



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ELISA GABRIELA COSTA GOUVEIA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA ZEÓLITA MORDENITA COM
SISTEMA HIERÁRQUICO DE POROS NA PRESENÇA DE GLUTAMATO
MONOSSÓDICO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientador: Dr. Bruno José Barros da Silva

Maceió – AL

2023

ELISA GABRIELA COSTA GOUVEIA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA ZEÓLITA MORDENITA COM
SISTEMA HIERÁRQUICO DE POROS NA PRESENÇA DE GLUTAMATO
MONOSSÓDICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientador: Dr. Bruno José Barros da Silva

Maceió – AL

2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Livia Silva dos Santos CRB - 1670

G719s Gouveia, Elisa Gabriela Costa.

Síntese e avaliação catalítica da zeólita mordenita com sistema hierárquico de poros na presença de glutamato monossódico / Elisa Gabriela Costa Gouveia. – 2023.
113f.:il.

Orientador: Antonio Osimar Souza da Silva.

Coorientador: Bruno José Barros da Silva.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 90-110

Apêndice: f. 111-113

1. Zeólítica. 2. Modernita. 3. Glutamato monossódico. 4. Craqueamento catalítico.
I. Título.

CDU: 544.47

Elisa Gabriela Costa Gouveia

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA ZEÓLITA MORDENITA
COM SISTEMA HIERÁRQUICO DE POROS NA PRESENÇA DE
GLUTAMATO MONOSSÓDICO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia
Química.

Aprovada em: Maceió, 31 de maio de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (Orientador – PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Bruno José Barros da Silva (Coorientador – UFPE)

Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, por acreditar no meu potencial, em especial à minha mãe e minhas tias por todo apoio, dedicação, suporte, força e amor que me deram a vida toda.

Ao meu orientador, por me incentivar a entrar no mundo da catálise e compartilhar seu vasto conhecimento com paciência, pelo apoio e orientação.

Ao meu coorientador, por todo o auxílio, seja em realização de experimentos ou em revisão do artigo e da dissertação, e pela orientação.

Às professoras Maritza e Soraya, por todos os conselhos, suporte e por sempre acreditarem em mim.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), por toda a ajuda e colaboração na realização das análises deste trabalho, especialmente à Rosângela, Thaís e Raísa.

Ao meu amigo Diogo Pimentel do Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCat) da UFU, pelas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura.

Ao professor Lucas N. de Melo do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) da UFAL, pelas caracterizações de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq) pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

A mordenita é uma zeólita com razão Si/Al relativamente alta, com valores entre 5 e 20, e que apresenta potencial na área de catálise em diferentes processos na indústria, como em reações de hidrocrackeamento, hidroisomerização e alquilação, devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica. Contudo, a mordenita possui um sistema unidimensional de poros, o qual gera limitações difusionais aos sítios ativos. Para superar esse problema, a introdução de mesoporos é uma abordagem adequada. O presente trabalho promoveu o estudo de uma nova abordagem da síntese da zeólita mordenita utilizando o glutamato monossódico através do método hidrotérmico a 170 °C em estufa com agitação de 60 rpm, em diferentes tempos de cristalização (2 a 48 h). As zeólitas foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétricas, adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada. As amostras selecionadas foram avaliadas nas reações de craqueamento de n-hexano e do polietileno de ultra alto peso molecular. Os materiais foram obtidos com elevada cristalinidade, havendo incremento na razão Si/Al e decréscimo da densidade de sítios ácidos com o aumento do teor de do glutamato monossódico. As análises térmicas revelaram a completa remoção do sal aminoácido da estrutura das zeólitas após sua lavagem. As micrografias exibiram aglomerados de cristais de < 10 µm com geometria variável, havendo a desagregação parcial dos cristais com a utilização do glutamato. As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio indicaram, simultaneamente, uma melhoria nas micro e mesoporosidades para os materiais sintetizados com razão glutamato monossódico/alumina de 2 e 4, havendo um aumento de 8% e de até 33% no volume de microporos e mesoporos, respectivamente. Os testes catalíticos do craqueamento de n-hexano resultaram em uma maior tendência para a formação de olefinas. Menores valores de energia de ativação aparente foram obtidos para a degradação termocatalítica do polietileno de ultra alto peso molecular na presença das zeólitas, com uma redução percentual entre 19 e 36% em comparação ao polímero puro. Este trabalho proporcionou novas perspectivas para a síntese da zeólita mordenita micro-mesoporosa a partir da utilização de compostos de baixo custo e alta disponibilidade como os aminoácidos e seus sais derivados.

Palavras-chave: Zeólita; Mordenita; Síntese; Glutamato monossódico; Craqueamento catalítico.

ABSTRACT

Mordenite is a zeolite with a relatively high Si/Al ratio, with values between 5 and 20, which has potential in the field of catalysis in different industrial processes, such as hydrocracking, hydroisomerization and alkylation reactions, due to its high acidity and thermal stability. However, mordenite is generally considered a one-dimensional pore system, which causes diffusional limitations to the active sites. To overcome this issue, introducing mesopores is an appropriate approach. The present work promoted the study of a new approach to the synthesis of the mordenite zeolite using monosodium glutamate via hydrothermal method at 170 °C in an oven with agitation of 60 rpm at different crystallization times (2 to 48 h). Zeolites were characterized by X-ray diffraction, X-ray energy dispersion spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, adsorption/desorption of nitrogen and temperature-programmed desorption of ammonia. The selected samples were evaluated in the n-hexane and ultra-high molecular weight polyethylene cracking reactions. The materials were obtained with high crystallinity, with the increment in the Si/Al ratio and decrease in the density of acid sites with the increase in the monosodium glutamate content. Thermal analysis revealed complete removal of the amino acid salt from the zeolite structure after washing. The micrographs showed crystal clusters of <10 µm with variable geometry and partial disaggregation of the crystals with the use of glutamate. Nitrogen adsorption/desorption measurements simultaneously indicated an improvement in micro and mesoporosity for the materials synthesized with monosodium glutamate/alumina ratio of 2 and 4, with an increase of 8% and up to 33% in the volume of micropores and mesopores, respectively. The catalytic tests of n-hexane cracking resulted in a higher tendency for the formation of olefins. Lower values for the apparent activation energy were obtained in the thermocatalytic degradation of ultra-high molecular weight polyethylene in the presence of zeolites, with a percentage reduction ranging from 19 to 36% compared to pure polymer. This work provided new perspectives for the synthesis of micro-mesoporous mordenite zeolite through the use of low cost and high availability compounds such as amino acids and their derived salts.

Keywords: Zeolite; Mordenite; Synthesis; Monosodium glutamate; Catalytic cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.....	18
Figura 2 - Esquema ilustrativo da formação da estrutura de quatro zeólitas: FAU, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22	19
Figura 3 - Tipos de seletividade de forma	22
Figura 4 - Representação de um sítio ácido de Brønsted em uma zeólita.....	23
Figura 5 - Mecanismo de formação de um sítio ácido de Lewis.....	24
Figura 6 - Esquema das etapas da síntese hidrotérmica de uma zeólita.....	26
Figura 7 - Estrutura da zeólita mordenita na direção [0 0 1].....	32
Figura 8 - Representação da célula unitária (Si ₄₈ O ₉₆) da zeólita mordenita.....	33
Figura 9 - Representação esquemática de estratégias para formação de zeólitas hierárquicas.....	36
Figura 10 - Representação esquemática dos métodos de síntese direta.....	39
Figura 11 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da mordenita.....	50
Figura 12 - Fluxograma da preparação do gel precursor da zeólita mordenita.....	51
Figura 13 - Difratomogramas das amostras de mordenita convencional	59
Figura 14 - Curva de cristalização da síntese de zeólita mordenita convencional.....	60
Figura 15 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com glutamato monossódico	61
Figura 16 - Difrátograma comparativo entre a mordenita convencional e as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de glutamato monossódico.....	63
Figura 17 - Curvas TGA/DTG das amostras de mordenita sintetizadas	65
Figura 18 - Curvas TGA/DTG de glutamato monossódico.....	65
Figura 19 - Curvas TGA/DTG das amostras contaminadas	67
Figura 20 - Micrografias das zeólitas mordenita com ampliação de 5000 vezes.....	68
Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de mordenita.....	69
Figura 22 - Distribuição de tamanho de poros das amostras de mordenita.....	70
Figura 23 - Curvas de TPD-NH ₃ das amostras de mordenita.....	73
Figura 24 - Curvas de TPD-NH ₃ das amostras de mordenita calcinadas antes da troca iônica.....	75
Figura 25 - Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C.....	77
Figura 26 - Teor de coque formado após 180 min de reação.....	79
Figura 27 - Distribuição dos produtos da reação de craqueamento do n-hexano após 180 min de reação.....	80

Figura 28 - Curvas TGA e DTG obtidas na degradação do UHMWPE sob diferentes taxas de aquecimento.....	81
Figura 29 - Curvas TGA e DTG obtidas na degradação do UHMWPE na presença das amostras de mordenita sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	82
Figura 30 - Teor de coque formado após a degradação termocatalítica do UHMWPE sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	85
Figura 31 - Energia de ativação em função da conversão da degradação termocatalítica de UHMWPE.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho dos poros.....	19
Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros	20
Tabela 3 - Classificação das zeólitas de acordo com a composição química.....	20
Tabela 4 - Classificação das zeólitas naturais.....	21
Tabela 5 - Principais zeólitas sintéticas utilizadas como catalisadores.....	25
Tabela 6 - Principais efeitos causados pelos parâmetros de síntese de zeólitas.....	28
Tabela 7 - Comparação de estudos relacionados à síntese hidrotérmica de mordenita....	34
Tabela 8 - Comparação entre as diferentes estratégias de síntese de zeólitas hierárquicas.....	37
Tabela 9 - Reações primárias envolvidas no craqueamento catalítico.....	45
Tabela 10 - Reações secundárias envolvidas no craqueamento catalítico.....	45
Tabela 11 - Reagentes utilizados nas sínteses.....	49
Tabela 12 - Condições de operação para a reação de craqueamento de n-hexano.....	57
Tabela 13 - Resultados obtidos a partir da síntese de mordenita convencional.....	60
Tabela 14 - Resultados obtidos a partir da síntese de mordenita na presença de glutamato monossódico.....	62
Tabela 15 - Resultados obtidos nas análises de DRX e EDX para as zeólitas mordenita..	63
Tabela 16 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de mordenita....	66
Tabela 17 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras contaminadas...	67
Tabela 18 - Propriedades texturais das amostras de mordenita, obtidas a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio.....	71
Tabela 19 - Resultados da caracterização de acidez por TPD-NH ₃ das amostras de mordenita.....	74
Tabela 20 - Resultados da caracterização de acidez por TPD-NH ₃ das amostras de mordenita calcinadas antes da troca iônica.....	76
Tabela 21 - Distribuição dos produtos da reação de craqueamento do n-hexano após 180 min de reação.....	79
Tabela 22 - Valores de temperatura máxima de degradação termocatalítica do UHMWPE sob diferentes taxas de aquecimento.....	84
Tabela 23 - Valores de energia de ativação média para a degradação termocatalítica do UHMWPE.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
BEA	Tipo de Estrutura Zeolítica, Zeólita Beta (do inglês: <i>Beta polymorph A</i>)
BET	Método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller – equações para cálculo da área superficial específica de sólidos porosos
BJH	Método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda – equações para cálculo da distribuição dos tamanhos de poro
CBU	Unidade primária de construção (do inglês: <i>Composite Building Unit</i>)
CR	Cristalinidade relativa
D4R	Anel duplo de 4 tetraedros (do inglês: <i>Double 4-membered Rings</i>)
D6R	Anel duplo de 6 tetraedros (do inglês: <i>Double 6-membered Rings</i>)
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial (do inglês: <i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês: <i>Derivative Thermogravimetry</i>)
EDX	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
FAU	Tipo de Estrutura Zeolítica, Faujasita (do inglês: <i>Faujasite</i>)
FCC	Craqueamento catalítico com leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
FER	Tipo de Estrutura Zeolítica, Ferrierita (do inglês: <i>Ferrierite</i>)
FWO	Método isoconversional de análise cinética desenvolvido por Flynn, Wall e Ozawa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
JCPDS	Comitê Conjunto para Padrões de Difração de Pó (do inglês: <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
LTA	Tipo de Estrutura Zeolítica, Zeólita A (do inglês: <i>Linde Type A</i>)
MOR	Tipo de Estrutura Zeolítica, Modernita (do inglês: <i>Mordenite</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSG	Glutamato monossódico (do inglês: <i>Monosodium glutamate</i>)

