos; e resistência a ambientes quimicamente agressivos como em meio básico e com hidrocarbonetos aromáticos. A resistência química e ao calor pode ser atribuída à alta energia de ligação do C–F (480 kJ/mol), que é mais forte que a ligação C–C (370 kJ/mol).^{147, 148}

As principais aplicações para os FKMs, esta na fabricação de anéis O-ring, guarnições e selos, nas indústrias aeroespacial, automobilística e química, que têm exigido maior resistência a produtos químicos a custos baixos.^{149, 150, 151, 152} No entanto, todas as

^{†††} Tipo 2: Terpolímero do tetrafluoretileno, hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno.¹⁵⁸

modificações que estão ligadas diretamente às propriedades químicas e térmicas do polímero, dizem respeito à alteração da configuração/estrutura do polímero. E estão sob controle dos fabricantes do polímero, que muitas vezes não têm interesse em criar novas configurações, uma vez que podem não ser economicamente atrativas.

Assim, uma alternativa para desenvolver materiais com melhores performances, sem modificar a estrutura polimérica, é desenvolver formulações adicionando aditivos e cargas que reflitam em ganhos de propriedades, tanto físicas quanto químicas. As zeólitas podem ser uma ótima alternativa para atingir os ganhos esperados.

A formulação dos fluorelastômeros é relativamente simples comparada com outras borrachas. Normalmente, os ingredientes padrões são: cargas, auxiliares de processo, um receptor ácido (óxido metálico), um ativador (hidróxido), agente de reticulação e acelerador (sistema de vulcanização) e pigmentos para peças coloridas.¹⁵³ O tipo e a quantidade de carga dependem das propriedades finais desejadas. Para peças pretas, a carga mais adequada e usada é o negro de fumo, que tem a melhor relação entre balanço econômico e propriedades físicas, uma vez que o aumento do teor de negro de fumo reduz o custo total do composto por custar até 1/30 do preço do FKM. Para peças coloridas, o negro de fumo não pode ser usado devido ao seu alto poder de pigmentação. Assim se usam cargas claras especiais, em FKM a mais usada é a Sílica Aerosil® R972, no entanto, seu custo é 15 a 20 vezes superior ao do negro de fumo, o que eleva o custo final do produto. Esse elevado custo abre um precedente para desenvolver novas tecnologias no quesito cargas para polímeros.

Neste sentido, o aumento da resistência mecânica dos FKMs sob ambientes quimicamente agressivos, foi reportado na literatura sob o uso de diferentes cargas alternativas. Um bom exemplo é a incorporação de óxido de grafeno¹⁵⁴ em compostos de FKM buscando diminuir a perda de propriedade mecânica (resistência à tensão) e de barreira a líquido quando o material é utilizado como vedação na indústria de petróleo. Os resultados mostraram que grafeno contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira. A argila montmorilonita organomodificada¹⁵⁵ também foi incorporada em um terpolímero (FKM Tipo 2) utilizando métodos distintos de processamento, no estado fundido e em solução, apontando aumento na estabilidade térmica do composto obtido.

O uso de argila modificada foi citado por Maiti e colaboradores¹⁵⁶, que estudaram os ganhos em estabilidade térmica em compostos de FKMs ao carregá-los com argila Cloisite

Na⁺ e 20A (modificada com surfactante). O estudo mostrou que a energia de ativação da amostra carregada com argila Cloisite Na⁺ (169 kJ/mol) é superior a da Cloisite 20A (155 kJ/mol), e ambas são superiores que a do composto puro (145 kJ/mol). O uso das argilas Cloisite 15A e 20A¹⁵⁷ em compostos de FKM também foi avaliado quanto às propriedades mecânicas. Os resultados apontaram para perdas nas propriedades como alongamento, tensão e módulo de armazenamento. O efeito foi atribuído à presença de excesso do surfactante na argila. O uso das zeólitas A e X¹⁵⁸, como aditivo nas formulações de FKMs para evitar a formação de bolhas durante a vulcanização também é citado na literatura, e foram utilizadas de 1-5 phr.

Realizada essa breve explanação a cerca da matriz polimérica empregada no presente trabalho, passaremos para a discussão dos resultados obtidos com a incorporação das zeólitas híbridas a uma matriz polimérica fluorada (do Tipo 2), iniciando pela avaliação das propriedades reológicas e posteriormente propriedades físico-químicas dos compostos obtidos.

4.4.2 Propriedades Reológicas

Ao longo do texto será denominado de composto, o produto obtido a partir da mistura de todas as matérias-primas, seguindo o código: FKM-X-Y, onde: FKM corresponde à base da formulação; X ao tipo de carga; e Y a quantidade de carga. Assim, para o composto denominado FKM-SodC8.5-15, temos: Base (composta por 100 phr de Viton + 4,5 phr de MgO + 5 phr de Ca(OH)₂ + 1 phr de cera de carnaúba) - Carga (SodC8.5) - quantidade de carga (15phr).

4.4.2.1 Análise dos dados obtidos em misturador do tipo Haake.

Durante o processo de mistura no misturador tipo Haake, foram coletados dados de torque para todo compostos. A Figura 38 apresenta, de forma gráfica, o torque em função do tempo e o passo a passo do processo de mistura dos compostos expostos no item acima. Cada perda de torque (*) representa a abertura do misturador para a adição de uma nova matéria prima. Para um melhor controle, as matérias-primas foram adicionadas uma a uma. Somente era adicionada a próxima da sequência, após a estabilização do torque.

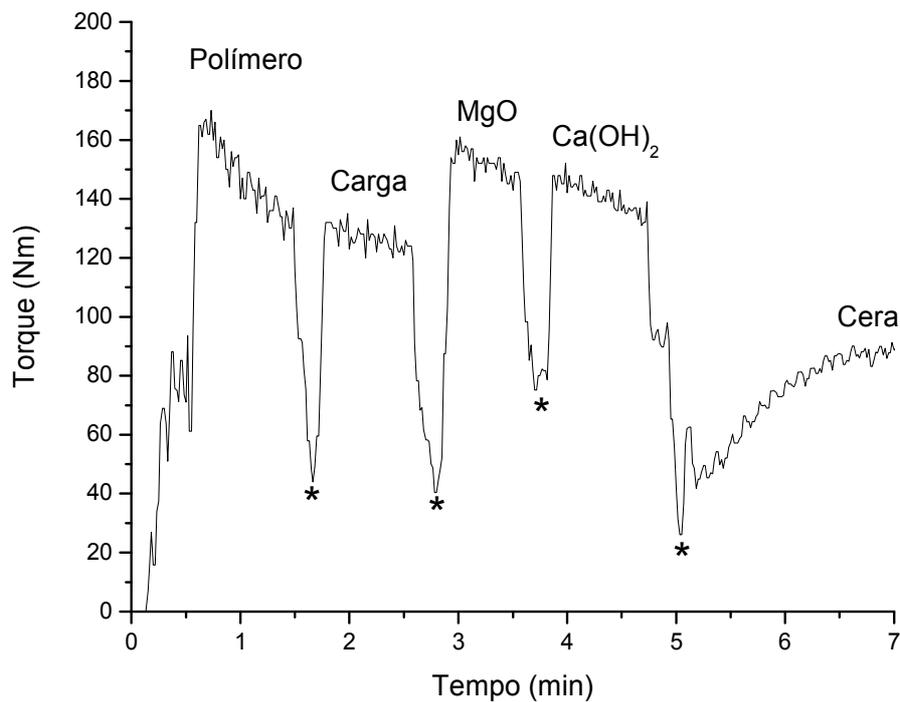


Figura 38. Curva do Torque em função do tempo. (*) perda de torque.

Na Tabela 20 são apresentados os dados referentes ao torque em dois momentos distinto: (i) no momento da adição da carga e (ii) ao final da mistura de todos as matérias primas. Zero (phr) representa o composto base, sem a adição de cargas teste.

Tabela 20. Dados de torque no momento da adição da carga e ao final da mistura dos compostos de borracha. Misturas realizadas no misturador Haake.

PHR	Torque (Nm)					
	NF990		SodC8.5		Sod	
	Carga	Final	Carga	Final	Carga	Final
0	137	95	137	95	137	95
1	109	77	126	85	114	80
3	109	80	126	85	120	80
5	115	83	126	85	127	80
10	115	83	137	93	139	85
15	118	91	140	93	135	92
20	126	96	144	93	136	93

Na Tabela 20, é observado um incremento nos torques com a adição de diferentes teores para todas as cargas tanto na adição da carga, quando ao final do processo. A carga SodC8.5 apresentou valores um pouco maiores que as demais cargas quando comparado com o mesmo teor. Este pode ser um indicativo de uma maior interação do elastômero com a carga resultando em um maior potencial de reforço deste material, devido à presença do C8.

4.4.2.2 Comportamento de cura

Os compostos de FKM obtidos pelo processo de mistura, acima descritos, foram caracterizados quanto as suas propriedades de cura (criação de ligações cruzadas), onde foram avaliados parâmetros como: Torque mínimo (ML), Torque máximo (MH), Tempo de segurança de processamento (Ts1) e Tempo ótimo de cura (T90). A Figura 39 apresenta o perfil das curvas reométricas dos compostos de FKM para as diferentes cargas. As Figura 40 e Figura 41 apresentam os parâmetros extraídos das curvas.

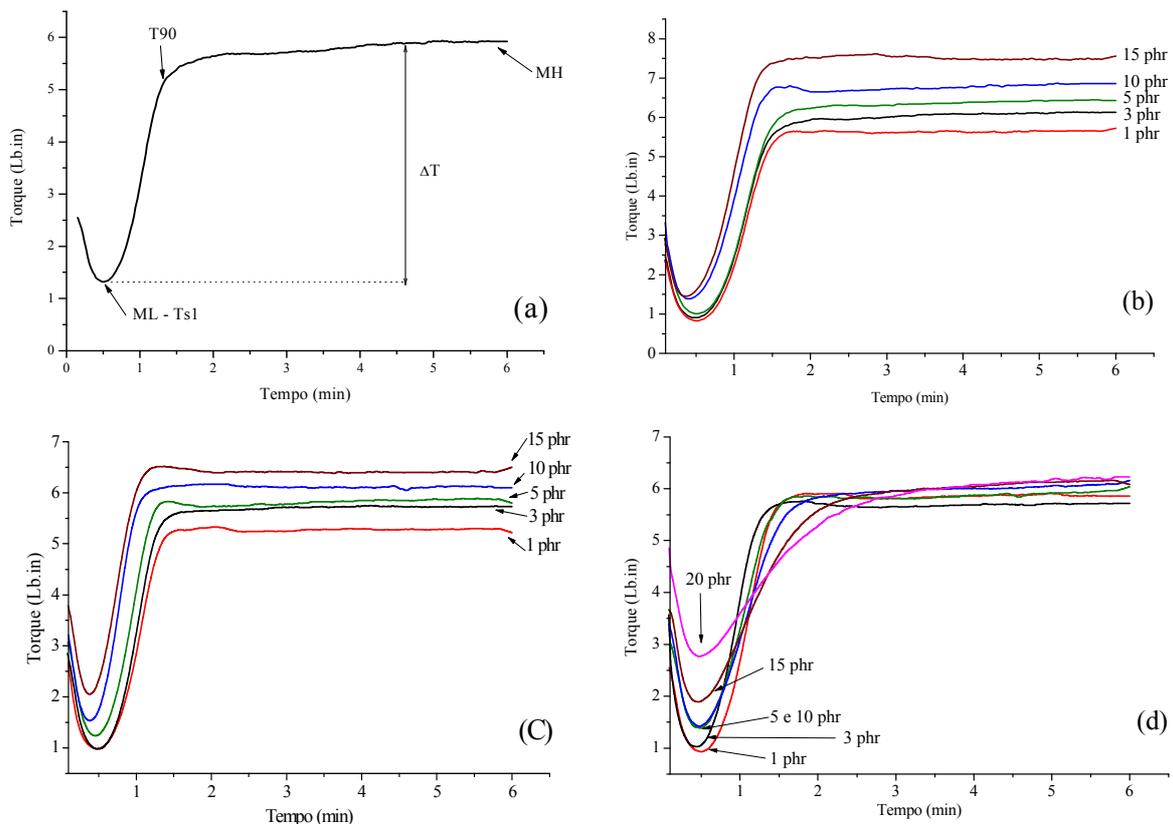


Figura 39. Curvas reométricas dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas. (a) FKM base, (b) FKM-NF990, (c) FKM-Sod e (d) FKM-SodC8.

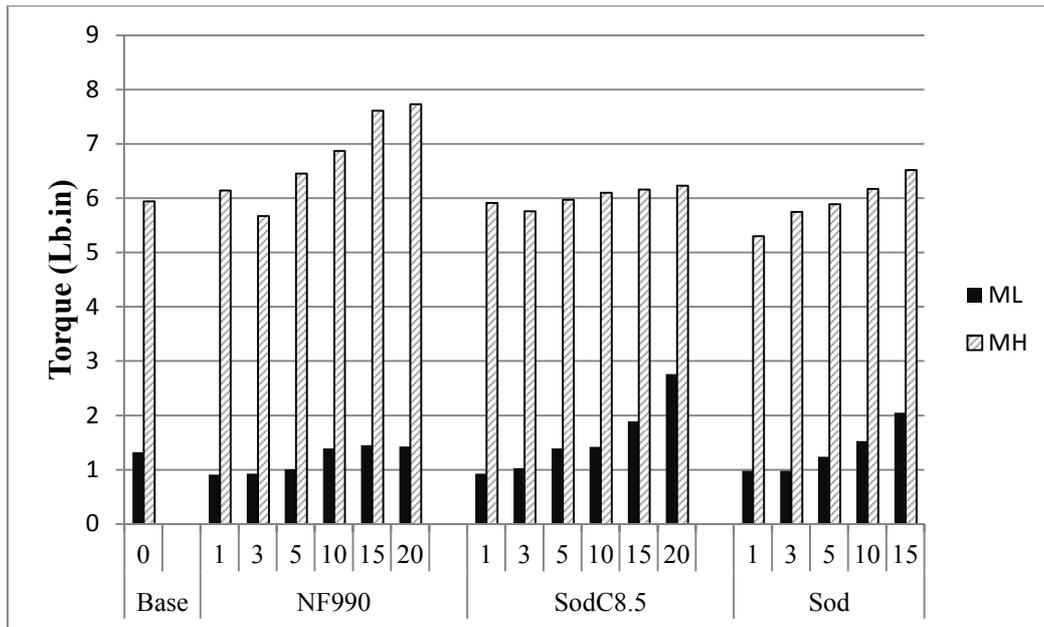


Figura 40. Torque máximo (MH) e Torque mínimo (ML) dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas.

Na Figura 40 é observado que o aumento dos teores de carga causou um aumento do torque máximo (MH). De forma geral, o aumento do valor de MH indica o incremento na densidade de reticulação do composto^{159,160} e conseqüentemente um indicativo de uma boa dispersão e capacidade de interação polímero-carga, com conseqüente incremento no reforço do composto resultante.^{161,162,163} O ML, fluidez máxima do composto ainda não vulcanizado, pode ser influenciado pelo trabalho mecânico desenvolvido no misturador durante a incorporação dos aditivos à base polimérica.¹⁶⁴ Uma vez que o tempo de mistura foi o mesmo para todos os compostos, a variação do ML observada pode ser atribuída à interferência da carga no meio. Os dados de ML vêm confirmar o fenômeno já observado na variação de torque no momento da mistura (Tabela 20): diminuição da fluidez com o aumento da quantidade de carga, mais intensamente quanto a carga SodC8.5 foi incorporada na matriz polimérica.

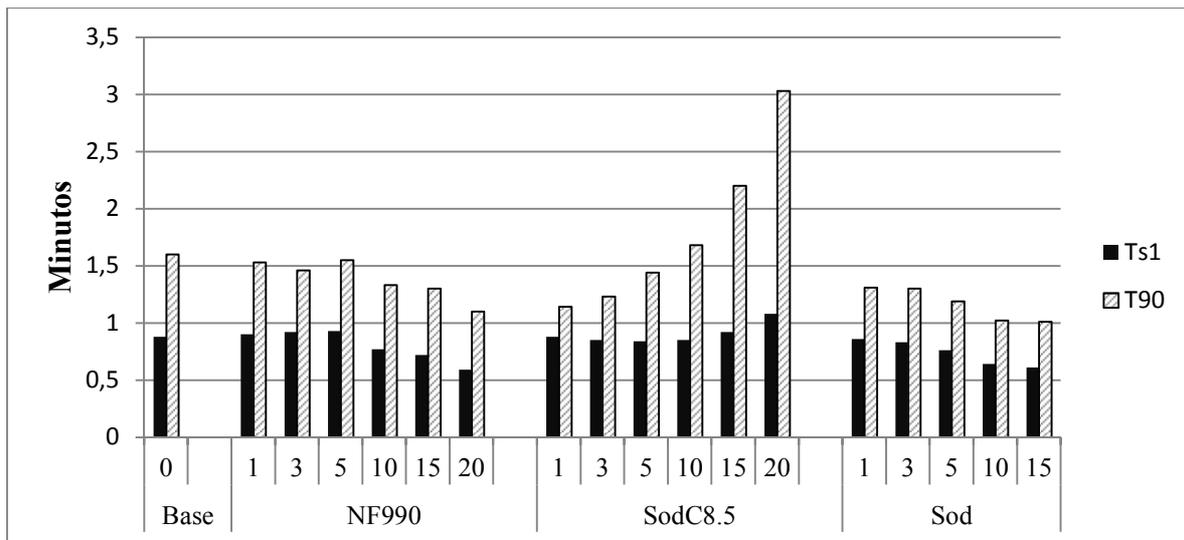


Figura 41. Variação dos parâmetros de cura, Ts1 e T90 dos compostos de FKM base e com adição de diferentes teores de cargas.

A Figura 41 apresenta a variação dos parâmetros de cura, Ts1 e T90. Seu controle é de grande importância para os processos de injeção, uma vez que ciclos de injeção longos diminuem a produtividade.^{165,166} Para baixos teores (até 5 phr), as três cargas avaliadas apresentam comportamento semelhante, tanto para Ts1 quanto para T90. Com o incremento da carga, a SodC8.5 retardou o T90, diferente do observado para o NF990 e Sod que diminuíram o tempo de início da cura (Ts1) em relação ao composto Base. O mesmo foi observado para o T90. Schmiegel relata a capacidade que as zeólitas têm em absorver os gases gerados durante o processo de cura, evitando o aparecimento de bolhas no produto final.⁷⁰ Hough e Duin vão mais além, apontando o uso de zeólitas como ativador em compostos de borracha, explorando justamente propriedades adsorventes destes materiais. Esta ativação pode ser incrementada com o pré-tratamento térmico da zeólita, para retirar a água e gases adsorvidos. Os autores mencionam ainda que a presença da água adsorvida nos poros não causa um efeito negativo significativo. Em contrapartida, a presença de componentes orgânicos de baixa massa molecular pode levar a um retardamento no processo de cura (T90).⁸³ Essa observação vem de encontro ao efeito observado para os compostos produzidos neste trabalho. Quando comparamos os diversos sistemas com o composto base, o aumento da Sod diminui o valor de T90 fazendo valer o efeito adsorvente da zeólita, que funciona nesse caso como um ativador. Já na adição de SodC8.5, apenas abaixo de 5 phr, o T90 diminui fazendo valer o efeito adsorvente da zeólita. Acima de 5 phr, é observado um incremento no T90; esse efeito pode ser consequência da absorção de hidrocarbonetos na superfície da

zeólita híbrida, sendo liberado durante o processo de cura.