OSDA	Agente Orgânico Direcionador de Estrutura (do inglês: <i>Organic Structure Directing Agent</i>)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
S4R	Anel simples de 4 tetraedros (do inglês: <i>Single 4-membered Rings</i>)
S6R	Anel simples de 6 tetraedros (do inglês: <i>Single 6-membered Rings</i>)
SAR	Razão silício – alumínio (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidade secundária de construção (do inglês: <i>Secondary Building Unit</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia a temperatura programada (do inglês <i>Temperature-Programmed Desorption</i>)
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular (do inglês: <i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>)
ZSM-5	Zeólita com Estrutura MFI (<i>Mobil Five</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)
ZSM-22	Zeólita com Estrutura TON (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 22</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Taxa de aquecimento
A	Fator pré-exponencial
A_{BET}	Área superficial específica BET
A_{Ext}	Área superficial externa
A_{Micro}	Área de microporos
D_{P}	Diâmetro de poros
E_{a}	Energia aparente de ativação
R	Constante universal dos gases
V_{Meso}	Volume de mesoporos
V_{Micro}	Volume de microporos
V_{Total}	Volume total de poros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	ZEÓLITAS	17
3.1.1	Estrutura	17
3.1.2	Classificações	19
3.1.3	Propriedades	21
3.1.4	Aplicações	24
3.1.5	Síntese pelo método hidrotérmico	25
3.1.6	Parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas	27
3.1.6.1	Composição molar	27
3.1.6.2	Razão sílica/alumina (SAR).....	28
3.1.6.3	Alcalinidade	29
3.1.6.4	Teor de água.....	29
3.1.6.5	Cátions inorgânicos.....	30
3.1.6.6	Natureza e pureza dos reagentes	30
3.1.6.7	Temperatura e tempo de cristalização	31
3.2	ZEÓLITA MORDENITA.....	31
3.2.1	Histórico	31
3.2.2	Estrutura	31
3.2.3	Síntese de mordenita	33
3.2.4	Propriedades e aplicações	34
3.3	ZEÓLITAS COM SISTEMA HIERÁRQUICO DE POROS	35
3.3.1	Tratamentos Pós-Síntese	38
3.3.2	Métodos de síntese direta	38
3.3.2.1	Aminoácidos e seus sais derivados	40
3.3.3	Mordenita com sistema hierárquico de poros	41
3.4	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	44
3.4.1	Craqueamento catalítico de moléculas modelo	44

3.4.2	Craqueamento catalítico de polímeros	46
3.4.2.1	Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	REAGENTES UTILIZADOS	49
4.2	SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA.....	49
4.3	OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA	52
4.4	CARACTERIZAÇÕES	52
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	53
4.4.2	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX)	54
4.4.3	Análises termogravimétricas (TGA/DTG)	54
4.4.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio	55
4.4.5	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)	55
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	57
4.5.1	Craqueamento catalítico de n-hexano	57
4.5.2	Degradação termocatalítica do polímero UHMWPE	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	SÍNTESE DE MORDENITA CONVENCIONAL	59
5.2	SÍNTESE DE MORDENITA NA PRESENÇA DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO.....	61
5.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG).....	64
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	67
5.5	ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	69
5.6	DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃).....	72
5.7	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	76
5.7.1	Craqueamento catalítico de n-hexano	76
5.7.2	Degradação termocatalítica de UHMWPE	81
6	CONCLUSÕES	88
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE	111

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, cuja estrutura consiste num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (geralmente, T = Si ou Al) interconectados através de átomos de oxigênio via ligações covalentes (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Tais materiais são amplamente empregados como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos devido à diversidade de estruturas e suas propriedades únicas, como: grande área superficial interna, distribuição de sítios ativos, hidrofobicidade/hidrofilicidade, arquitetura dos microporos, estabilidade térmica e hidrotérmica, elevada resistência mecânica, alta capacidade de adsorção e de troca iônica, e seletividade de forma (YAO *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2021).

Dentre as cinco zeólitas de maior interesse industrial, destaca-se a mordenita (MOR), que possui uma estrutura de canais paralelos de anéis de 12 ($6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$) e 8 membros ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) ao longo da direção cristalográfica c, os quais são interconectados por canais laterais de 8 membros ($3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$) ao longo do eixo b (YANG *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2022). Devido às pequenas dimensões desses canais laterais e à baixa acessibilidade ao longo do eixo c, a mordenita é geralmente considerada constituída por sistema de poros unidimensionais, o que pode implicar em limitações difusionais à sua estrutura (ZHANG *et al.*, 2011).

A zeólita mordenita exibe excelente desempenho catalítico em diferentes reações devido a sua elevada estabilidade térmica, seletividade de forma e caráter ácido (KONNOV *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2022), sendo aplicada na produção de metil/dimetilaminas, separação de misturas líquidas e gasosas, bem como em processos de hidrocrackeamento, hidroisomerização, alquilação, reforma catalítica e desparafinação (CYSNEIROS *et al.*, 2016).

Diferentes metodologias de síntese da mordenita vêm sendo estudadas com o objetivo de aprimorar as propriedades físico-químicas dessa zeólita, para melhorar seu desempenho nas aplicações industriais já empregadas (SINGH *et al.*, 2018; KORNAS *et al.*, 2020), além de permitir sua utilização em outras áreas, tais como detecção eletroquímica, conversão de biomassa, atividade antibacteriana, fotocatalise e células de combustível (RAJABI; SOHRABNEZHAD, 2018; VELAGA *et al.*, 2019; SAKTHINATHAN *et al.*, 2020).

Recentemente, diversos estudos vêm reportando uma rota alternativa de cristalização de diferentes estruturas zeolíticas através da utilização de aminoácidos e seus sais derivados (ZHANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2022). Os aminoácidos apresentam baixo custo, diversidade de estruturas e biocompatibilidade capaz de gerar nanocristais com mesoporos inter/intracristalinos na estrutura zeolítica, além de serem facilmente removidos na

etapa de lavagem, eliminando o processo de calcinação requerido pelos compostos orgânicos convencionais empregados na síntese (HONG *et al.*, 2019).

Dentre os 22 aminoácidos proteínogênicos, encontra-se o ácido glutâmico, aminoácido não-essencial que é utilizado por quase todos os seres vivos na biossíntese de proteínas (BEHR; SEIDENSTICKER, 2020). Naglah *et al.* (2021) estudaram a síntese da zeólita X nanométrica modificada com ácido glutâmico aplicada como adsorvente para a remoção de íons Co(II) de meios aquosos.

Silva *et al.* (2021) reportaram a síntese da zeólita LTA utilizando o glutamato monossódico como agente gerador de mesoporosidade para estudos de adsorção de CO₂. O glutamato monossódico é um sal sódico derivado do ácido glutâmico, que é um dos aminoácidos não-essenciais mais abundantes na natureza e tem baixo custo comercial. A amostra sintetizada com o sal aminoácido apresentou um sistema de poros bimodal (micro-mesoporos).

Considerando a grande variedade de aminoácidos, diversas combinações químicas e estruturais entre estes compostos e as zeólitas podem ser consideradas, permitindo a obtenção de materiais com novas propriedades de porosidade, forma e tamanho (LANG *et al.*, 2021). Além disso, essa nova estratégia de geração de mesoporos mediada por aminoácidos e seus sais derivados é uma alternativa mais ecológica às rotas convencionais com emprego de *templates*, como surfactantes e polímeros, fazendo uso de compostos de alta disponibilidade e baixo custo (ZHANG *et al.*, 2017).

Diante disto, este trabalho estudou uma nova abordagem de síntese da zeólita mordenita na presença de diferentes teores de glutamato monossódico como agente promotor de mesoporosidade e avaliou o efeito do sal aminoácido nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos. Posteriormente, a atividade catalítica das zeólitas foi analisada nas reações de craqueamento catalítico de n-hexano e do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a síntese da zeólita mordenita hierárquica (micro-mesoporosa) pelo método hidrotérmico na presença de diferentes teores de glutamato monossódico (MSG) na mistura reacional e realizar a avaliação catalítica dos materiais obtidos nas reações de craqueamento de n-hexano e do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita mordenita hierárquica pelo método hidrotérmico utilizando-se diferentes teores de glutamato monossódico (razões de MSG/Al₂O₃ variando de 0 a 20);
- Obter as características morfológicas, texturais e estruturais dos materiais sintetizados utilizando as seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TGA/DTG), adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃);
- Comparar as propriedades das zeólitas sintetizadas com os resultados encontrados na literatura e verificar a relação entre essas propriedades e o teor de glutamato monossódico empregado;
- Realizar a avaliação catalítica das amostras selecionadas na reação modelo de craqueamento de n-hexano a 550 °C;
- Avaliar as amostras selecionadas na reação de degradação termocatalítica do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) em diferentes taxas de aquecimento;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ZEÓLITAS

As zeólitas podem ser formadas naturalmente ou sintetizadas, industrialmente ou em laboratório. A primeira zeólita reconhecida foi a estilbita, descoberta a partir de rochas vulcânicas em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt. Na década de 1950, Milton e Breck da *Union Carbide Corporation* desenvolveram a cristalização em gel reativo, que atualmente é considerada o método padrão de síntese de zeólitas. O procedimento levou à descoberta das zeólitas A e X ricas em Al (ZIMMERMANN; HARANCZYK, 2016).

As zeólitas naturais são encontradas em abundância em leitos de lagos alcalinos, solos e superfícies terrestres, depósitos marinhos e depósitos geotérmicos, contudo, a composição química dessas zeólitas pode variar significativamente (LORINT; BUIA, 2009; LOPES, 2016). Por isso, as zeólitas sintéticas são preferidas em aplicações industriais, pois apresentam maior uniformidade de composição, elevada pureza e possibilidade de modificar as suas propriedades (BRAGA; MORGON, 2007; ERTL *et al.*, 2008).

Atualmente, são conhecidas mais de 230 zeólitas com diferentes tipos estruturais, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas (ZIMMERMANN; HARANCZYK, 2016). Dentre elas, cerca de 20 são implementadas em escala industrial, mas apenas 5 constituem o grupo chamado “*big five*”, as quais são extensivamente aplicadas na indústria como catalisadores: ZSM-5, beta, faujasita, ferrierita e mordenita (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018; SHELAPINA *et al.*, 2019).

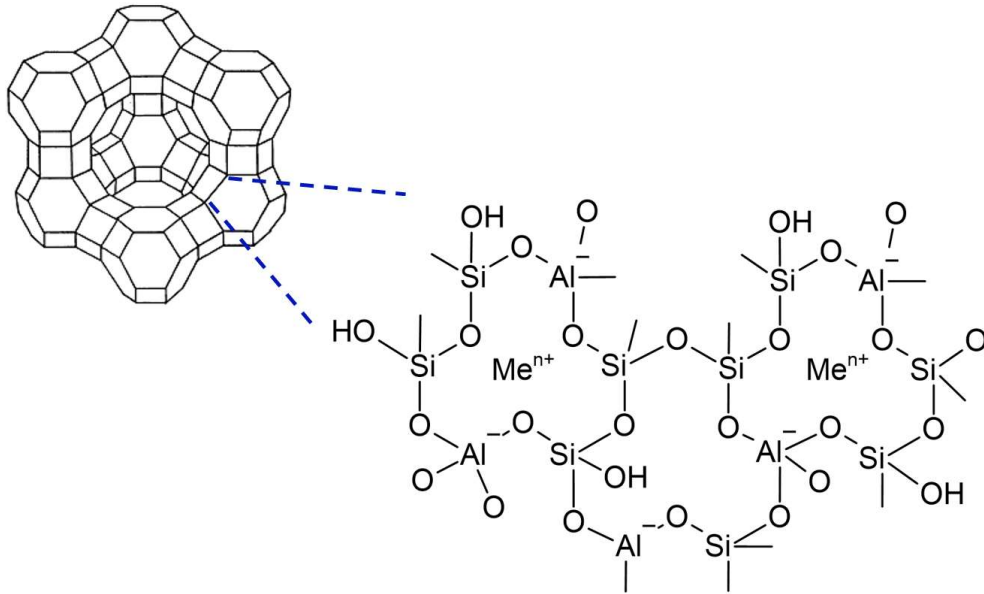
Devido à grande variedade de zeólitas com as mais diferentes composições, elas podem ser usadas como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox ou bifuncionais. Porém, na maioria das aplicações, as zeólitas são usadas como catalisadores ácidos ou bifuncionais (GUINNET; RIBEIRO; VALE, 2004). Tais materiais também apresentam aplicações em troca iônica e adsorção (INGLEZAKIS; LOIZIDOU; GRIGOROPOULOU, 2004; PÉREZ-BOTELLA; VALENCIA; REY, 2022).

3.1.1 Estrutura

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados microporosos com estrutura cristalina bem definida, formada pela combinação tridimensional de tetraedros SiO_4 ou AlO_4^- , interconectados por átomos de oxigênio, como demonstrado na Figura 1. Nessa configuração, as cargas

negativas dos tetraedros de AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos, representados por Me^{n+} , formando uma estrutura com canais, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017; DERBE; TEMESGEN; BITEW, 2021).

Figura 1 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas

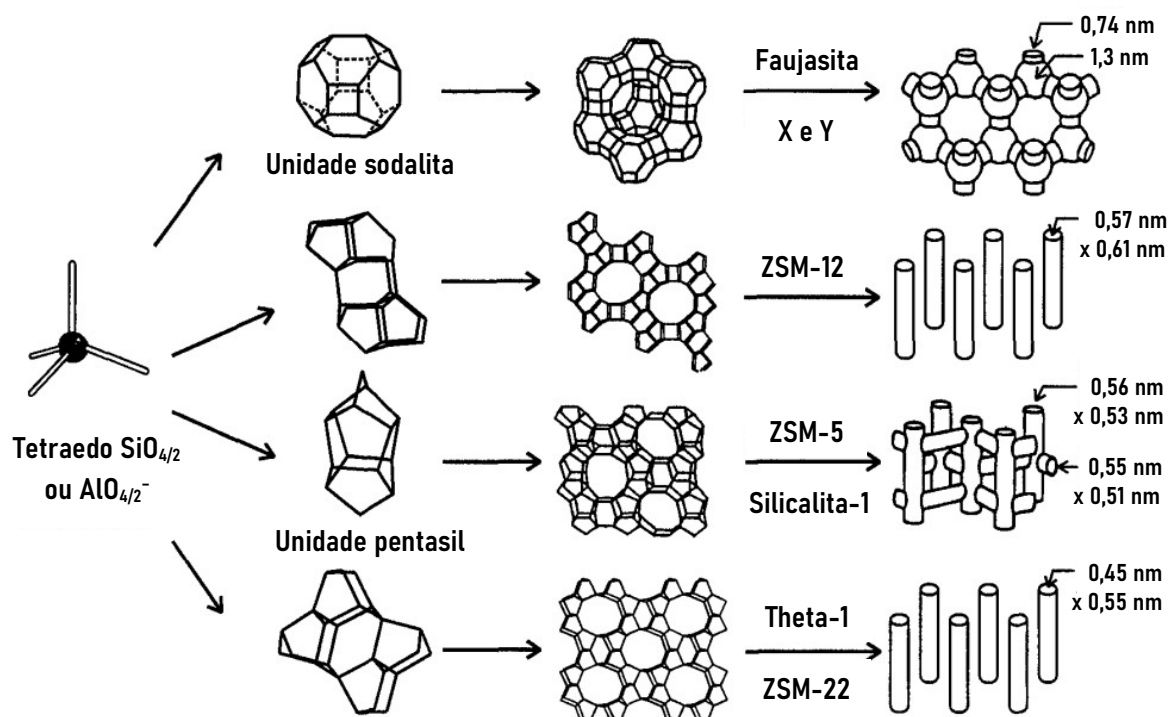


Fonte: Adaptado de VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006.

Esses tetraedros são as unidades primárias de construção (CBU's) de uma zeólita. A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção (SBU's), cuja interligação através de átomos de oxigênio forma cadeias que resultam nas estruturas tridimensionais contendo canais e poros com tamanhos variados (DERBE; TEMESGEN; BITEW, 2021).

Diversas combinações de CBU's são possíveis, utilizando unidades de cadeias simples, duplas e triplas, assim como poliedros e malhas. O tamanho dos poros e dos canais, bem como a textura da zeólita, dependem diretamente da forma como as SBU's se conectam para compor o arranjo tridimensional, como observado na Figura 2, sendo as diferentes maneiras nas quais as unidades secundárias de construção se ligam responsáveis pela diversidade e complexidade dos materiais zeolíticos (CALDEIRA, 2011; LOPES, 2016). Parâmetros de síntese como temperatura, agente direcionador de estrutura (OSDA) e composição do gel são os principais responsáveis pela formação de estruturas específicas, o que permite a modificação de propriedades, tamanhos de poros e orientação dos canais que interligam as estruturas (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017).

Figura 2 - Esquema ilustrativo da formação da estrutura de quatro zeólitas: FAU, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22



Fonte: Adaptado de WEITKAMP, 2000.

A fórmula cristalográfica da célula unitária de uma zeólita é representada quimicamente por $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2 \cdot w \text{H}_2\text{O}$, onde n é a equivalência catiônica, y indica a razão molar sílica/alumina e w se refere à quantidade de água contida nos poros da zeólita (ALENCAR, 2017).

3.1.2 Classificações

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos como as zeólitas podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros, como apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 - Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho dos poros

Classificação	Diâmetro dos poros (nm)
Microporosos	$\leq 2,0$
Mesoporosos	2,0 – 50,0
Macroporosos	$> 50,0$

Fonte: IUPAC, 1972.

A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) atribuiu códigos distintos de três letras para classificar as zeólitas baseando-se somente na estrutura dos materiais, sendo independente da composição química, como, por exemplo, BEA para zeólita beta, FAU para faujasita e MOR para mordenita (NARAYANAN *et al.*, 2021).

As zeólitas também são classificadas de acordo com a sua estrutura, através do tamanho dos seus poros e número de átomos tetraédricos (densidade do esqueleto estrutural), conforme a Tabela 2, e quanto à composição química, através da razão Si/Al, apresentado na Tabela 3:

Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros

Classificação	Diâmetro dos poros (nm)	Átomos de O que formam a abertura
Poros pequenos	0,3 – 0,5	8
Poros médios	0,5 – 0,6	10
Poros grandes	0,6 – 0,9	12
Poros extragrandes	> 0,9	> 12

Fonte: MEIER; OLSON; BAERLOCHER., 1996.

Tabela 3 - Classificação das zeólitas de acordo com a composição química

Classificação	Razão Si/Al
Baixa sílica	1 – 2
Sílica intermediária	2 – 5
Alta sílica	> 5

Fonte: BYRAPPÀ; YOSHIMURA, 2001.

A razão Si/Al é uma propriedade importante, visto que afeta a densidade da carga negativa na rede cristalina, e, conseqüentemente, a densidade e a força dos sítios ácidos. Essa razão pode variar de 1 até infinito, onde o limite inicial indica proporções iguais de silício e alumínio, e o limite final representa uma estrutura contendo apenas silício (SiO₂ polimórfico) (LOPES, 2016). O limite de Si/Al = 1 surge devido à configuração desfavorável de tetraedros adjacentes de AlO₄⁻, em razão da repulsão eletrostática entre as cargas negativas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Com o aumento da relação Si/Al, a zeólita se torna mais hidrofóbica, e quando essa relação tende a infinito, esse material fica completamente sem água adsorvida (KERR, 1989).

Outra classificação das zeólitas foi proposta por Breck (1974), baseando-se na topologia da estrutura. De acordo com os estudos do mesmo, as zeólitas naturais são classificadas em 7

grupos, apresentados na Tabela 4, os quais se encontram distribuídos de acordo com as unidades fundamentais de construção secundária.

Tabela 4 - Classificação das zeólitas naturais

Grupo	Unidade de construção secundária	Exemplos de zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Philipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Ofretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólitas A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 – 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, Estilbita

Fonte: BRECK, 1974.

As zeólitas podem também ser classificadas de acordo com a dimensão do sistema de poros, podendo ser unidimensionais, que apresentam canais contínuos e que não se interceptam, como no caso da zeólita mordenita (MOR); bidimensionais, com canais que se interceptam em dois eixos, como por exemplo, a ferrierita (FER); e tridimensionais, onde os canais se interceptam em três eixos, como é o caso da ZSM-5 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A dimensão do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. Canais tridimensionais permitem uma maior mobilidade das moléculas de reagente no interior de uma zeólita do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018).

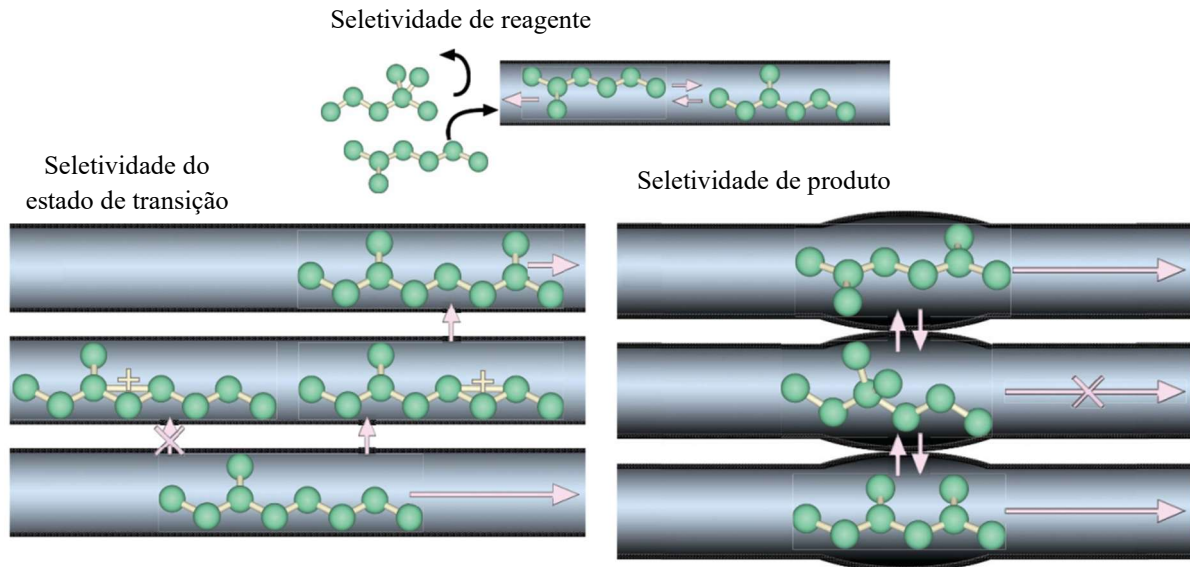
3.1.3 Propriedades

As zeólitas são tipicamente materiais microporosos. A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa, o que a torna altamente eficiente em processos de adsorção. Os microporos devem ser acessíveis e a rede cristalina deve ser estável o suficiente para permitir a transferência de massa entre o interior e o exterior do material (WEITKAMP, 2000).

A presença de microporos uniformes com dimensões da ordem de grandeza das dimensões moleculares causa várias restrições quanto à difusão de reagentes e/ou produtos e à formação de intermediários reacionais volumosos. Esse fenômeno é conhecido como

seletividade de forma, onde os principais tipos são apresentados na Figura 3. Tal seletividade é uma das propriedades características das zeólitas pois limita os tipos de reações que podem ocorrer, podendo direcionar a formação de produtos de grande interesse industrial e evita reações paralelas indesejáveis (GUISNET; RIBEIRO; VALE, 2004).

Figura 3 - Tipos de seletividade de forma



Fonte: Adaptado de SMIT; MAESEN, 2008.

A seletividade dos reagentes indica que apenas moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico podem penetrar nos poros e alcançar os canais onde as reações ocorrem; pela seletividade de produto, somente produtos menores que certas dimensões podem sofrer dessorção dos sítios ativos e difundir através dos canais; e devido à seletividade do estado de transição, algumas reações são evitadas, visto que o estado de transição requer um maior espaço do que o disponível nos canais porosos da zeólita (LOPES, 2016).

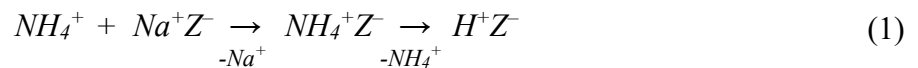
Outra propriedade físico-química que as zeólitas apresentam e que determinam a sua aplicabilidade é a capacidade de realizar troca iônica. As zeólitas exibem tal propriedade em razão das unidades tetraédricas com carga negativa. A troca iônica é determinada pela presença dos cátions compensadores da carga nos tetraedros de alumínio (AlO_4^-) no interior da zeólita, podendo estes íons serem substituídos por outros íons, produzindo uma estrutura com uma maior estabilidade (BRAGA; MORGON, 2007).

Os cátions de compensação das zeólitas são capazes de se mover pelos canais da rede cristalina, podendo ser facilmente trocados por outros cátions, como K^+ , Na^+ e Ca^{2+} . A

substituição dos cátions e a remoção de moléculas de água não alteram a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 1995).

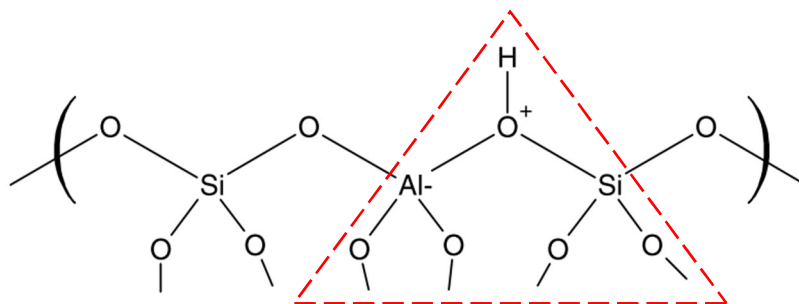
A capacidade de troca iônica pode ser modificada a partir da variação da razão Si/Al da zeólita, no qual, ao diminuir essa razão, há um aumento da capacidade de troca. Um exemplo de aplicação industrial da propriedade de troca iônica é o emprego da zeólita A (LTA) na formulação de detergentes, a qual substitui o uso de fosfatos, que são compostos nocivos para o meio ambiente (KOOHSARYAN; ANBIA; MAGHSOODLU, 2020).