4.4.3 Propriedades Físico-Químicas

Tratando de reforço de compostos de borracha, a avaliação das propriedades físico-mecânicas (Dureza, Tensão, Alongamento, Rasgamento e Inchamento) são de grande importância. A adição de cargas pode alterar essas propriedades. Para fins comparativos, o polímero base (sem adição de carga – 0 phr) foi também analisado. Da mesma forma, o efeito da carga de referência comercial (NF990) – negro de fumo – foi também avaliado.

A Figura 42 apresenta o comportamento dos resultados de dureza para os compostos de FKM contendo diferentes teores de N990, Sod e SodC8.5 e para o composto base (sem carga). Observa-se o aumento da dureza com o incremento do teor de carga (Sod e SodC8.5) de maneira muito semelhante aos compostos contendo NF990, deixando evidente que as cargas avaliadas apresentam capacidade.

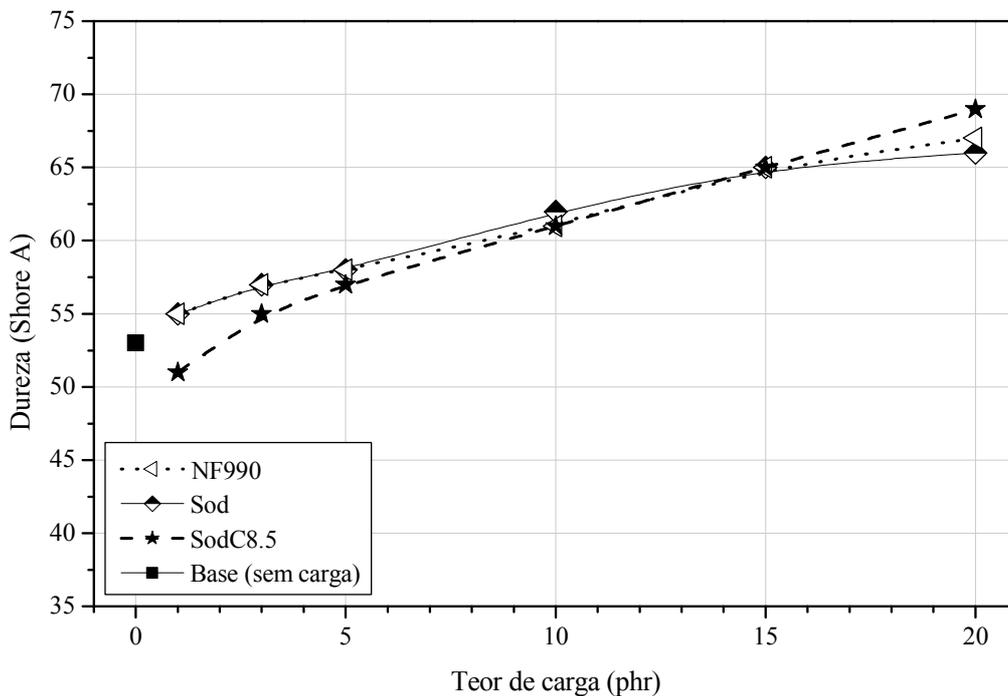


Figura 42. Medida da Dureza (Shore A) dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores. Erro ± 5 (Shore A).

O aumento da dureza torna o elastômero mais rígido, interferindo diretamente em propriedades como tensão e alongamento. Estas propriedades seguem uma relação entre si, ou

seja, com o incremento da adição de carga na base polimérica, a tensão tende a aumentar, enquanto o alongamento diminui.¹⁶⁷ Os resultados do comportamento de tensão e alongamento são apresentados nas Figuras 43 e 44, respectivamente, para os compostos de FKM contendo diferentes teores de N990, Sod e SodC8.5 e para o composto base (sem carga).

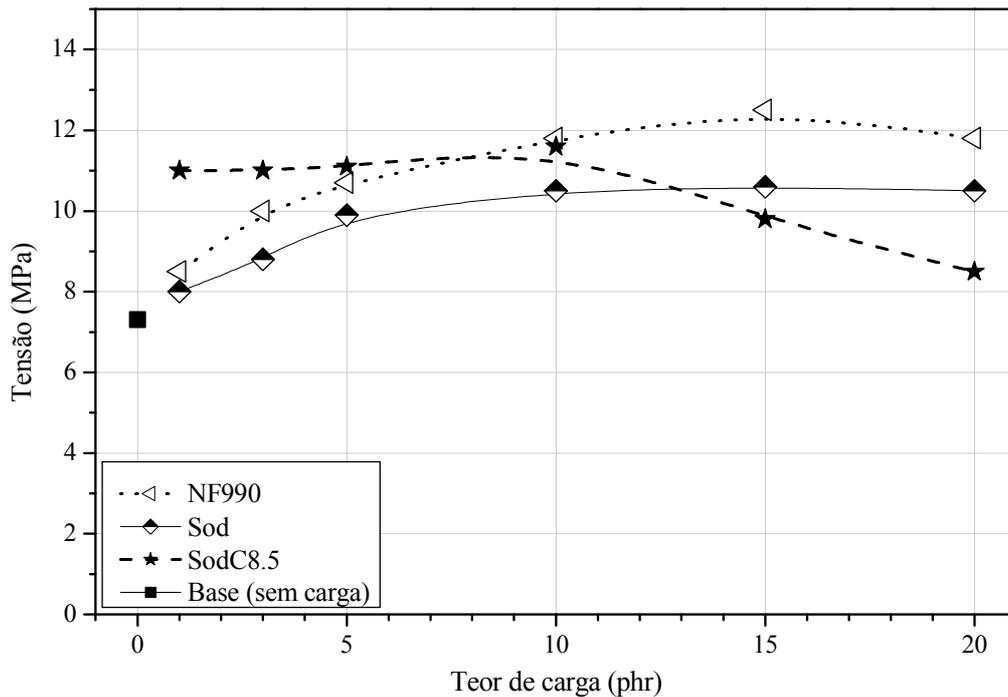


Figura 43. Medida de Tensão na Ruptura dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.

Na Figura 43, as cargas NF990 e Sod apresentaram comportamento semelhante para valores de tensão na ruptura, com incrementos à medida que a dosagem de carga aumentou, até um limite de 15 phr, quando foi observada uma estabilização. Com a adição de 1 phr, ambas apresentaram tensão de aproximadamente 8 MPa. Para maiores teores de carga, o NF990 apresentou tensões superiores ao da Sod para todos os pontos avaliados. A Carga SodC8.5 apresentou um comportamento diferente, com tensões elevadas em baixas dosagens: em 1 phr o valor de tensão foi de aproximadamente 11 MPa. Este valor se manteve estável até 10 phr, quando, a partir de 15 phr, foi observada um decréscimo no valor de tensão.

A Figura 44 mostra que a adição de carga, mesmo em baixos teores (1 phr), refletiu

em um ganho significativo nos valores de alongamento. As cargas Sod e NF990 apresentaram comportamento semelhante mostrando estabilidade até 10 phr e decréscimo a partir de 15 phr. A SodC8.5 apresentou um comportamento curioso: aumento do alongamento com o aumento do teor de carga. Este efeito pode ser entendido uma vez que para 15 e 20 phr, a tensão diminui, refletindo-se assim em um aumento do alongamento.

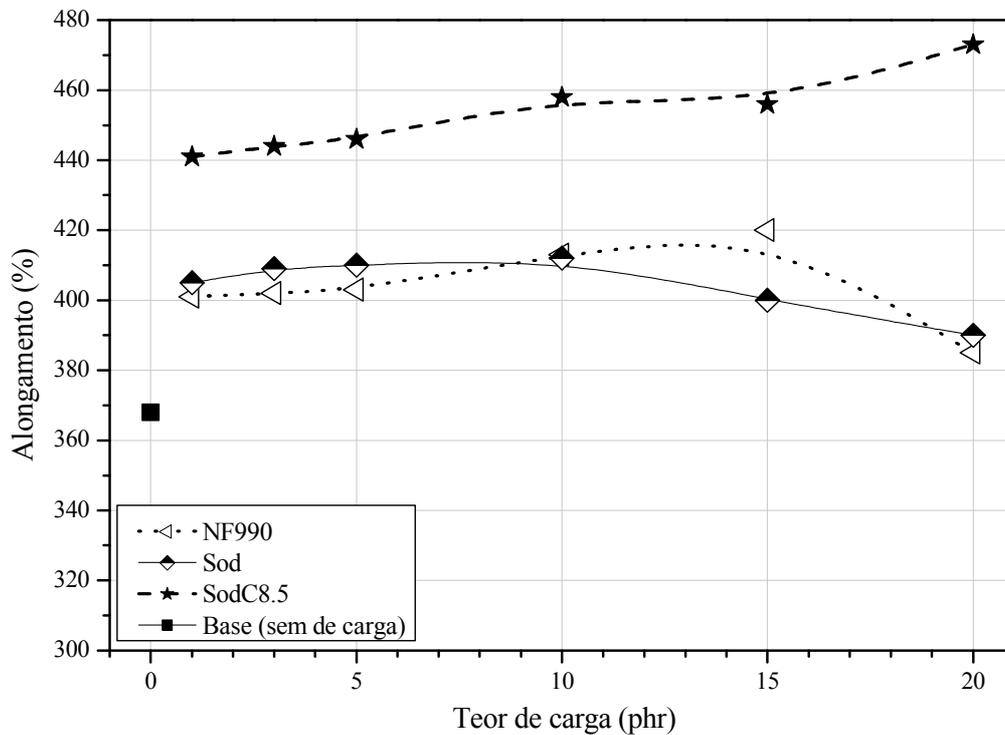


Figura 44. Medida do Alongamento na Ruptura dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.