Um procedimento utilizado comumente é a promoção da troca iônica entre o material zeolítico e uma solução de um sal de amônio, seguida da realização da decomposição térmica do íon amônio, geralmente a temperaturas entre 300 e 400 °C (WEITKAMP, 2000). Essa metodologia permite a obtenção da forma ácida da zeólita e a reação que ocorre é esquematizada na Equação 1, onde Z^- representa a estrutura da zeólita negativamente carregada:



Outra propriedade desse material é a ação catalítica devido à sua natureza ácida, a qual pode ser aprimorada mediante alguns métodos de síntese ou tratamentos pós-síntese. Essa propriedade garante uma importância tecnológica das zeólitas como catalisadores ácidos na indústria petroquímica (SALAHUDEN, 2022). A acidez desses materiais decorre de dois fenômenos. O primeiro está relacionado aos grupos terminais hidroxilas no arranjo Si–OH···T (T = Si ou Al). O hidrogênio (espécie catiônica) ligado ao oxigênio de um tetraedro de alumínio promove o balanceamento de carga na rede estrutural e passa a ser uma espécie doadora de próton, caracterizando um ácido de Brønsted (BORONAT; CORMA, 2015), conforme apresentado na Figura 4.

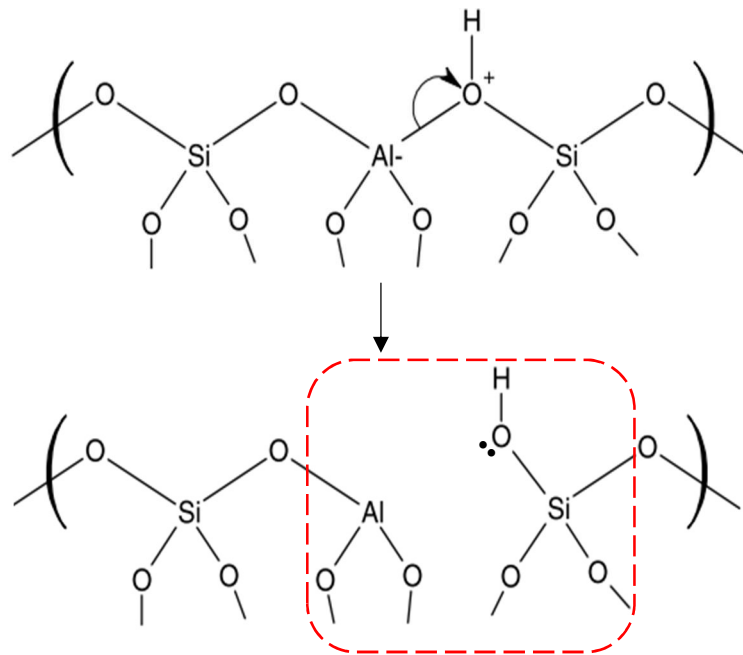
Figura 4 - Representação de um sítio ácido de Brønsted em uma zeólita



Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2022.

O segundo fenômeno é causado por um defeito estrutural, no qual o alumínio assume a conformação trigonal ao entrar na rede, ou por uma desidroxilação/desidratação que ocorre em um alumínio tetraédrico vizinho a um átomo de silício, dessa forma, gerando sítios ácidos fracos de Lewis (WHITE; TRUITT, 2007), caracterizados pela disponibilidade de um par de elétrons no oxigênio da hidroxila, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo de formação de um sítio ácido de Lewis



Fonte: Adaptado de WHITE; TRUITT, 2007.

3.1.4 Aplicações

Devido às propriedades únicas como seletividade de forma, arranjo cristalino, elevada área superficial, acidez e capacidade de troca iônica, as zeólitas apresentam aplicações interessantes em processos de separação/filtração, troca iônica, catálise e adsorção (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Algumas reações químicas importantes nas refinarias de petróleo e na indústria petroquímica são catalisadas por zeólitas, que muitas vezes apresentam características excepcionais em termos de seletividade e atividade (CARVALHO, 2013).

As zeólitas têm sido utilizadas na separação de hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada, como sensores químicos no controle de processos industriais, no monitoramento da

qualidade do ar, no controle de efluentes, monitoramento médico, remoção de metais pesados, entre outras aplicações (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017).

As aplicações mais importantes das zeólitas são na área industrial no refino de petróleo e produções petroquímicas e de combustível sintético (BANDURA *et al.*, 2015; LI; LI; YU, 2017; NARANOV *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2021), na agricultura para eficiência de fertilizantes, correção do solo, liberação lenta de herbicidas e absorção de água e gás (NAKHLI *et al.*, 2017; MAHESH *et al.*, 2018; CATALDO *et al.*, 2021), na engenharia civil (QUEROL *et al.*, 2002; FRANUS *et al.*, 2017), tratamento de água e esgoto (WEN; DONG; ZENG, 2018; COLLINS *et al.*, 2020; GADHBAN *et al.*, 2020), ecologia e proteção ambiental (MANJIAH *et al.*, 2018; SZEREMENT *et al.*, 2021), remediação (CADAR *et al.*, 2021) e veterinária e medicina (PAVELIĆ *et al.*, 2018; SIMONA; CAMELIA, 2019).

As zeólitas sintéticas são intensamente utilizadas em processos catalíticos, sendo consideradas uns dos catalisadores mais importantes na indústria química. A Tabela 5 lista as principais zeólitas usadas como catalisadores, suas funções e vantagens.

Tabela 5 - Principais zeólitas sintéticas utilizadas como catalisadores

Catalisador	Processo	Vantagens do uso
REY, REX, HY	Craqueamento catalítico	Seletividade e altas taxas de conversão
X, Y, MOR, HZSM-5	Hidrocraqueamento	Altas taxas de conversão
Pt-MOR	Hidroisomerização	Converte baixa alimentação de octano, pentano e hexano em alto rendimento
Pt-MOR, ZSM-5	Desparafinização	Melhora pontos nobres
ZSM-5	Alquilação de benzeno	Produção de etilbenzeno e estireno com baixa produção de co-produtos
ZSM-5	Conversão de metanol em gasolina	Alta produção de gasolina com alta octanagem
HMOR	Redução NO _x	Limpeza de efluentes

Fonte: Adaptado de LOPES, 2016.

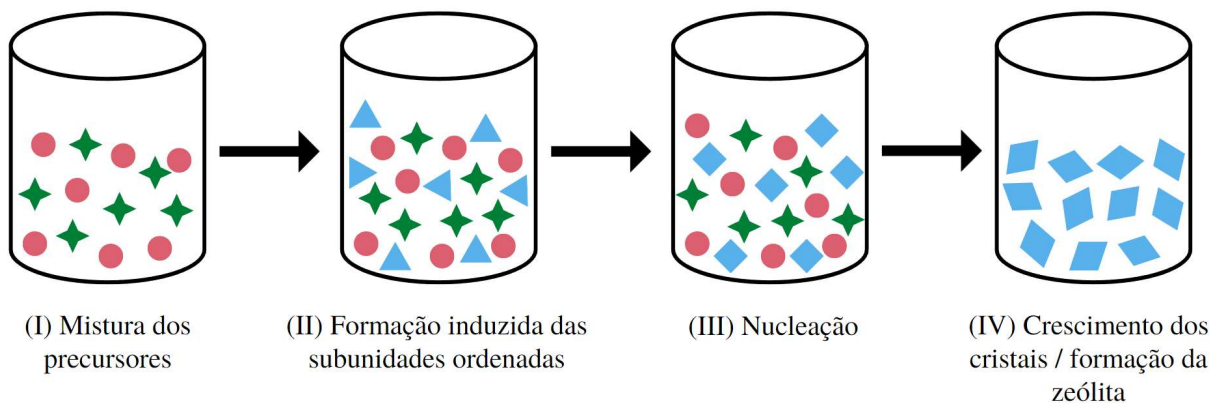
3.1.5 Síntese pelo método hidrotérmico

As zeólitas e outros materiais são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, processo que envolve o aquecimento de uma mistura reacional aquosa sob pressão autógena (XU *et al.*, 2007).

O processo de síntese aplicado às zeólitas corresponde à reação de uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos (compensador de carga), moléculas orgânicas e água, formando um aluminossilicato cristalino e microporoso (YAO *et al.*, 2018). A mistura reacional é aquecida, geralmente a temperaturas elevadas, em uma autoclave selada (CUNDY; COX, 2005). O tipo sintético e a natureza da zeólita são altamente influenciados por diferentes fatores como composição de sílica e alumina, natureza dos precursores e seu pré-tratamento, temperatura, tempo de reação e pH da mistura de reação (DERBE; TEMESGEN; BITEW, 2021). Variando a composição da mistura reacional e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (BRAGA *et al.*, 2012).

A síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico consiste em duas etapas: a fase inicial, em que há a formação do gel de aluminossilicato hidratado, e a etapa de cristalização (NYANKSON *et al.*, 2018), a qual é dividida em quatro subetapas: (i) condensação de polissilicato e ânions aluminato, (ii) nucleação da zeólita, (iii) crescimento de núcleos, e (iv) crescimento dos cristais da zeólita (RUÍZ-BALTAZAR *et al.*, 2015; LUO; ZHANG; YANG, 2016), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema das etapas da síntese hidrotérmica de uma zeólita



Fonte: Adaptado de OMISANYA *et al.*, 2012.

De forma geral, o alumínio amorfo e o silicato são transformados em gel ou solução por meio da dissolução com água em condições alcalinas (I). A mistura reacional é aquecida em autoclave até que se formem subunidades pré-ordenadas de cristal (II). Na nucleação (III), pequenos cristais de zeólita são formados, centros viáveis de crescimento, no qual a rede cristalina irá crescer. À medida que os núcleos vão ganhando estabilidade, há a etapa de crescimento dos cristais (IV), que consiste num aumento linear das dimensões dos cristais com

o tempo (DERBE; TEMESGEN; BITEW, 2021). Por fim, é realizada a recuperação desses cristais por processos de filtração, lavagem e secagem (CUNDY; COX, 2005).

3.1.6 Parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas

Diversos parâmetros influenciam a síntese das zeólitas, como a composição molar da mistura reacional (razão sílica/alumina, presença de cátion inorgânico, emprego de agente orgânico direcionador de estrutura, quantidade de água etc.), a natureza e a pureza dos reagentes, pH do gel, temperatura e tempo de cristalização (MASOUMIFARD; GUILLET-NICOLAS; KLEITZ, 2018). A obtenção de uma determinada fase cristalina com alto grau de pureza é possível a partir da escolha dos parâmetros adequados de síntese (ALENCAR, 2017).

3.1.6.1 Composição molar

A composição da mistura de síntese exerce um papel importante para a obtenção do tipo de estrutura zeolítica, cristalinidade e propriedades texturais (área superficial e volume de poros) do material sintetizado, refletindo indiretamente em outros parâmetros, como na alcalinidade, na natureza e na quantidade de agentes orgânicos direcionadores de estruturas (DAVIS; LOBO, 1992).

Cada zeólita tem um domínio de composição bem definido. A composição do gel de uma síntese específica é geralmente expressa em razões molares dos óxidos, como sendo $a \text{ SiO}_2 : b \text{ Al}_2\text{O}_3 : c \text{ M}_x\text{O} : d \text{ R} : e \text{ H}_2\text{O}$, em que $a-e$ correspondem às razões molares em relação à alumina, M e N representam os cátions metálicos (alcalino e/ou alcalino terroso) e R, o agente direcionador de estruturas (KHALEQUE *et al.*, 2020).

Tais razões molares são ajustadas para otimizar o processo de síntese da zeólita, influenciando a nucleação e a cinética de cristalização, a natureza da fase cristalina obtida, a composição da estrutura, a distribuição do Si e Al na rede, o tamanho dos cristais e a morfologia (DAI *et al.*, 1986). Dentre as diversas variáveis relacionadas à composição química da mistura reacional, destacam-se a razão sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou SAR), a alcalinidade, representada pela razão OH^-/SiO_2 , o teor de água (razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$), o emprego de sementes, a presença e o tipo de cátions inorgânicos e de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDAs). A Tabela 6 lista os principais efeitos das relações molares sobre a zeolitização.

Tabela 6 - Principais efeitos causados pelos parâmetros de síntese de zeólitas

Componente	Razão	Principais efeitos
Alumínio	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Estrutura
Água	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Mecanismo e cinética de cristalização
Mineralizante	OH^-/SiO_2	Grau de oligomerização dos silicatos
Cátions	M^+ ou $\text{N}^{2+}/\text{SiO}_2$	Estrutura e distribuição de cátions
Direcionador orgânico	R/SiO_2	Estrutura e teor de alumínio
Semente	Semente/ SiO_2	Estrutura e cinética de cristalização

Fonte: COSTA; FERREIRA; SAUSA-AGUIAR, 2002.

3.1.6.2 Razão sílica/alumina (SAR)

As zeólitas são classificadas quanto ao teor de silício e alumínio na rede (Si/Al) em baixa, intermediária ou alta sílica, como foi discutido no tópico 3.1.2. A razão sílica/alumina do gel de síntese é um parâmetro que influencia tanto a composição química, quanto o tipo de estrutura obtida e a cristalinidade da zeólita (SZOSTAK, 1998).

A razão Si/Al indica a quantidade de átomos de Al presentes na rede estrutural da zeólita, em que a presença de mais Al resulta em mais cargas negativas na estrutura. Dessa forma, a zeólita com baixa relação Si/Al, ou seja, alto teor de Al, contém mais sítios de ligação além de apresentar cátions extra-rede em sua estrutura, o que, teoricamente, proporciona uma alta capacidade de adsorção em comparação com zeólitas com alta razão sílica/alumina (ZIYATH *et al.*, 2011).