A Figura 45 apresenta o comportamento dos resultados de resistência ao rasgo para os compostos de FKM contendo diferentes teores de NF990, Sod e SodC8.5 e para o composto base (sem carga). Tanto a Sod quanto a SodC8.5 apresentaram aumento na resistência ao rasgo, quando comparado ao NF990. Esse comportamento é mais um indicativo da boa compatibilidade polímero-carga.

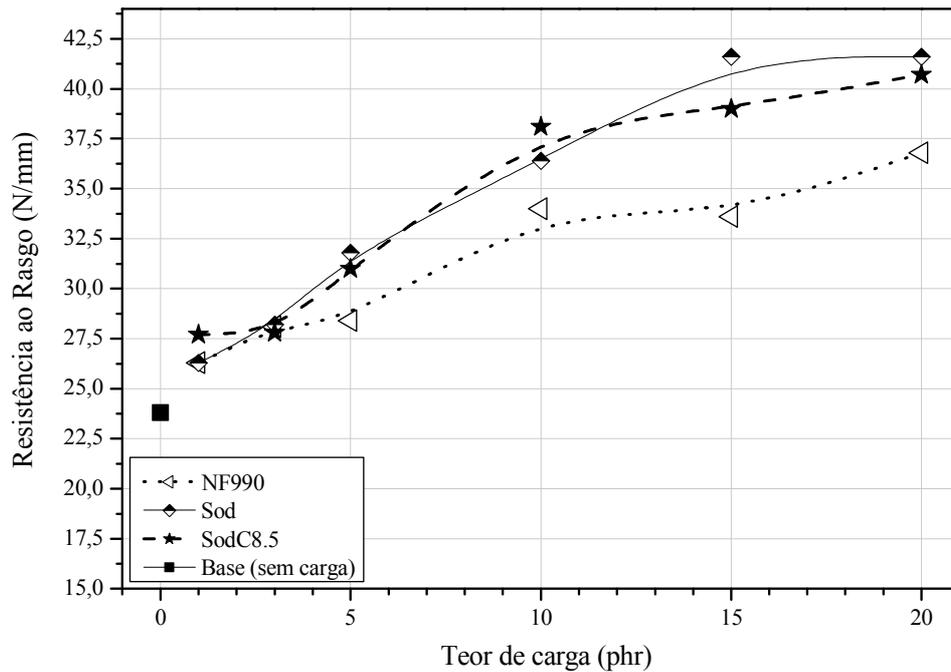


Figura 45. Medida de Resistência ao Rasgo dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.

A Figura 46 apresenta o comportamento dos resultados de variação de volume (inchamento) em fluido GME L0001 para os compostos de FKM contendo diferentes teores de NF990, Sod e SodC8.5 e para o composto sem carga (base).

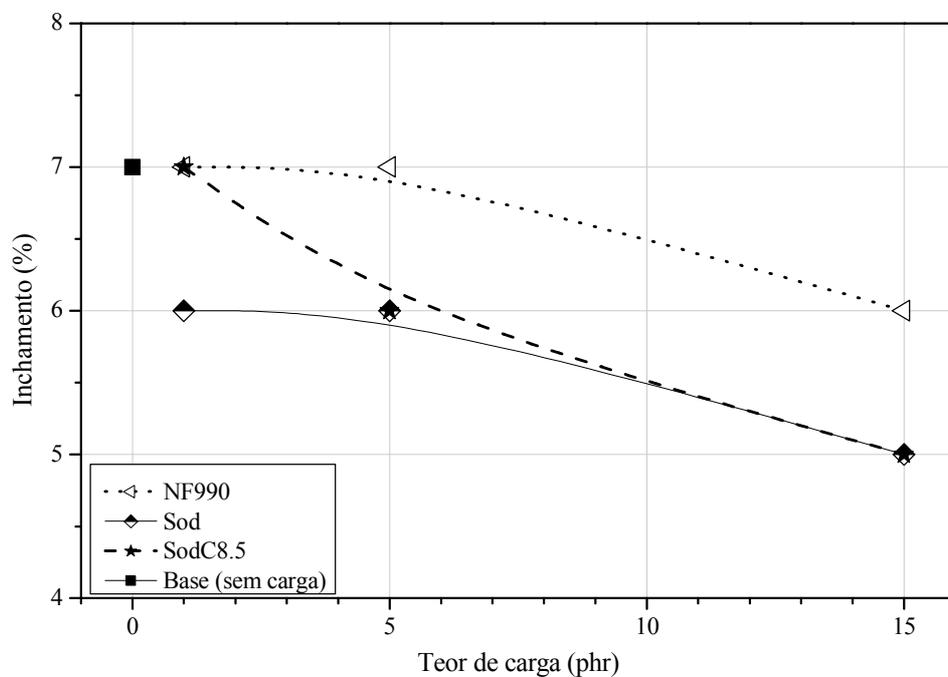


Figura 46. Medida de Variação de Volume em Óleo (Inchamento) dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.

Na Figura 46, tomando como referência o composto Base, a adição de nenhuma das cargas refletiu em aumento no inchamento dos compostos, mostrando que as cargas não interferiram na densidade de reticulação.¹⁶⁸ Na adição de 1 phr, apenas a Sod resultou em uma melhora de 15% em relação ao composto base. Já em 5 e 15 phr, ambas Sod e SodC8.5 apresentaram uma melhora de 15% e 30% em relação do composto base. Já o NF990 melhorou o inchamento em relação ao composto base, quanto adicionados 15 phr.

O inchamento ocasionado por fluidos em artefatos de borracha depende de uma série de fatores, sendo os principais: sua composição, a polaridade do polímero e a densidade de reticulação. Fluidos de baixa massa molecular são solventes para goma de polímeros. Portanto, se tiverem afinidade, fluirão pelas cadeias poliméricas ocupando os vazios, causando forte inchamento nos artefatos e conseqüentemente perda de propriedades importantes. De acordo com os resultados observados no presente estudo, em uma primeira avaliação, é possível concluir que as cargas propostas não alteraram a estrutura de reticulação do sistema, e como reflexo, não aumentaram o inchamento quando comparado ao composto base. As melhorias observadas, quando adicionado Sod e SodC8.5, podem ser reflexo da porosidade que estes materiais apresentam e da sua capacidade em absorver pequenas moléculas.⁷⁰ Em outras palavras, o fluido que penetra entre as cadeias poliméricas e causaria inchamento, pode acabar sendo absorvido para dentro dos poros. O efeito é significativamente positivo em baixos teores, 1 e 5 phr. A eficácia da zeólita em melhorar a resistência de compostos de borracha aos óleos também foi observada por outros autores. Siriyong e Keawwattana⁸² avaliaram a adição de uma zeólita natural em uma blenda de borracha nitrílica/borracha natural, e obtiveram melhora de 20% no inchamento com a adição de 20 phr da zeólita. Os autores atribuíram o fenômeno principalmente à propriedade de absorção da zeólita. de Souza e Finkler⁶⁸ também obtiveram redução no inchamento com a adição das zeólitas A e Y, desta vez em borracha nitrílica.

Foi avaliada a estabilidade térmica para os compostos de FKM contendo diferentes teores de NF990, Sod e SodC8.5 e para o composto sem carga (Base). Para este teste, os corpos de prova, com dimensões de 28 × 16,5 mm, foram imersos por 20 minutos em nitrogênio líquido. Após, foi realizada a medição de cada amostra e calculada a variação de tamanho com uma contraprova na temperatura ambiente. A Figura 47 apresenta um gráfico com os resultados obtidos.

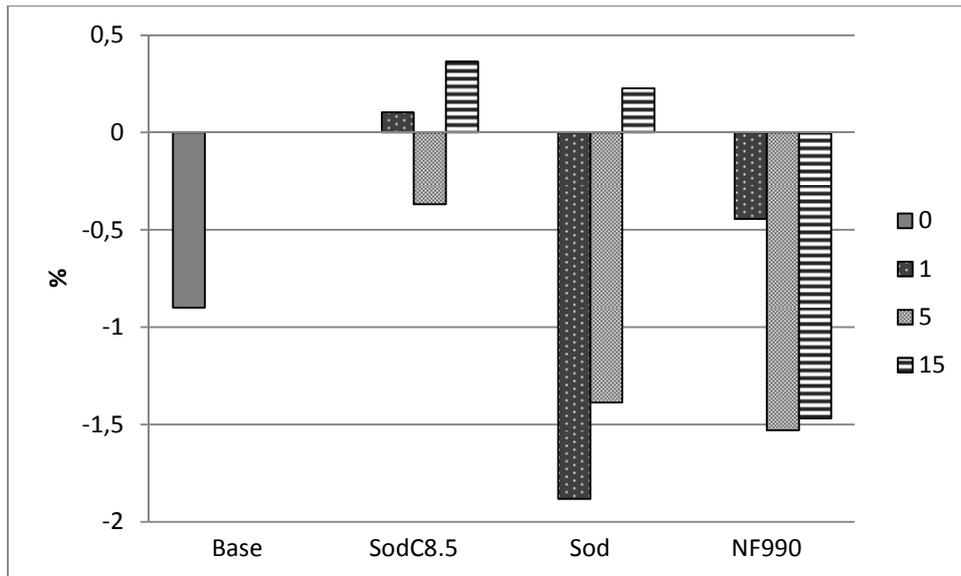


Figura 47. Estabilidade térmica dos compostos de FKM com adição das diferentes cargas e teores.

Conforme os resultados apresentados na Figura 47, o tipo de carga tem influência significativa na estabilidade térmica dos compostos de FKM: uma maior estabilidade térmica reflete-se em produtos finais mais seguros e confiáveis. O polímero base (sem adição de carga) foi usado como referência e apresenta uma redução de praticamente 1% do seu tamanho original. Além do tipo de carga, o seu teor também tem impacto nessa variável. Por exemplo, ao adicionar a zeólita pura (Sod) em 1 phr, o encolhimento é de aproximadamente 1,9 %. Já para 15 phr é observada até uma pequena expansão de 0,2 %. A adição do negro de fumo (NF990) também apresenta uma variação significativa na redução de tamanho quando comparado à amostra em temperatura ambiente. Já, ao adicionar a carga SodC8.5, é obtida a melhor estabilidade térmica e é observada uma variação muito pequena. Isso pode ser reflexo da maior interação proporcionada pelo tratamento com o C8, entre a carga e o polímero.

As superfícies das fraturas criogênicas dos compostos de FKM com a adição das diferentes cargas e teores também foram avaliadas quanto a sua morfologia por SEM, e são apresentadas na Figura 48.

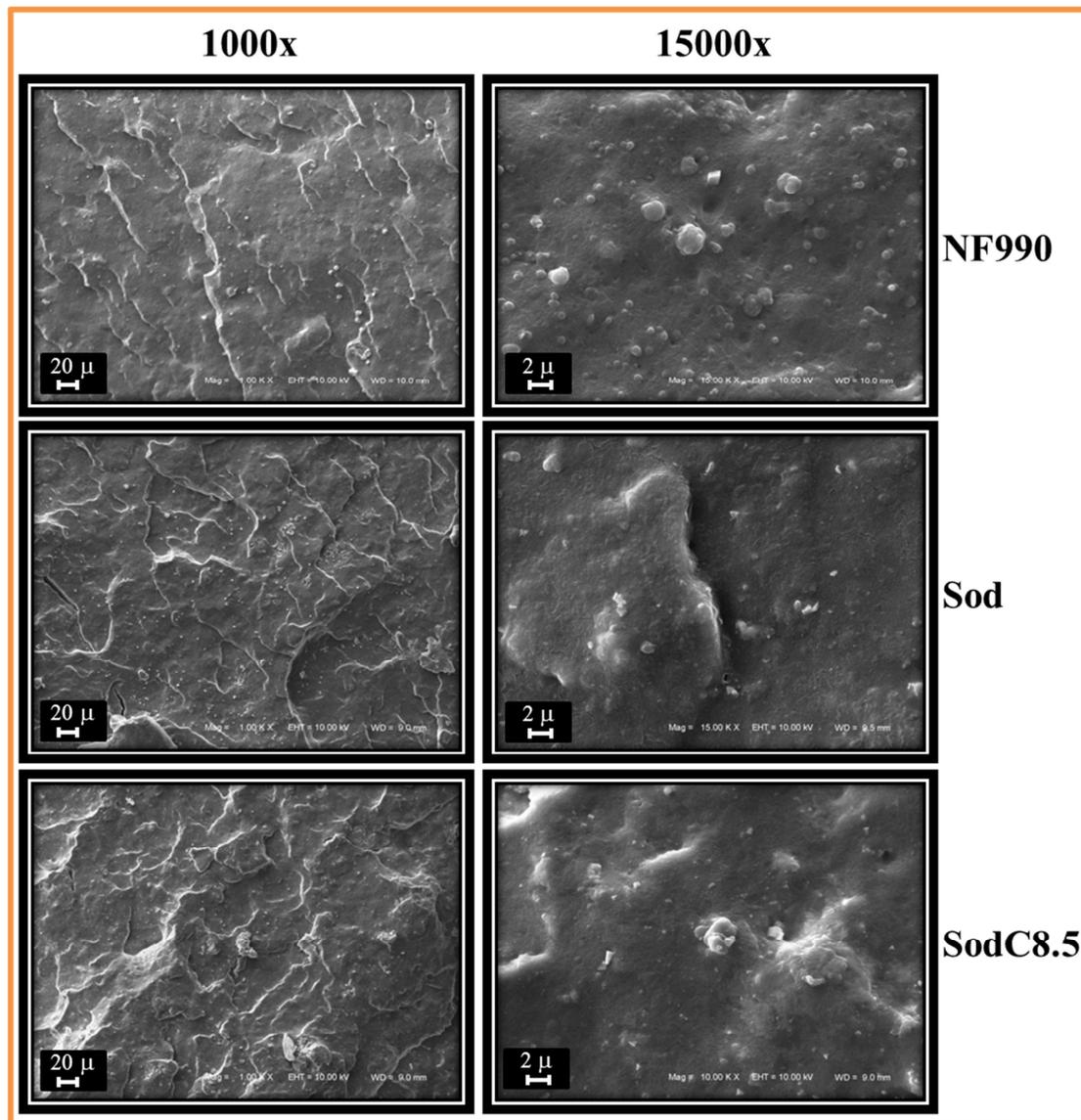


Figura 48. Imagens de SEM dos compostos de FKM com adição de 15 phr das diferentes cargas. Análise na fratura criogênica. Voltagem = 15 kV.

Avaliando as imagens apresentadas na Figura 48, em ampliações menores (1000 ×) tem-se uma ideia mais global da uniformidade e interação das carga-polímero, e não são observadas falhas significativas ou aglomerações de aditivos. Em ampliações maiores (15000 ×) é observada a presença de algumas partículas, no caso do negro de fumo, partículas esféricas bem distribuídas. Ao adicionar a zeólita pura e com tratamento superficial não é observado nenhum conglomerado de partículas, e nem sua esfoliação, o que leva a entender que ocorreu uma boa interação entre a carga e o polímero, em ambos os casos.

A homogeneidade da distribuição das cargas foi avaliada por SEM-EDX, e

apresentada na Figura 49. Foi analisada com amostra representativa, o compostos de FKM com adição de 15 phr da carga SodC8.5.

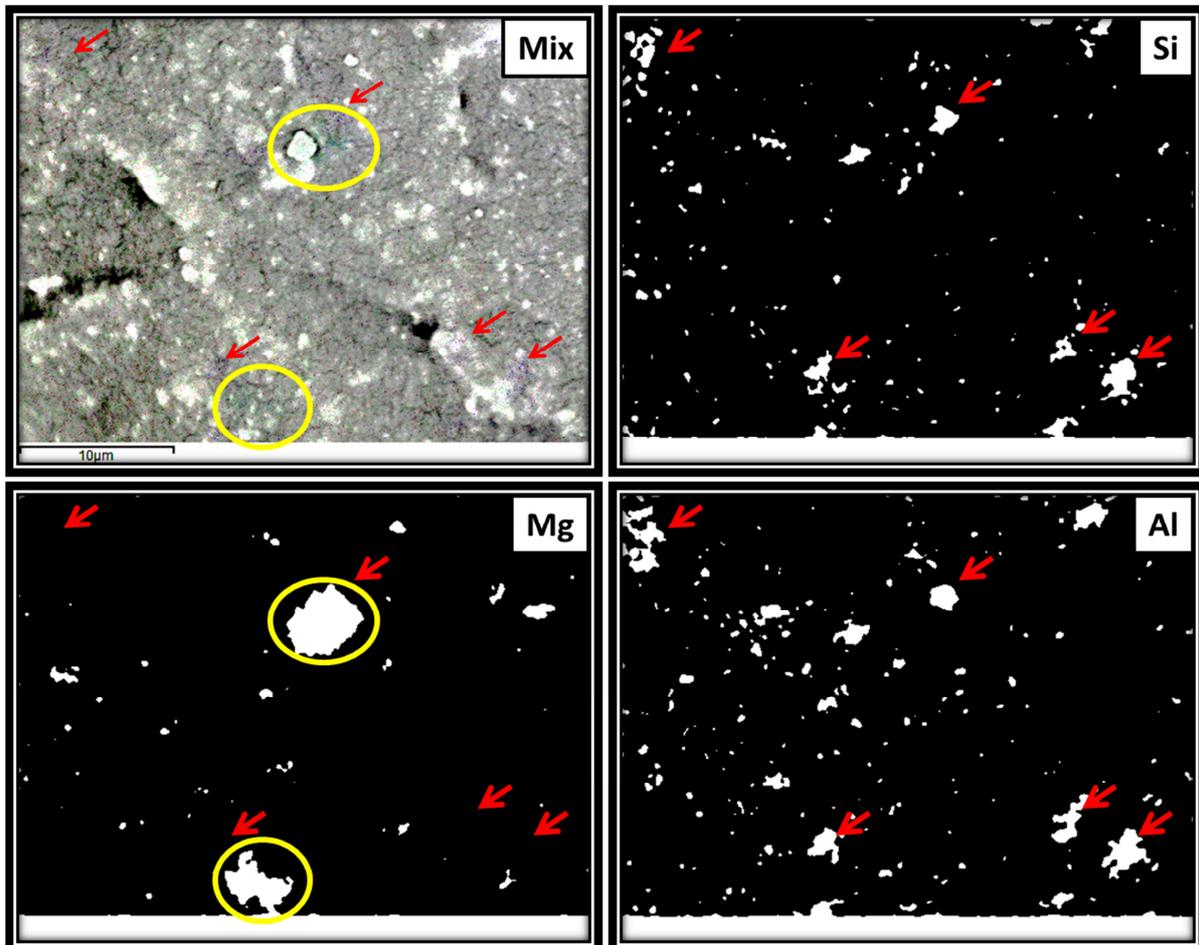


Figura 49. Imagens de EDX dos compostos de FKM com adição de 15 phr da cargas SodC8.5. Análise na fratura criogênica. Voltagem = 15 kV.