Algumas zeólitas são obtidas em uma estreita faixa de razão SAR, enquanto que as estruturas zeolíticas sintetizadas com elevado teor de sílica são cristalizadas em uma faixa de razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais ampla (SZOSTAK, 1998).

Tal razão molar também exerce influência sobre a densidade dos sítios ácidos das zeólitas, em que a acidez tende a aumentar com o incremento da razão sílica/alumina. Com o aumento de SAR, a concentração de cátions e a capacidade de troca iônica (proporcional ao teor de alumínio) diminuem (KULPRATHIPANJA, 2010). Além disso, a estabilidade das zeólitas aumenta com o aumento da relação Si/Al na estrutura, e sua estrutura permanece estável em temperaturas de até 900 °C (CORMA; MARTINEZ, 1995).

3.1.6.3 Alcalinidade

A maioria das estruturas zeolíticas é sintetizada favoravelmente em uma faixa de pH alcalino, sendo, geralmente, entre 9 e 13. A alcalinidade da solução pode ser definida como sendo as razões OH^-/SiO_2 ou $\text{M}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, com M representando o cátion compensador de carga dos tetraedros de alumínio (NAZIR; YEONG; CHEW, 2020; SALAHUDEEN, 2022).

O ânion OH^- exercem uma importante função catalítica, que inclui a mineralização e solubilização no processo de cristalização (KIRSCHHOCK; FEIJEN; JACOBS, 2008). Sob a influência da alcalinidade do meio, as solubilidades das fontes de Si e Al aumentam e a parte amorfa do gel de síntese é despolimerizada, formando espécies oligoméricas na solução. Os íons hidroxila também desempenham um papel de mineralização para condensação mais rápida de espécies de aluminossilicato em uma fase sólida mais estável, os núcleos, reduzindo os períodos de indução e nucleação e melhorando as taxas de crescimento do cristal da zeólita.

A fase cristalina, composição (razão Si/Al), morfologia e rendimento de cristalização também são outros parâmetros que podem ser alterados pela alcalinidade (MASOUMIFARD; GUILLET-NICOLAS; KLEITZ, 2018; NAZIR; YEONG; CHEW, 2020).

3.1.6.4 Teor de água

A água é empregada como solvente nas sínteses hidrotérmicas das zeólitas, com a variação de sua quantidade na mistura reacional afetando diretamente a concentração dos demais reagentes, e conseqüentemente, alterando o processo de cristalização (ESPOSITO *et al.*, 2015). A diminuição da quantidade de água dentro do sistema faz com que o pH e a alcalinidade da mistura reacional aumentem, e um meio diluído favorece a etapa de crescimento dos cristais em relação à nucleação, resultando na obtenção de cristais de maiores dimensões (PATUWAN; ARSHAD, 2021).

Além de servir como o solvente mais popular para a síntese de zeólitas, a água exerce um papel complexo na estabilização da estrutura zeolítica e nas interações com agentes direcionadores de estruturas catiônicas por meio de um efeito de hidratação (MASOUMIFARD; GUILLET-NICOLAS; KLEITZ, 2018).

3.1.6.5 Cátions inorgânicos

Os cátions inorgânicos promovem a neutralização da carga negativa proporcionada pelos tetraedros de alumínio na estrutura zeolítica. Nas sínteses de zeólitas são comumente utilizados os cátions de metais alcalinos como Na^+ , Li^+ e K^+ e alcalinos terrosos como Ca^{2+} e Ba^{2+} (LI; PIDKO, 2019).

Esses cátions desempenham um papel importante na polimerização de polissilicatos e aluminatos, podendo influenciar o tipo de estrutura formada, cristalinidade e morfologia da zeólita (SZOSTAK, 1998). Os cátions de metais alcalinos são necessários para aumentar a taxa de cristalização de zeólitas com alto teor de sílica, mas quantidades excessivas desses componentes na mistura de síntese podem substituir os efeitos de direcionador de estrutura das moléculas orgânicas e favorecer a formação de compostos em camadas (LOBO; ZONES; DAVIS, 1995).

3.1.6.6 Natureza e pureza dos reagentes

O processo de cristalização dos materiais zeolíticos pode ser afetado pela natureza dos reagentes precursores utilizados. Uma vez que as zeólitas são fases metaestáveis, a rápida transformação de zeólitas menos estáveis para zeólitas mais estáveis pode ocorrer sob mudanças mínimas durante o processo de síntese. Assim, reagentes precursores específicos devem ser usados para estimular a formação de uma fase zeólita específica (NAZIR; YEONG; CHEW, 2020).

A partir de uma mistura de síntese inicial com uma composição específica, dois ou mais tipos de zeólitas podem ser obtidos manipulando as condições de cristalização, como alcalinidade, temperatura e tempo de cristalização, e uso de agentes direcionadores estruturais (ZHANG *et al.*, 2013). Além disso, a alteração da fonte de um determinado precursor pode afetar diretamente a taxa de cristalinidade e o tipo de estrutura zeolítica formada (SZOSTAK, 1998).

As impurezas dos reagentes precursores podem alterar o processo de síntese a partir de nucleações indesejadas ou precipitação de espécies ativas para o processo de cristalização. Além da pureza, outras características importantes como solubilidade, custo e disponibilidade, devem ser consideradas na escolha dos reagentes precursores (KÜHL, 2001).

3.1.6.7 Temperatura e tempo de cristalização

A temperatura é um dos principais fatores que afetam a taxa de nucleação dos cristais da zeólita e influenciam a fase zeolítica produzida. Maiores temperaturas de síntese requerem maior energia e, conseqüentemente, exigem um menor tempo de cristalização (ZHANG *et al.*, 2013). Além disso, temperaturas elevadas promovem a formação de fases mais densas à medida que o teor de água na fase líquida diminui. Dessa forma, a temperatura de cristalização é um parâmetro importante para a formação de um tipo específico de fase zeolítica, havendo um limite máximo de temperatura para a obtenção de cada zeólita (BARRER, 1982).

Já o tempo de cristalização tem um impacto significativo na pureza da fase zeolítica. Menor tempo de cristalização resulta na obtenção de material amorfo, enquanto que um tempo mais longo pode levar à coexistência de diversas fases. A fase menos termodinamicamente estável cristaliza primeiro, sendo sucessivamente substituída por fases mais estáveis ao longo do tempo. Portanto, a fase pura e a morfologia do cristal podem ser controladas a partir da otimização do tempo de cristalização (KHALIL; MURAZA, 2016).

3.2 ZEÓLITA MORDENITA

3.2.1 Histórico

A mordenita foi descoberta por How (1864) em função do mineral encontrado ao longo da costa da Baía de Fundy, ao leste de Morden, em Nova Escócia, no Canadá. O nome do material se deu em homenagem a localidade em que foi inicialmente encontrada (IZA, 2023).

Embora ocorra na natureza como um mineral, a mordenita sintética é mais adequada em termos de pureza e estrutura controlada de poros para atender aos requisitos rigorosos de adsorção e processos catalíticos. A síntese da mordenita foi primeiramente descrita por Leonard (1927) e sua estrutura cristalina foi determinada por Meier (1961) e refinada por Gramlich (1971).

3.2.2 Estrutura

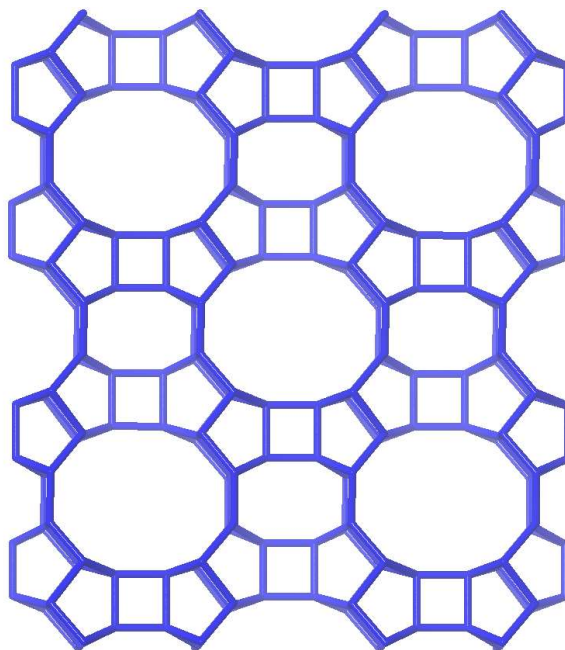
A mordenita (MOR) é uma zeólita que pode ser obtida de forma natural ou sintética, com uma composição química ideal de $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e pertence à família da rede cristalina ortorrômbica, com o grupo espacial *Cmcm* e as dimensões da célula unitária sendo a

= 18,1 Å, b = 20,5 Å e c = 7,5 Å (CYSNEIROS *et al.*, 2016; VORONTSOV; VALDÉS; SMIRNIOTIS, 2019).

A mordenita pode ser utilizada como um catalisador ácido muito forte, pertence à família pentasil, apresenta superfície interna em torno de 400 m²/g e sua razão Si/Al ≥ 5 é relativamente alta, atribuindo à zeólita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos (LUZ, 1995; LOPES, 2016; TRISUNARYANTI *et al.*, 2018).

A estrutura da mordenita é constituída por dois sistemas de canais de abertura elíptica. O canal principal é circunscrito por anéis de cinco tetraedros com 12 membros (6,5 x 7,0 Å) ao longo do eixo c, que são conectados por poros tortuosos provenientes de anéis de quatro tetraedros com 8 membros (3,4 x 4,8 Å) que percorrem o eixo b. Estes últimos muitas vezes são denominados de “bolsas laterais” (do inglês, *side pockets*), por serem inseridas no canal principal sem servir de conexão entre os canais adjacentes (SAKIZCI; TANRIVERDI, 2015; WANG *et al.*, 2021). A Figura 7 exhibe a estrutura da zeólita mordenita visualizada na direção [0 0 1].

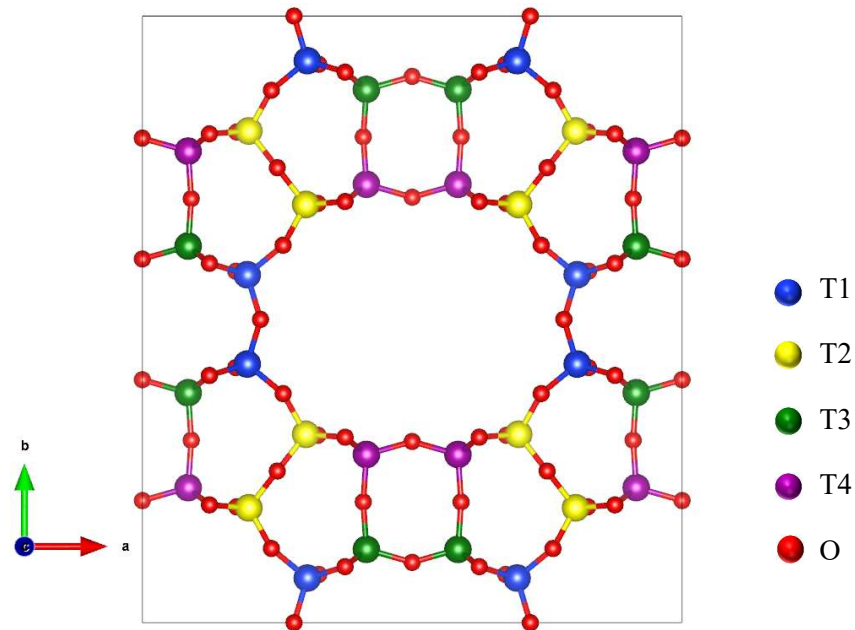
Figura 7 - Estrutura da zeólita mordenita na direção [0 0 1]



Fonte: IZA, 2023.

A célula unitária da mordenita (Figura 8) compreende 48 tetraedros agrupados em quatro sítios não equivalentes (sítios com regras de simetria diferentes), referidos como T1, T2, T3 e T4:

Figura 8 - Representação da célula unitária ($\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$) da zeólita mordenita



Fonte: Adaptado de ANTÚNEZ-GARCÍA *et al.*, 2022.

Os canais laterais que a mordenita possui são pequenos comparados com grande parte das moléculas orgânicas, resultando em um sistema microporoso geralmente considerado unidimensional, que torna a mordenita suscetível a limitações de transporte de massa e rápida desativação (TRISUNARYANTI *et al.*, 2018). A difusão de moléculas em apenas uma direção é um processo mais lento, quando comparado com transporte bi e tridimensional (LOPES, 2016).

3.2.3 Síntese de mordenita

A zeólita mordenita é geralmente sintetizada pelo método hidrotérmico na presença ou não de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (NARAYANAN *et al.*, 2021). A Tabela 7 lista alguns estudos que reportaram diferentes metodologias de síntese hidrotérmica da mordenita. Este espectro metodológico é favorecido por fatores físico-químicos que permitem a obtenção da estrutura MOR em sistemas compostos por reagentes de natureza diversificada, incluindo diferentes sílicas e o emprego ou não de OSDAs (LIMA, 2018).

A fonte de Si é um dos parâmetros mais significativos na síntese de zeólitas devido à influência na morfologia e no tamanho do cristal das zeólitas. Dentre os reagentes precursores de sílica que têm sido usados na síntese de mordenita, destacam-se metassilicato de sódio, sílica

coloidal, sílica pirogênica e tetraetilortossilicato (TEOS) (SHARMA; RAJARAM; TOMAR, 2008).

Tabela 7 - Comparação de estudos relacionados à síntese hidrotérmica de mordenita

Fonte de Si	Fonte de Al	OSDA	T (°C)	t (h)	Referência
Caulim	Caulim e NaAlO ₂	Ausência	170	12–24	Mignoni <i>et al.</i> (2008)
SiO ₂ coloidal LUDOX®	Al(NO ₃) ₃	Ausência	180	20 (env.*) + 120	Aly, Moustafa e Abdelrahman (2012)
TEOS	Al ₂ (SO ₄) ₃	TEAOH	170	24 (env.) + 72–96	Mao <i>et al.</i> (2014)
Na ₂ SiO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Ausência	170	72	Silva <i>et al.</i> (2015)
SiO ₂ coloidal LUDOX®	NaAlO ₂	Piperazina	150	72	Bai <i>et al.</i> (2019)
SiO ₂ gel	Al(NO ₃) ₃	Misturas de glicerol, etilenoglicol e polietilenoglicol	180	48	Abdelrahman, Hegazey e Alharbi (2020)
SiO ₂ sol	NaAlO ₂	TEAOH	170	4–12	He <i>et al.</i> (2021)
SiO ₂ sol	NaAlO ₂	TEABr	170	24–72	Wang <i>et al.</i> (2021)
SiO ₂ pirogênica	NaAlO ₂	Ausência	170	6–24	Lima <i>et al.</i> (2022)

*Envelhecimento

Fonte: Autora, 2023.

Estudos reportam a obtenção de zeólita mordenita na razão SiO₂/Al₂O₃ variando entre 4 – 25, exibindo materiais com diferentes morfologias (agulhas, cristalitos planos, cristais aciculares, prismáticos etc.) e apresentando uma larga distribuição de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, com tamanhos de cristais entre 20 – 160 µm (MOLINER; MARTÍNEZ; CORMA, 2015).

Em condições não otimizadas de síntese, a formação da zeólita mordenita compete com outras fases como ZSM-5 e magadiita, assim como quartzo, analcita e gismondina (CYSNEIROS *et al.*, 2016; LANKAPATI *et al.*, 2020; IZA, 2023).

3.2.4 Propriedades e aplicações

A zeólita mordenita é amplamente utilizada em catálise e em separação e purificação devido ao seu tamanho uniforme de poros, grande área superficial interna, estrutura flexível, e composição química controlada (TRISUNARYANTI *et al.*, 2018). Sua alta estabilidade térmica e acidez permitem com que a mordenita seja utilizada como adsorvente na separação

de gases ou misturas líquidas (MURALI *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2019; ALVER; SAKIZCI, 2019), assim como catalisador em diversas reações como de hidrocraqueamento, carbonilação, hidroisomerização e alquilação (NASSAR *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; IBRAHIM *et al.*, 2021). Estudos mais recentes vêm desenvolvendo o uso da mordenita para aplicações em química medicinal (NEOLAKA *et al.*, 2022).

A principal desvantagem da mordenita se dá pelo tamanho limitado de seus canais e cavidades e a falta de interconectividade, o que causa limitações difusionais nas reações (TRISUNARYANTI *et al.*, 2018). Em consequência do seu sistema de poros unidimensional, a mordenita se torna suscetível à desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado durante a reação, dessa forma, restringindo sua atividade, seletividade e estabilidade (SAKIZCI; TANRIVERDI, 2015). Esse problema pode ser contornado a partir da introdução de mesoporos na estrutura da zeólita para garantir uma rápida difusão das moléculas da fase fluida para a superfície do catalisador (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018).

3.3 ZEÓLITAS COM SISTEMA HIERÁRQUICO DE POROS

As zeólitas são materiais promissores conhecidos na catálise ácida. A transferência de massa para os sítios ativos ácidos nos microporos das zeólitas é de grande importância, uma vez que a eficiência da zeólita pode ser limitada pela presença de apenas microporos em sua estrutura (OGURA *et al.*, 2007). Essa limitação difusional pode ser usada para controlar benéficamente a seletividade de um determinado produto da reação catalítica, porém, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas nos microporos das zeólitas limita a taxa de reação, em função de um transporte mais lento dos reagentes e produtos, causando um maior tempo de residência e, conseqüentemente, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis, como a formação de coque (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018).

A formação de resíduos carbonáceos, denominados coque, é um dos problemas mais frequentes em materiais que atuam como catalisadores ácidos e, em geral, é a principal causa da desativação das zeólitas. O coque formado deposita-se na superfície interna e externa dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos e causando a desativação do material (LOPES, 2016).

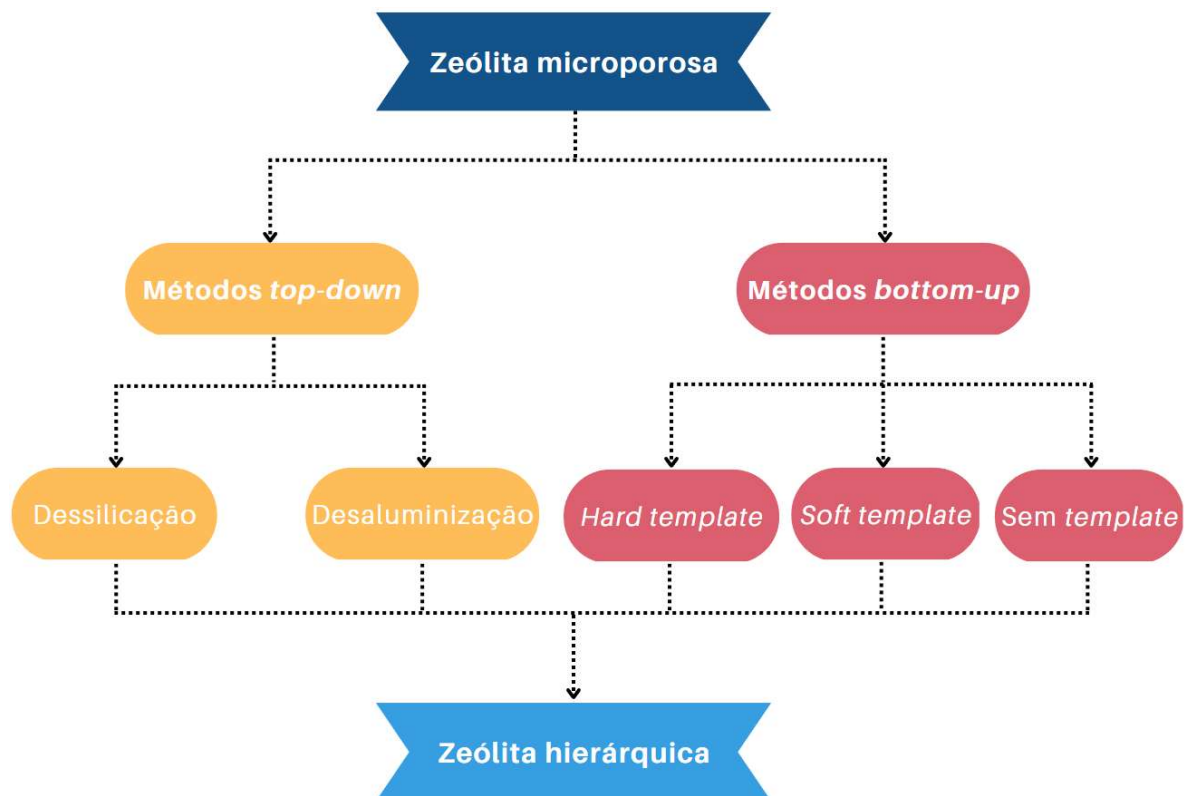
A geração de mesoporos em materiais zeolíticos é altamente desejável para superar as grandes limitações de difusão imposta pelos microporos inerentes (CHEN *et al.*, 2016), uma vez que a porosidade secundária permite que compostos maiores se difundam em sítios ativos dentro dos canais sem impedimento, aumentando a transferência de massa e reduzindo o tempo

de residência das moléculas nos microporos, além de aumentar a atividade catalítica e a vida útil da zeólita (WANG *et al.*, 2013; JIA *et al.*, 2019).

Estudos recentes têm demonstrado progresso significativo no desenvolvimento de materiais zeolíticos mesoporosos que possuem estrutura hierárquica de poros (WEI *et al.*, 2015; ZHANG; OSTRAAT, 2016; FELICZAK-GUZIŁ, 2018; MASOUMIFARD; GUILLET-NICOLAS; KLEITZ, 2018; XU *et al.*, 2019). Zeólita estruturada hierarquicamente é definida como sendo qualquer zeólita com pelo menos dois níveis de porosidade, possuindo diâmetros de poros <2 nm (microporos) e >2 nm (meso/macroporos) (CARVALHO; NUNES; MARTINS, 2015).

A obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros pode ser realizada por duas rotas: métodos pós-síntese (ou métodos *top-down*), como os tratamentos hidrotérmicos, térmicos, alcalinos ou ácidos, ou síntese direta (ou métodos *bottom-up*) durante a cristalização de zeólitas, na presença de modelos rígidos (*hard templates*) ou flexíveis (*soft templates*) ou por modificação das condições de síntese (sem uso de *templates*) (LOPES, 2016; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2018). Essas estratégias são apresentadas esquematicamente na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática de estratégias para formação de zeólitas hierárquicas



Fonte: Adaptado de JIA *et al.*, 2019.

Diversos estudos comprovam o grande potencial de síntese de zeólitas hierárquicas e seu uso em uma variedade de aplicações catalíticas (industrialmente relevantes). Um melhor desempenho é visto tanto na atividade e/ou seletividade de produtos quanto em uma menor taxa de desativação da zeólita. Isso pode ser atribuído a vários efeitos que acompanham o procedimento de hierarquização e a estrutura da zeólita obtida. Os parâmetros mais afetados são as propriedades texturais como área superficial total, área e volume de micro e mesoporos e diâmetro de poros, acidez e cristalinidade (KERSTENS *et al.*, 2020).

É de extrema importância entender as limitações de cada processo devido à grande variação de características mesoporosas dada por diferentes rotas de síntese. A Tabela 8 lista as vantagens e desvantagens de cada uma das estratégias.

Tabela 8 - Comparação entre as diferentes estratégias de síntese de zeólitas hierárquicas

Estratégia	Rota de síntese	Vantagens	Desvantagens
Síntese direta	<i>Hard template</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Diversidade estrutural • Inércia química • Remoção simples do <i>template</i> • Ampla distribuição de mesoporos • Possível variação da razão Si/Al 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrofobicidade • Contribuição insignificante da mesoporosidade secundária • Baixas estabilidade térmica e resistência mecânica • Porosidade secundária menos ajustável • Maior custo
	<i>Soft template</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Diversidade estrutural • Maiores área superficial e porosidade • Remoção simples do <i>template</i> • Tamanho de poro e mesoporosidade ajustáveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Defeitos estruturais • Alto consumo de tempo • Alto custo de produção • Indisponibilidade de <i>template</i> comercial
	Sem <i>template</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Ambientalmente amigável 	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade secundária menos ajustável • Limitado a poucas zeólitas
Tratamento pós-síntese	Dessilicação	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável a ampla gama de zeólitas • Melhor interconectividade poro-superfície • Possibilidade de aumento de escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Oneroso no caso de <i>templates</i> orgânicos • Porosidade secundária menos ajustável
	Desaluminização	<ul style="list-style-type: none"> • Alta razão Si/Al • Boa estabilidade • Mesoporosidade aprimorada • Baixo custo • Possibilidade de aumento de escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Ampla distribuição de tamanho de poros • Baixa interconectividade poro-superfície • Limitado a zeólitas ricas em Al

3.3.1 Tratamentos Pós-Síntese

Os métodos pós-síntese compreendem processos como demetalção (extração de átomos metálicos da estrutura zeolítica), agregação de partículas de zeólita pré-existentes ou delaminação (rearranjo de zeólitas em camadas) (SCHWIEGER *et al.*, 2016; BAI *et al.*, 2019).

Os tratamentos mais comuns ocorrem sob condições ácidas e básicas, havendo a lixiviação seletiva de alumínio (desaluminização) ou de silício (dessilicação) da rede estrutural da zeólita, que resultam em lacunas na estrutura produzindo mesoporos (LOPES, 2016; FELICZAK-GUZIK, 2018). Algumas vantagens desse método consistem no fato de partir de zeólitas comerciais, com propriedades catalíticas comprovadas, de os tratamentos envolverem, geralmente, reagentes de baixo custo e são mais implementadas em escala industrial (OGURA *et al.*, 2001; CARVALHO; NUNES; MARTINS, 2015).