A Figura 49 apresenta quatro imagens, a imagem Mix representa a área da análise, e as demais imagens representam a distribuição da coleta de dados para os elementos Si, Al e Mg. Os pontos, indicada com flechas, apontam para as posições de maior brilho, ou seja, onde a coleta de dados foi mais intensa indicando a presença do elemento avaliado. Os pontos coloridos espalhados foram considerados ruídos da análise. Observa-se que os pontos de maior intensidade para Si e Al aparecem na mesma posição, coerente por ambos constituírem a partícula da zeólita. Ao transpor estas posições para a imagem Mix, não são observadas (partículas), mas sim uma superfície homogênea, reforçando o boa compatibilidade e

distribuição de partícula alcançada. Cabe ressaltar que a partícula saliente que aparece na imagem Mix está relacionada ao elemento Mg (ativador adicionado à formulação), conforme indicado pelos círculos. A análise reforça o potencial do uso da zeólita modificada com C8 com carga em polímeros fluorados.

5 CONCLUSÕES

A metodologia de síntese em reação seca (isenta de solvente) apresentou resultados promissores, obtendo-se a zeólita sodalita com elevada cristalinidade sem a necessidade de adicionar semente ou *template*. Para a obtenção de estruturas zeolíticas diferentes, será necessário usar semente como auxiliar de direcionador de estrutura.

Morfologicamente, a rota seca mostrou uma tendência em formar diversos núcleos de cristalização. Assim, em baixos tempos de reação (6h) é observada a presença de aglomerados formados por nanopartículas. O aumento do tempo de reação tende a difundir estas nanopartículas, formando assim cristais com dezenas de micrometros e sem morfologia definida, diferente do observado para síntese na presença de solvente.

Especificamente no tocante à obtenção de zeólitas híbridas, por síntese direta (ao contrário de modificação pós-síntese), em ambas as metodologias estudadas (seca e úmida), o organosilano não causou grande perturbação no sistema reacional, ao ponto de interferir no crescimento cristalino das zeólitas desejadas. Apenas no método úmido, quanto usado em excesso, o organosilano inibiu o crescimento cristalino.

Apenas quanto usados os organosilanos com cadeias longas (C8 e C18) foi observada a característica de hidrofobicidade, e que lhe atribui um caráter híbrido, demonstrando assim a viabilidade de aplicação dessas zeólitas híbridas como aditivos em polímeros sem a necessidade de agente de acoplamento.

Na avaliação do uso da zeólita sodalita pura (Sod) e híbrida (SodC8.5) obtidas pela rota de síntese seca, ambas foram usadas como carga na formulação de um composto de borracha fluorada, impactando positivamente em propriedades importantes, como a resistência ao inchamento quando em contato com óleo. A presença de ambas as cargas, em teores de até 5 phr, melhoraram tanto as propriedades reométricas (diminuído o T90), quanto as propriedades físicas: a carga SodC8.5 apresentou considerável aumento da tensão na ruptura com apenas 1 phr, mantendo estabilidade até 10 phr, enquanto o alongamento na ruptura aumentou. No teste de variação de volume, o uso das cargas Sod e SodC8.5 apresentaram uma melhora de 15 % e 30 % em relação do composto base. Por fim, no teste de estabilidade térmica na temperatura do N₂ líquido, a amostra SodC8.5 apresentou a melhor

estabilidade dimensional, mostrando a existência de uma boa compatibilidade entre a carga e matriz polimérica fluorada.

Desta forma, essa tese alega que o método de síntese direta de zeólitas é capaz de produzir, em presença de organosilanos e ausência de solventes, zeólitas híbridas em uma única etapa. Com potencial aplicação tecnológica e com propriedades semireforçantes para aplicação como carga polimérica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Li Y., Yu J.; New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations; *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 7268.
- 2 Gonzalez-Olmos R., Kopinke F.D.; Hydrophobic Fe-Zeolites for Removal of MTBE from Water by Combination of Adsorption and Oxidation; *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47, 2353.
- 3 Zapata P. A., *et al.*, Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8570.
- 4 Gounder R., Davis M. E.; Beyond shape selective catalysis with zeolites: Hydrophobic void spaces in zeolites enable catalysis in liquid water; *AIChE J.*, **2013**, 59, 3349.
- 5 Sartori G., Maggi R.; Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions; *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1077.
- 6 Kang S. *et al.*; Hydrophobic zeolites coated with microporous organic polymers: adsorption behavior of ammonia under humid conditions; *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11814.
- 7 Nishimiya, K. and Tsutsumi, K.; Differential molar heats of adsorption of ammonia on silicious mordenites at high temperature Original; *Thermochim. Acta* **1989**, 143, 299.
- 8 Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S.; Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite; *J. Catal.* **2003**, 215, 294.
- 9 Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E.; Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, 107, 6164.
- 10 Inagaki, S.; Ima, H.; Tsujiuchi, S.; Yakushiji, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions; *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, 142, 354.
- 11 Nur H., Ikeda S., Ohtani B.; Phase-Boundary Catalysis of Alkene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide Using Amphiphilic Zeolite Particles Loaded with Titanium Oxide; *J. Catal.* **2001**, 204, 402.
- 12 Inagaki S., *et al.*; Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 142, 354.
- 13 Zhao X.S., Lu G.; modification of mcm-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study; *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1556.
- 14 Sirikittikul D., Fuongfuchat A., Booncharoen W.; Chemical modification of zeolite beta surface and its effect on gas permeation of mixed matrix membrane; *Polym. Adv. Technol.* **2009**, 20, 802.
- 15 Crisci A.J., *et al.*; Acid-functionalized SBA-15-type silica catalysts for carbohydrate dehydration; *ACS Catal.* **2011**, 1, 719.
- 16 Zapata P., *et al.*; Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water; *J. Catal.* **2013**, 308, 82.
- 17 Sakthivel T., *et al.*; Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash for Oil Spill Remediation; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 5843.
- 18 Martínez J.G.; Pariente J.P.; *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*; Publicaciones Universidad de Alicante: Alicante; **2002**, p 13.
- 19 Meier, W.M.; Olson, D.H.; Baerlocher C.; *Atlas of Zeolites Structure Types*; 1º Edt., Amsterdam: Elsevier Sc.Pub, **2001**.
- 20 Gianetto P.G.; Rendón, A.M.; Fuentes, G.R.; *Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*; Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, **2000**.
- 21 Portal web on-line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza->

- online.org/>. (Acessado em Abril de 2016).
- 22 Mintova, S.; Mo, S.Y.; Bein, T.; Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 901.
 - 23 Tezak, B.; Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems; *Disc. Faraday Soc.*, **1996**, 42, 175.
 - 24 Di Renzo, F.; Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size; *Catal. Today*, **1998**, 41, 37.
 - 25 Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., Mintova, S.; Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, 189, 11.
 - 26 Díaz; U. Fornés V., Corma A.; On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 90, 73.
 - 27 Cundy C.S.; Cox, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 82(1-2) 1.
 - 28 Karge, H. G., Weitkamp J. *Molecular Sieves Series: Synthesis*; Springer, **1998**, V1.
 - 29 Gora, L.; Sterletzky, K.; Thompson, R.W.; Phillis, G.D.J.; Study of the crystallization of zeolite NaA by quasi-elastic light-scattering spectroscopy and electron microscopy; *Zeolites*, **1997**, 18, 119.
 - 30 Wiersema, G.S.; Thompson, R.H.; Nucleation and crystal growth of analcime from clear aluminosilicate solutions; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1693.
 - 31 Grujic, E.; Subotic, B.; Despotovic, L.J.A. In *Zeolites: Facts, Figures, Future. Studies in Surface Science and Catalysis*; Jacobs, P.A, (Edt.) Amsterdam:Elsevier, **1989**, p 261.
 - 32 Sano, T.; Sugawara, S.; Kawakami, Y.; Iwasaki, A.; *et al.*; *Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art*; Amsterdam: Elsevier, **1994**, p 187.
 - 33 Moor, P.E.A.; Beelen, T.P.M.; Santen, R.A.; In situ Observation of Nucleation and Crystal Growth in Zeolite Synthesis. A Small-Angle X-ray Scattering Investigation on Si-TPA-MFI; *J. Chem. Phys. B*, **1999**, 103, 1639.
 - 34 Iwasaki, A.; Kudo, I.; Sano T.; In *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis* ; Chon, H.; Ihm, S-K. (Edt.) Amsterdam: Elsevier, 1997, p 317.
 - 35 Szostak. R.; *Molecular Sieves- Principles of synthesis and identification*; Van Nostrand Reinhold:New York, **1989**.
 - 36 Tanaka, K.; Toda, F.; Solvent-Free Organic Synthesis; *Chem. Rev.* **2000**, 100 (3), 1025.
 - 37 Walsh, P.J.; Li, H.; de Parrodi, C.A.; A green chemistry approach to asymmetric catalysis: solvent-free and highly concentrated reactions. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2503.
 - 38 Martins, M.A.P.; Frizzo, C.P.; Moreira, D.N.; Buriol, L.; Machado, P.; Solvent-Free Heterocyclic Synthesis; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4140.
 - 39 Morris RE, James SL.; Solventless synthesis of zeolites; *Angew Chem Int Ed*, **2013**, 52, 2163.
 - 40 Zhang, P. *et al.*; “Solvent-free” synthesis of thermally stable and hierarchically porous aluminophosphates (SF-APOs) and heteroatom-substituted aluminophosphates (SF-MAPOs); *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 12026.
 - 41 Lin, J.; Lin, R.; Cheng, X.; Zhang, J.; Chen, X.; Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/hydroxide; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9185.
 - 42 Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R.; Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isorecticular Covalent Organic Frameworks; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5328.
 - 43 Jihong Yu, *Synthesis of Zeolites; Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier; **2007**, V. 168, p. 39.
 - 44 Xu, W.; Dong, J.; Li, J.; Wu, F.; A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5; *J. Chem.*