A dessilicação envolve o tratamento alcalino para remoção de átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita, gerando mesoporos e preservando os átomos de alumínio associados à acidez do material, porém a cristalinidade é fortemente afetada, além de promover maior tortuosidade (GROEN; MOULIJIN; RAMÍREZ, 2006; OGURA *et al.*, 2007; JIA *et al.*, 2019).

Já a desaluminização tem sido amplamente aplicada na indústria, é considerada um método de baixo custo, de fácil controle e boa reprodutibilidade, no entanto, a retirada de átomos de alumínio da estrutura altera a razão Si/Al e, conseqüentemente, modifica as propriedades ácidas, por meio da redução da densidade de sítios ácidos, e de troca iônica da zeólita (ALVES *et al.*, 2012; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). O decréscimo na acidez e a porosidade não uniforme podem tornar a estratégia de desaluminização menos vantajosa (JIA *et al.*, 2019).

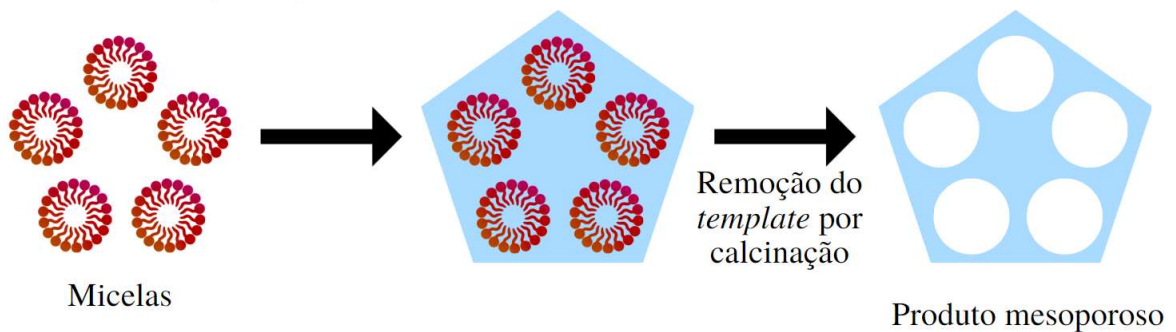
3.3.2 Métodos de síntese direta

Os métodos de síntese direta consistem na formação de mesoporos diretamente durante a etapa de cristalização do material zeolítico, através da adição de um molde (*template*) ao gel de síntese (LOPES, 2016). Nessa estratégia, os mesoporos são fabricados durante a síntese da zeólita com parâmetros controláveis, como tamanho de poro, volume e conectividade entre micro e mesoporos (LIU *et al.*, 2021), sem haver alteração na cristalinidade e na composição de rede do material.

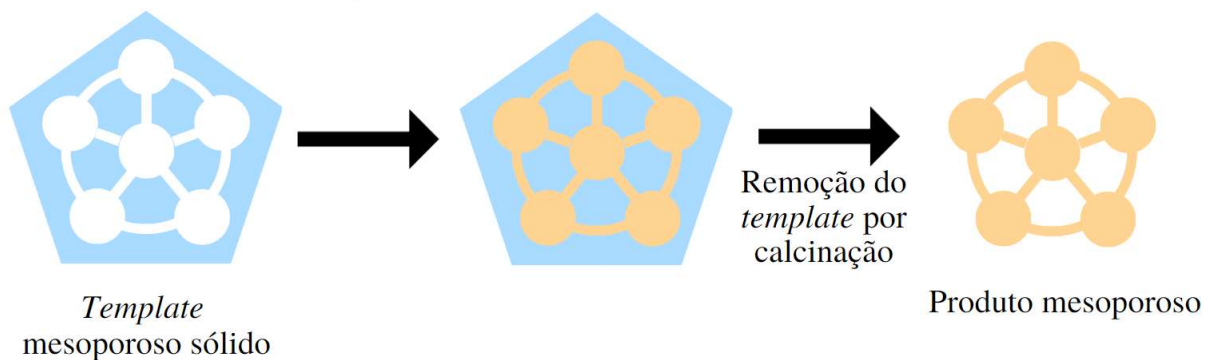
Os *templates*, ou direcionadores de mesoporosidade, são incorporados aos cristais da zeólita durante o crescimento da estrutura do material, sendo removido após a síntese através de combustão a temperaturas elevadas e a retirada produz zeólitas mesoporosas, que combinam as propriedades desejáveis da zeólita com maior tamanho de poros (ZHU *et al.*, 2009; ZHANG; OSTRAAT, 2016). Os principais métodos são os de *hard* e *soft templates*, esquematizados na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática dos métodos de síntese direta

(a) Método de *soft template*



(b) Método de *hard template*



Fonte: Adaptado de MACHADO *et al.*, 2015.

No método de *hard template*, adiciona-se um material sólido, geralmente com uma estrutura relativamente rígida, à mistura reacional para criar espaços confinados em torno dos quais a zeólita cristaliza (ZHANG; OSTRAAT, 2016). Os materiais carbonáceos são um dos tipos mais investigados de *hard templates*, incluindo carvões ativados, nanotubos/nanofibras, aerogéis, réplicas de carvões mesoporosos, nanopartículas de carbono, etc. (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014). As vantagens do uso desses materiais carbonáceos são sua diversidade estrutural, inércia química e remoção simples. No entanto, suas desvantagens, como hidrofobicidade e dispersão de porosidade muito ampla limitam suas aplicações (JIA *et al.*, 2019).

Já o método de *soft template* é baseada na automontagem de micelas por ligação molecular e oferece vantagens como flexibilidade e diversidade, no qual surfactantes e polímeros são os principais materiais utilizados para introduzir porosidade secundária nas redes zeólíticas (JIN *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2018). Contudo, apesar de apresentar maior controle da porosidade secundária, os principais problemas são os custos econômicos e ambientais devido ao uso de *templates* caros feitos de produtos químicos orgânicos nocivos (JIA *et al.*, 2019).

Os *soft templates* geralmente interagem com os precursores ou estrutura da zeólita via ligações covalentes, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio ou forças eletrostáticas (ZHANG; OSTRAT, 2016). Essa força de ligação entre os direcionadores de mesoporosidade e as espécies silicatos pode levar à exclusão do surfactante do domínio aluminossilicato durante o processo de cristalização da zeólita e, conseqüentemente, a separação de fases (ZHOU *et al.*, 2011).

Para superar esse problema, outros materiais foram desenvolvidos para atuarem como *soft templates*, como organossilanos anfífilos (CHOI *et al.*, 2006; CHO *et al.*, 2009; INAYAT *et al.*, 2012), surfactantes bifuncionais de amônio poliquaternário (SEO *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2014; MENG *et al.* 2017) e polímeros catiônicos (WANG; PINNAVAIA, 2006; XIAO *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2009; SERRANO *et al.*, 2014).

3.3.2.1 Aminoácidos e seus sais derivados

A modelagem com aminoácidos é uma estratégia recém-desenvolvida para a construção eficaz de arquiteturas hierarquicamente porosas em zeólitas. Os aminoácidos são moléculas pequenas que podem gerar mesoporos intracristalinos, mantendo a ordenação de longo alcance da estrutura da zeólita, e que possuem um alto grau de flexibilidade estrutural e interações ajustáveis com as espécies inorgânicas, semelhante ao dos surfactantes. Sua estabilidade e solubilidade garantem fácil remoção durante a etapa de lavagem, eliminando o processo de alto custo energético de calcinação e permitindo a recuperação do *template* (HONG *et al.*, 2019).

Esse novo método mediado por aminoácidos é uma alternativa mais ecológica à rota mediada por surfactantes ou polímeros. O baixo custo e a alta diversidade estrutural e biocompatibilidade dos aminoácidos indicam uma nova abordagem para obtenção de uma variedade de zeólitas hierárquicas para aplicações industrialmente importantes (ZHANG *et al.*, 2017).

Estudos mais recentes têm utilizado aminoácidos e seus sais derivados para gerar mesoporosidade secundária em zeólitas. Chen *et al.* (2016) sintetizaram a zeólita LTA pelo método hidrotérmico utilizando agentes mesoporogênicos comercialmente baratos, como os aminoácidos L-lisina, L-carnitina e seus sais derivados acetato de L-lisina e L-carnitina L-tartarato. Tais *templates* foram capazes de gerar mesoporos de 10–20 nm e foram facilmente removidos por lavagem com água, eliminando a etapa de calcinação. Além disso, as zeólitas LTA hierarquicamente mesoporosas obtidas exibiram maior capacidade de adsorção para a enzima catalase e reteve maior atividade enzimática do que a zeólita LTA convencional.

Baseado no estudo supracitado, Zhang *et al.* (2017) estudaram a influência de 8 diferentes tipos de aminoácidos proteinogênicos para introduzir mesoporosidade na síntese hidrotérmica da zeólita LTA. Todos os aminoácidos testados foram capazes de criar mesoporos de 14–25 nm e eram facilmente removidos por lavagem com água, devido à sua interação não-covalente com a estrutura da zeólita.

Silva *et al.* (2021) avaliaram a capacidade de adsorção de CO₂ de zeólitas LTA hierárquicas, sintetizadas com o emprego do sal aminoácido glutamato monossódico (MSG) como agente de mesoporosidade. As amostras sintetizadas apresentaram um sistema de poros bimodal com mesoporos de 10-50 nm, resultando em elevada capacidade de adsorção de CO₂ e melhores efeito difusional e estabilidade quando comparadas com o material microporoso.

3.3.3 Mordenita com sistema hierárquico de poros

Uma maneira de solucionar as dificuldades difusionais da zeólita mordenita, causadas pelo tamanho insuficiente dos poros e do coque formado durante as reações catalíticas, é a aplicação de métodos que visam melhorar a acessibilidade aos centros ativos para formar uma porosidade hierárquica (KALVACHEV; TODOROVA; POPOV, 2021). Dessa forma, estudos quanto à obtenção da mordenita com mesoporosidade secundária são de crescente interesse.

Devido à simplicidade e menores custos, a geração de mesoporos na zeólita mordenita é geralmente investigada por métodos de tratamento pós-síntese a partir do emprego de diferentes soluções para extrair elementos estruturais (desaluminação e/ou dessilicação) (ISSA *et al.*, 2019).

A mordenita foi tratada com soluções aquosas de NaOH com uma concentração de 0,05–2,5 M (pH ~ 10) em uma faixa da temperatura ambiente a 90 °C com duração de 10 min a 2 h (MACEDO *et al.*, 2014; TSAI *et al.*, 2016; CHAOUATI *et al.*, 2017). A formação de mesoporos resulta da hidrólise superficial e dissolução dos cristais, provavelmente em locais

com acúmulo de defeitos cristalinos. Esta porosidade adicional torna a mordenita um catalisador adequado para oligomerização de penteno e principais processos petroquímicos (BERTRAND-DRIRA *et al.*, 2015; CHAOUATI *et al.*, 2016). Contudo, foi observada uma redução significativa da cristalinidade enquanto a área de superfície específica e o volume de poros aumentaram, e o tratamento prolongado levou à dissolução completa dos cristais (KALVACHEV; TODOROVA; POPOV, 2021).

O tratamento alcalino da zeólita mordenita também foi estudado por Groen *et al.* (2007) para demonstrar o efeito do método na reação de alquilação do benzeno com etileno, em que as propriedades da zeólita foram preservadas pela extração controlada de silício estrutural, havendo também aumento da área superficial, preservação da acidez de Brønsted, supressão da oligomerização do etileno e melhoria da seletividade ao etilbenzeno.

Zhao *et al.* (2020) obtiveram mordenita hierárquica por dessilicação para utilização na reação de síntese seletiva de etilenodiamina (EDA) via condensação e aminação de monoetanolamina (MEA). Observou-se uma relação entre as maiores concentrações de NaOH usadas durante o tratamento da mordenita e as melhores propriedades de difusão dos catalisadores com a diminuição da temperatura de reação. A temperatura de reação reduzida favoreceu a formação de EDA, o que aumentou a seletividade para a máxima alcançada, de 93,6%.

Liu *et al.* (2020) estudaram a isomerização de α -pineno em produtos (limoneno, canfeno e terpinoleno) na presença de mordenita e monitoraram o efeito do tratamento alcalino sob a ação da radiação de micro-ondas para formar catalisadores com distribuição uniforme de mesoporos. O uso de micro-ondas durante o tratamento pós-síntese levou a um aumento da conversão de α -pineno para 94,7% como resultado da extração seletiva de átomos de silício e retenção de átomos de alumínio.

Diversos estudos também avaliaram o tratamento ácido para a obtenção de mordenita com mesoporosidade secundária. A mordenita é uma zeólita com alto teor de silício, o que permite a fácil extração do alumínio de sua estrutura sem perda de cristalinidade (KALVACHEV; TODOROVA; POPOV, 2021).

O comportamento catalítico da mordenita hierárquica formada por várias concentrações de HNO₃ e tempos de tratamento foi investigado em diferentes reações, como na conversão de n-hexano, isomerização de m-xileno e carbonilação do éter dimetílico (VISWANADHAM; KUMAR, 2006; RAHBARI; KHOSRAVAN; KHARAT, 2017; REULE; SAWADA; SEMAGINA, 2017). Um tratamento ácido mais longo levou à uma diminuição da atividade catalítica como resultado da remoção completa do alumínio dos anéis de 4 membros da estrutura

da zeólita, apesar das propriedades difusionais aprimoradas e do aumento da área superficial ativa.