- Soc., Chem. Commun.* **1990**, 755.
- 45 Rao, P. R. H. P.; Matsutaka, M.; Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA; *Chem. Commun.* **1996**, 1441.
- 46 Althoff, R.; Unger, K.; Schüth, F.; Is the formation of a zeolite from a dry powder via a gas phase transport process possible?; *Microporous Mater.* **1994**, 2, 563.
- 47 Deforth, U.; Unger, K. K.; Schüth, F.; Dry synthesis of B-MFI, MTN- and MTW-type materials; *Microporous Mater.* **1997**, 9, 287.
- 48 Ren L., *et al.*; Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15173.
- 49 Jin Y, *et al.*; Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9172.
- 50 Wu Q., Wang X., Qi G., Yang C., Xiao F-S.; Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4019.
- 51 Xian C., Xiangju M., Feng-shou X.; Solvent-free synthesis of SAPO-5 zeolite with plate-like morphology in the presence of surfactants; *Chin. J. Cat.* **2015**, 36, 797.
- 52 Shangjing Z., Runwei W., Yongcun Z., Jingru F., Zhongtao Z.; Fast synthesis of submicron aluminosilicate (low silica/alumina ratio) zeolites under solventless microwave radiation; *RSC Adv.* **2015**, 5, 95463.
- 53 Longfeng Z., *et al.*; Solvent-free synthesis of titanosilicate zeolites; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 14093.
- 54 Wu Q., *et al.*; Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Anhydrous Starting Raw Solids; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1052.
- 55 Shangjing Z., Runwei W., Zhang Z., Qiu S.; Solventless green synthesis of sodalite zeolite using diatomite as silica source by a microwave heating technique; *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, 70, 168.
- 56 Zeng S., Wang, R., Li A., Huang W., Zhang A., Qiu S.; Solvent-free synthesis of nanosized hierarchical sodalite zeolite with a multi-hollow polycrystalline structure; *Cryst. Eng. Comm.* **2016**, 18, 6779.
- 57 Bekkum H.V., Flanigen E.M., Jacobs P.A.; Jansen J.C.; *Introductions to zeolite science and practice*; Amsterdam:Elsevier, **2001**, 2 ed.
- 58 GIANETTO, G.E.; *Zeólitas: características, propiedades e aplicaciones industriales*; Caracas:Editorial Innovacion Tecnologica, **1989**.
- 59 Luna, F.J., Schuchardt, U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise; *Quím. Nova*, **2001**, 24 (6), 885.
- 60 Maesen T.; The zeolite scene - an overview; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 168, 2.
- 61 Pace G.G., Rendón, A.M., Fuentes G.R.; *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*; Caracas:Editora Innovación Tecnológica, **2000**, 351p.
- 62 Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C.; PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2329.
- 63 Rodgers, B.; *Rubber Compounding – Chemistry and Applications*. Ed. Marcelo Dekker:Nova Yorque, **2004**.
- 64 Kraus, G.; *Reinforcement of Elastomers*; John Wiley & Sons:Estados Unidos, **1965**.
- 65 Hoffman, W.; *Rubber Technology Handbook*; Hanser:Munique, **1996**.
- 66 Payne, A.R., Watson, W.F.; Carbon Black Structure in Rubber; *Rubber Chem. Technol.* **1963**, 36, 147.
- 67 Leblanc, J.L.; *Filled Polymers Science and Industrial Applications*. CRC Press, **2010**.
- 68 Oberson M.O., Finkler D.E.; Zeólita e materiais mesoporosos organizados como carga para a

- formulação de compostos de borracha, borracha termoplástica, plástico e fabricação de produtos; *WO2012171090 A1*, **2012**.
- 69 Carcich J.; Zeolite additive for rubber and plastic; *US7,446,132 B2*, **2008**.
- 70 Schmiegel W.W.; Crosslinkable fluoroelastomer composition; *WO2000011072 A1*, **2000**.
- 71 Sugiura M., Horii M., Hayashi H., Sasayama M.; Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition; *Applied Clay Sci.* **1996**, 11, 89.
- 72 Bryan B.P., Berba N.V., Parto J. K.C., Yabut R.A.V.; Effect of Zeolite Treatment on the Blooming Behavior of Paraffin Wax in Natural Rubber Composites; *Sci. Diliman*, **2016**, 28(1), 34.
- 73 Kaali P., Strömberg E., Aune R.E., Czél G., Momcilovic D., Karlsson S.; Antimicrobial properties of Ag⁺ loaded zeolite polyester polyurethane and silicone rubber and long-term properties after exposure to in-vitro ageing; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1456.
- 74 Patel B., Morris D., Antimicrobial fluoroelastomer rubber articles and compositions; *US20040214916 A1*, **2004**.
- 75 Ondrušová D., Kopcová M., Pajtášová M., Ďurčecová M., Čechová M., Jankurová Z., Jóna E.; Substitution of carbon black by zeolite nanofillers in the rubber compounds; *Univ. Review*, **2012**, 6(2).
- 76 Ondrušová D., Buňová L., Ďurčecová M., Domčeková S., Pajtášová M., Liptáková T.; Influence of Silanization Conditions of Filler Based on Clinoptilolite on Its Efficiency in Polymeric Systems; *Procedia Eng.* **2016**, 136, 321.
- 77 Wang J., Yang K., Zheng X.; Studies on the effect of 4A zeolite on the properties of intumescent flame-retardant agent filled natural rubber composites; *J Polym. Res.* **2009**, 16, 427.
- 78 Siqueira B.G., Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R., Siqueira Filho A.S., Gallo J.; Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio; *Polím.: Ciência Tecn.* **2001**, 2, 89.
- 79 Yuana W., Chena H., Changa R., Li L.; Synthesis and characterization of NaA zeolite particle as intumescent flame retardant in chloroprene rubber system; *Particuology*, **2011**, 9, 248.
- 80 Ugal J.R., Hadi L.M.; The Combined Action of Zeolite and Chlorinated Rubber as Flame Retardants for Epoxy Resin; *J. Baghdad for Sci.* **2013**, 10(3), 561.
- 81 Karayianni E.; Low smoke halogen free flame retardant thermoplastic vulcanizate compositions containing zeolites; *US20120225291A1*, **2012**.
- 82 Siriyong T., Keawwattana W.; Utilization of Different Curing Systems and Natural Zeolite as Filler and Absorbent for Natural Rubber/Nitrile Rubber Blend; *Kasetsart J.:Nat. Sci.* **2012**, 46, 918.
- 83 Hough P.J., Duin M.V.; Activated resol cure rubber composition; *US20130274360A1*, **2013**.
- 84 Petrova N.N., Lee J., Portnyagina V.V., Jeong D.Y., Cho J.H.; Antiswelling and Frost-resistant Properties of a Zeolite-modified Rubber Mechanical Seal at Low Temperature; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, 36, 464.
- 85 Dilhan L.W.S., Rathnayake R.M.M.D., Jayasuriya C.K.; Reinforcement of natural rubber using silica and zeolite mixed fillers Proceedings of the Research, *Symposium of Uva Wellassa University*, **2015**.
- 86 Chung, T.S., L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja.; Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32(4), 483.
- 87 Ho W.S.W., Sirkar K.K.; *Membrane handbook*; New York: Van Nostrand Reinhold; **1992**.

-
- 88 Kesting, R.E. and F. A.K., *Polymeric gas separation*; New York: Wiley, **1993**.
 - 89 Robeson, L.M.; Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes; *J. Membr. Sci.*, **1991**, 62(2), 165.
 - 90 Vane L.M., Namboodiri V.V., Meier R.G.; Factors affecting alcohol–water pervaporation performance of hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes; *J. Membr. Sci.* **2010**, 364, 102.
 - 91 Vane L.M., Namboodiri V.V., Bowen T.V.; Hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol–water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance; *J. Membr. Sci.* **2008**, 308, 230.
 - 92 Liu J.Q., Bae T.H., Qiu W.L., Husain S., Nair S., Jones C.W., Chance R.R., Koros W.J.; *J. Membr. Sci.* **2009**, 343(1-2), 157.
 - 93 Husain S., Koros W.J.; Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation; *J. Membr. Sci.*, **2007**, 288(1-2), 195.
 - 94 Shu, S., Husain S., Koros W.J.; A General Strategy for Adhesion Enhancement in Polymeric Composites by Formation of Nanostructured Particle Surfaces; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(2), 652.
 - 95 Lee, J.H., Thio B.J.R., Bae T.H., Meredith J.C.; Role of Lewis Basicity and van der Waals Forces in Adhesion of Silica MFI Zeolites (010) with Polyimides; *Langmuir*, **2009**, 25(16) 9101.
 - 96 Vankelecom, I.F.J., VandenBroeck S., Merckx E., Geerts H., Grobet P., Uytterhoeven J.B.; Silylation To Improve Incorporation of Zeolites in Polyimide Films; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100(9) 3753.
 - 97 Millini R., Bellussi G.; Hybrid organic–inorganic zeolites: status and perspectives; *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 2502.
 - 98 Torozova A., *et al.*; Effect of acidity and texture of micro-, mesoporous, and hybrid micromesoporous materials on the synthesis of paramethanolic diol exhibiting anti-Parkinson activity; *Catal. Struct. React.* **2015**, 1, 146.
 - 99 Faria J., Ruiz M.P., Resasco D.E.; Carbon Nanotube/Zeolite Hybrid Catalysts for Glucose Conversion in Water/Oil Emulsions; *ACS Catal.*, **2015**, 5(8), 4761.
 - 100 Seth A., Onyong M.S., Ochieng, A.; UV/H₂O₂/TiO₂/Zeolite Hybrid System for Treatment of Molasses Wastewater; *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, 33(2) 107.
 - 101 Cai M., Palčić A., Subramaniana V., Moldovan S., Ersenc O., Valtchev V., Ordonsky V.V.; Direct dimethyl ether synthesis from syngas on copper–zeolite hybrid catalysts with a wide range of zeolite particle sizes; *J. Catal.* **2016**, 338, 227.
 - 102 Chaves T.F., Carvalho K.T.G., Urquieta-González E.A., Cardoso D.; One-Step Synthesis of Functionalized ZSM-12 Zeolite as a Hybrid Basic Catalyst; *Catal Lett.* **2016**, 146, 2200.
 - 103 Sanchez, C. and Ribot, F., Design of hybrid organic inorganic materials synthesized via sol gel chemistry; *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
 - 104 Gounder R.; Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2877.
 - 105 Ding W., Meitzner G. D., Iglesia E.; The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H–ZSM5; *J. Catal.* **2002**, 206, 14.
 - 106 Huttenloch P., Roehl K., Czurda K.; Sorption of Nonpolar Aromatic Contaminants by Chlorosilane Surface Modified Natural Minerals; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4260.
 - 107 Smahi M., Gavilan E., Durand J.O., Valtchev V.P.J.; Colloidal functionalized calcined zeolite nanocrystals; *Mater. Chem.* **2004**, 14, 1347.
 - 108 Xu X., Wang J., Long Y.; Zeolite-based Materials for Gas Sensors; *Sensors*, **2006**, 6, 1751.

-
- 109 M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux and S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, 189, 11.
- 110 Zapata P.A., Faria J., Ruiz M.P., Rolf E.J., Resasco D.E.; Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(20), 8570.
- 111 Xu S., Sheng H., Ye T., Hua D., Liao S.; Hydrophobic aluminosilicate zeolites as highly efficient catalysts for the dehydration of alcohols; *Catal. Commun.* **2016**, 78, 75.
- 112 Kosinov N., Sripathi V.G.P., Hensen E.J.M.; Improving separation performance of high-silica zeolite membranes by surface modification with triethoxyfluorosilane; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, 194, 24.
- 113 Calabrese L., Bonaccorsi L., Proverbio E.; Corrosion protection of aluminum 6061 in NaCl solution by silane-zeolite composite coatings; *J. Coat. Technol. Res.* **2012**, 9(5) 597.
- 114 Calabrese L., Bonaccorsi L., Capri, A., Proverbio E.; Assessment of hydrophobic and anticorrosion properties of composite silane-zeolite coatings on aluminum substrate; *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, 13(2) 287.
- 115 Kang S., Chun J, Park N., Lee S.M., Kimb H.J, Son S.U.; Hydrophobic zeolites coated with microporous organic polymers: adsorption behavior of ammonia under humid conditions; *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11814.
- 116 Sakthivel T., Reid D.L., Goldstein I., Hench L., Seal S.; Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash for Oil Spill Remediation; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 5843.
- 117 Manuel M. Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials; *ISRN Materials Science*, **2012**, Article ID 789525, 24.
- 118 Petkowicz D.I.; Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: aplicação em fotocatalise; *Dissertação de mestrado*, **2009**, pg 35 – Item 3.2.
- 119 Portal web on-line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>. Acessado em Abril de **2009**.
- 120 Park S-J., Seo M-K.; *Interface Science and Composites*; Amsterdam:Academic Press; **2011**, pg-162.
- 121 Craievich A.F.; Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review; *Mater. Res.* **2002**, 5, 1.
- 122 Annual book of ASTM standards. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension.*; **2008**, ASTM D-412.
- 123 Annual book of ASTM standards. Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers; **2012**, ASTM D624-00.
- 124 American Society for testing and materias. Standard Test Method for Rubber Property; Durometer Hardness; **2005**, ASTM D 2240-05.
- 125 Annual book of ASTM standards. *Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure.* **2008**, ASTM D-2084.
- 126 GME 60253 Resistance of Elastomers to Fuels (Formerly OPEL 280), Feb 1, **1997**.
- 127 Qinming Wu et al; Sustainable Synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solventes; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4019.
-

-
- 128 Treacy M.M.J., Higgins J.B.; Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Elsevier – **2001**.
- 129 Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; Adsorption, Surface area and Porosity, Acad. Press Londres, **1982**.
- 130 Kline, S.R., Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. J. of Applied Crystallogr. **2006**. 39, 895.
- 131 Hench, L. L., West, J. K.; The sol-gel process. Chem. Rev. **1990**, 90, 33.
- 132 Szostak. R.; Molecular Sieves Principles of synthesis and identification; Van Nostrand Reinhold:New York, **1989**.
- 133 Lapari S.S., Ramli Z., Triwahyono S.; Effect of Different Templates on the Synthesis of Mesoporous Sodalite; J. of Chem. **2015**, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/272613>.
- 134 Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud S., Hamdan H., Sulikowski, B.; Conversion of rice husk ash to zeolite beta, Waste Manage **2006**, 26, 1173.
- 135 Wypych, F., Adad, L.B., Mattoso, N., Schreiner, W.H.; Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures; J. Colloid Interface Sci. **2005**, 283, 107.
- 136 Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E.; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 2 ed. Academic Press: New York, **1975**.
- 137 Kulkarni S.A, Ogale S.B., Vijayamohan K.P.; Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 318, 372.
- 138 Zhan X., Li J.D., Chen J., Huang Q.J.; pervaporation of ethanol/water mixtures with high flux by zeolite-filled pdms/pvdf composite membranes; *J. Polym. Sci.* **2009**, 27, 771.
- 139 Sano T., Hasegawa M., Ejiri S., Kawakami Y., Yanagishita H.; Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent; *Microporous Mater.* **1995**, 5, 179.
- 140 McElwee J., Helmy R., Fadeev A.Y.; Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals; J. Colloid Interface Sci. **2005**, 285, 551.
- 141 Gu F.N., Wei F., Yang J.Y., Lin N., Lin W.G. Wang Y., Zhu J.H.; New Strategy to Synthesis of Hierarchical Mesoporous Zeolites; *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2442.
- 142 Brambilla R., Gilvan P., Santos J.H.Z., Miranda M.S., Chornik B.; Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, 156, 413.
- 143 Venugopal E., Aswal V.K., Kumaraswamy G.; Nanoparticle Size Controls Aggregation in Lamellar Nonionic Surfactant Mesophase, *Langmuir.* **2013**, 29, 9643.
- 144 Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.-C. ; Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends; *Polymer* **2009**, 50, 1333.
- 145 MANUAL FOR THE RUBBER INDUSTRY, Bayer AG, Development Section Leverkusen, **1993**.
- 146 Annual book of ASTM standards: *Practice for Rubber and Rubber Latices–Nomenclature*; **2007**, ASTM D 1418-05.
- 147 Moore, A.L.; *Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook*, by

- William Andrew, **2006**.
- 148 Arnold R.G, Barney A.L, Thompson T.C.; Fluoroelastomers, *Rubber Chem. Technol.* **1973**, 46(3), 625.
- 149 Dobel T.M, Bauerle J.G.; Long-term Performance of New, Improved Specialty Fluoroelastomers in Various Agressive Fluids; *Presented at the 162nd Fall Meeting of Rubber Division, ACS* **2002**, 8, 11.
- 150 Stevens R.; A New FKM for Fuel Systems; *SAE World Congress & Expo*, Detroit-MI, USA, **2002**.
- 151 Thomas E.; New Fluoroelastomer Developments for Aerospace Sealing Applications; *Presented at the 163rd Technical Meeting of Rubber Division, ACS, California*, April 28-30, **2003**.
- 152 Bauerle J.G., Finlay J.B.; An Improved Processing Fluoroelastomer Having Improved Fluids Resistance; *117th meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland*, May **1980**.
- 153 Dyneon fluoroelastomers; Boletim Técnico: Curing Fluoroelastomers, **2001**.
- 154 Wei J., Jacob S., Qiu J.; Graphene oxide-integrated high-temperatu redurable fluoroelastômero for petroleum oil sealing; *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 92, 126.
- 155 Valsechi R., Vigano M., Levi M., Turri S.; Dynamic mechanical and rheological behavior of fluoroelastomer-organoclay nanocomposites obtained from different preparation methods; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 4484.
- 156 Maiti M., Mitra S., Bhowmich A.K.; Effect of nanoclays on high and low temperature degradation of fluoroelastomers; *Polym. Degrad. Stab.***2008**, 93, 188.
- 157 Lakshminarayanan S., Gelves G.A., Sundararaj U.; Vulcanization behavior and mechanical properties of organoclay fluoroelastomer nanocomposites; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124, 5056.
- 158 Hung M-H., Schmiegel W.W., Fluorovinyl ether cure sitemonomers and fluoroelastomer copolymer compositions thereof; US6,359,089B2, **2002**.
- 159 Hoover I.; Review of vulcanization Chemistry; *Rubber World*, 1999, 220(5) 24.
- 160 Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y.; Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber; *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67(5), 854.
- 161 Dannenberg, E.M.; The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* **1975**, 48, 410.
- 162 Voet A.; Reinforcement Elastomers by Fillers: Review of Period 1967-1976. *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1980**,15, 327.
- 163 Bokobza L.; Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A review. *Polymer.* **2007**, 48, 4907.
- 164 Borzenski F.; Mixing Technology and Machinery; Farrel Corporation, 1988
- 165 Johnson P.S.; Processability and Injection Molding; *120th Rubber Division Meeting*, ACS, Ohio, October, **1981**.
- 166 Woods W.C.; Paris W.W.; Accelerator Systems for Injection Molding II, Aging Characteristics of NR Vulcanizates; *Connecticut Rubber Group Meeting*, USA, Feb., **1984**.
- 167 Rodgers B.; In *Rubber Compounding: Chemistry and Applications The Goodyear*; Tire & Rubber Company Akron, Ohio, **2004**, cap 6.
- 168 Smith J.F., Perkins, G.T.; The Mechanism of Post Cure of Viton a Fluorcarbon Elastomer; *2nd International Synthetic Rubber Symposium*, London, **1960**.