Tamizhdurai *et al.* (2019) investigaram a mordenita, tratada com ácido HCl, como suporte com nanopartículas metálicas (Pd e Pt) depositadas e estudaram as relações entre propriedades estruturais como porosidade e centros ácidos externos. Os resultados demonstraram que o catalisador hierárquico metal-mordenita é mais ativo na isomerização de n-hexano e nafta leve que o convencional, além da temperatura da reação ter sido reduzida para 200 °C.

Kalvachev *et al.* (2017) estudaram o tratamento da mordenita com ácido fluorídrico (HF) e fluoreto de amônio como tampão, variando o tempo de tratamento e a concentração de HF. Os resultados indicaram maiores áreas superficiais específicas para amostras tratadas em comparação com a amostra inicial, havendo uma relação do acréscimo do tempo de tratamento com o aumento do tamanho dos poros.

Issa *et al.* (2019) aplicaram várias estratégias pós-sintéticas para a hierarquização da mordenita, incluindo o tratamento com HF (em vários solventes ou usando aditivos) e concluíram que a melhor estratégia em termos de atividade catalítica, combinada com a preservação da acidez, é o ataque com HF na presença de piridina.

Apesar de os tratamentos pós-síntese de dessilicação e desaluminação serem os métodos mais aplicados, a obtenção de mesoporos na zeólita mordenita também tem sido investigada pelo uso de *templates*.

Li, Prins e van Bokhoven (2009) estudaram a síntese da mordenita mesoporosa pelos métodos de *soft template*, usando cloreto de [3-(trimetoxissilil)propil][hexadecil-dimetil-amônio] (TPHAC), e de *hard template*, usando negro de fumo, e os resultados indicaram que ambos *templates* não promoveram a geração de mesoporosidade secundária na mordenita.

Santos *et al.* (2018) sintetizaram a mordenita mesoporosa pelo método de conversão assistida por vapor usando *soft templates* (Brij 58, Pluronic P123, Pluronic F127 e CTABr) como agentes promotores de mesoporosidade. As amostras sintetizadas com CTABr apresentaram um aumento significativo no volume de mesoporos em comparação com as demais amostras, e os resultados indicaram que a acidez total de todos os materiais foi mantida.

Contudo, existem poucos trabalhos na literatura que abordam a síntese de mordenita hierarquicamente porosa usando *soft templates* (YUAN *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018). Os estudos emergentes voltados para a utilização de aminoácidos e seus sais derivados para gerar mesoporosidade secundária em zeólitas indicam uma nova abordagem de síntese de mordenita mesoporosa, a qual foi investigada no presente trabalho.

3.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O craqueamento catalítico é um processo industrial que consiste na transformação de hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular, na presença de catalisadores, consumindo menos energia e produzindo menos resíduo que o craqueamento térmico, e utilizando baixa relação de catalisador (VOGT; WECKHUUSEN, 2015). O uso de catalisadores em processos químicos pode resultar na otimização do tempo da reação química, além de induzir os reagentes para a formação de maiores quantidades dos produtos mais desejados (SPEIGHT, 2020).

No craqueamento catalítico, a quebra das cadeias longas se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que atua diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade a determinados produtos. Durante o processo de craqueamento catalítico ocorre uma desativação rápida do catalisador, motivada pela deposição de coque, aumentando assim o custo do processo. Isso geralmente era observado quando a reação se processava em grandes leitos catalíticos fixos. Devido a isto, estudos culminaram com o desenvolvimento do processo de craqueamento realizado em leito fluidizado (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) (BIONDA; KUZMIC; JEDNACAK, 2000).

O primeiro catalisador utilizado em FCC foi a argila natural do tipo bentonita tratada com ácidos, em 1936, porém o material apresentava impurezas que causavam a desativação acelerada do catalisador. Em 1942, catalisadores sintéticos de sílica/alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) começaram a ser empregados no processo por possuírem alta estabilidade nas condições de operação, poucas impurezas e um caráter ácido acentuado que possibilitava a produção de gasolina de maior octanagem. A utilização das zeólitas, catalisadores que são empregados atualmente, começou por volta de 1962. Esses materiais possuem como características principais a seletividade de forma, altas estabilidades térmica e hidrotérmica, elevada acidez, e são cerca de 1000 vezes mais ativas do que os catalisadores de sílica/alumina (CARVALHO, 2013; SPEIGHT, 2020; SADEGHBEIGI, 2020).

3.4.1 Craqueamento catalítico de moléculas modelo

O craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular é um dos principais processos químicos utilizado nas refinarias de petróleo para produzir produtos menores com alto valor agregado. Em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como n-hexano, n-heptano e cicloexano, têm sido utilizados para representar a nafta no estudo do craqueamento catalítico com as zeólitas (JIMÉNEZ-GARCIA *et al.*, 2013).

Os produtos formados pelo craqueamento catalítico de hidrocarbonetos resultam de reações primárias e secundárias. As reações primárias envolvem a quebra de ligações C-C de parafinas, olefinas e naftênicos, desalquilação de aromáticos e imediata neutralização do carbocátion formado (GARY; HANDWERK, 1994). As possíveis reações envolvidas no craqueamento catalítico são apresentadas na Tabela 9:

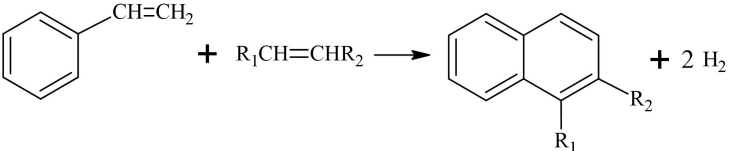
Tabela 9 - Reações primárias envolvidas no craqueamento catalítico

Descrição	Reação química
Quebra de parafinas para produzir olefinas e parafinas menores	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$ (onde $n=m+p$)
Quebra de olefinas para produzir olefinas menores	$C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ (onde $n=m+p$)
Desalquilação de alquil-aromáticos	$ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n}$
Quebra da ramificação do composto aromático	$ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArC_mH_{2m-1} + C_pH_{2p+2}$ (onde $n=m+p$)
Quebra de naftênicos (cicloparafinas) para produzir olefinas	$C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ (onde $n=m+p$)

Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2013.

As reações secundárias que ocorrem após a quebra das ligações C-C são importantes para a determinação da composição do produto final. A Tabela 10 lista algumas dessas reações:

Tabela 10 - Reações secundárias envolvidas no craqueamento catalítico

Descrição	Reação química
Transferência de hidrogênio	Naftênico + olefina \rightarrow aromático + parafina
Isomerização	Olefina \rightarrow Iso-olefina
Transferência do grupo alquila	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2 C_6H_5(CH_3)$
Reações de condensação	
Desproporcionamento a olefinas de baixo peso molecular	$2 H_2C=CHCH_2CH_3 \rightarrow H_2C=CHCH_3 + H_2C=CHCH_2CH_2CH_3$

Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2013.

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre catalisadores sólidos ácidos, como as zeólitas, é influenciado por diversos parâmetros que vão desde as propriedades físico-químicas dos catalisadores e das moléculas de hidrocarbonetos processadas, até as condições reacionais utilizadas (SILVA, 2021).

A zeólita mordenita hierarquizada tem encontrado aplicação no craqueamento de hidrocarbonetos lineares. Nasser *et al.* (2016) estudaram a atividade da zeólita mordenita natural modificada por desaluminação no craqueamento catalítico de n-hexano a 650 °C e observaram a melhoria das propriedades texturais dos materiais após o tratamento, havendo um aumento dos volumes de microporos e mesoporos. Porém, os catalisadores apresentaram uma taxa de conversão inicial de n-hexano baixa entre 18,4 e 20,8%, que foi justificada pela redução na densidade de sítios ácidos causada pelas condições severas do processo de desaluminação. Os resultados da reação demonstraram uma alta seletividade para o propileno, sendo atingida uma razão propileno/etileno de 1,26 e a desativação ocorreu de forma significativa em todas as amostras hierarquizadas para os primeiros 80 min de reação. Essa desativação ocorreu principalmente devido ao bloqueio dos poros pelo coque e à falta de canais mesoporosos.

3.4.2 Craqueamento catalítico de polímeros

O descarte inadequado de plásticos acarreta diversos problemas ambientais em função de seu baixo índice de biodegradabilidade, devido a sua estrutura química que os torna resistentes a diversos processos naturais de degradação (SILVA *et al.*, 2020). A reciclagem de polímeros tem sido sugerida como a única solução sustentável para o problema da grande quantidade de resíduos plásticos. Entre os diversos métodos de reciclagem, destaca-se a degradação térmica e catalítica (GOBIN; MANOS, 2004). Nesse processo, ao atingir uma determinada temperatura, a estrutura das moléculas do polímero se torna instável, fazendo com que a cadeia de carbono se quebre em moléculas menores (KPERE-DAIBO, 2009).

A degradação térmica é um processo limitado que geralmente segue um mecanismo via reações radicalares, requerendo alta energia e altas temperaturas (entre 500 a 900 °C) e resultando em baixa seletividade de produto (SIDDIQUI *et al.*, 2019). Por outro lado, a degradação catalítica restringe a distribuição de produtos, reduz o tempo de reação, ocorre em temperaturas consideravelmente mais baixas, e pode ser otimizada pela reutilização de catalisadores (ESPINO *et al.*, 2018).

O mecanismo envolvido no craqueamento catalítico de polímeros é complexo uma vez que o processo envolve diversas reações que são características para cada tipo de polímero.

Esse processo de transformação catalítica de resíduos poliméricos em hidrocarbonetos de maior valor comercial é um campo de grande interesse e vem ganhando destaque nos últimos anos principalmente quanto ao desenvolvimento de catalisadores mais efetivos (SILVA, 2021).

Catalisadores ácidos sólidos como as zeólitas têm sido bastante empregados na degradação catalítica de polímeros por favorecerem as reações de transferência de hidrogênio devido à presença de sítios ácidos, além de apresentarem seletividade de forma (SINGH; SHARMA, 2008). A atividade catalítica de um zeólita na degradação do polímero pode ser avaliada através de diferentes abordagens técnicas e reatores, mas a análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas mais utilizadas (BOUGHATTAS *et al.*, 2016).

Diferentes estruturas zeolíticas como beta, ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-23 têm sido estudadas na degradação de diferentes polímeros (SILVA *et al.*, 2017; PYRA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020; LIMA *et al.*, 2021; PATNAIK; BARICK; PANDA, 2021). Contudo, poucos estudos na literatura relatam o emprego da zeólita mordenita.

Aguado *et al.* (2009) investigaram o craqueamento catalítico de polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizando diferentes amostras de zeólita mordenita com propriedades texturais aprimoradas como catalisadores para comparação das conversões e rendimento de produtos da reação. Paula *et al.* (2022) estudaram a degradação termocatalítica de uma mistura combinada de polietileno, polipropileno e poliestireno, simulando um resíduo plástico urbano, na presença da zeólita mordenita modificada após tratamento alcalino com NaOH. Entretanto, estudos voltados para o emprego da mordenita no craqueamento do polímero UHMWPE não foram encontrados na literatura.

3.4.2.1 Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa

Um dos métodos mais utilizados para a interpretação de resultados cinéticos obtidos a partir de análises térmicas é o modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (OZAWA, 1965; FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1966; FLYNN, 1983).

O método FWO é um modelo isoconversional integral bem estabelecido. Os métodos isoconversionais são considerados mais apropriados para calcular a energia de ativação das reações que são termicamente ativas, para os quais não é necessário o conhecimento prévio do mecanismo de decomposição térmica (PAL; KATIYAR, 2017).

O modelo FWO é um método relativamente simples para estimar a energia de ativação a partir de curvas de perda de massa em função da temperatura da reação química, a diferentes taxas de aquecimento (VENKATESH; RAVI; TEWARI, 2013). Em tal modelo, a suposição

importante é que, a uma determinada conversão (α), a taxa de reação depende apenas da temperatura (T). Dessa forma, para diferentes taxas de aquecimento (β), o gráfico de $\log(\beta)$ em função de $-1/T$ apresenta uma relação linear, a partir do qual a inclinação obtida pelo ajuste linear permite o cálculo da energia aparente de ativação da reação (E_a).

A equação do modelo de Flynn-Wall-Ozawa é fornecida pela Equação 2:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A \cdot E_a}{g(\alpha) \cdot R}\right) - 2,315 - \frac{0,4567 \cdot E_a}{R \cdot T} \quad (2)$$

em que β é a taxa de aquecimento, em K min^{-1} , A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, em kJ mol^{-1} , $g(\alpha)$ é uma função desconhecida da conversão, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta, em K.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 11 lista os reagentes utilizados nas sínteses da zeólita mordenita com suas respectivas características:

Tabela 11 - Reagentes utilizados nas sínteses

Reagente	Fórmula química	Função	Composição	Fabricante
Silicato de sódio neutro	$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ ($2 < n < 4$)	Fonte de silício	8,5% Na_2O , 28% SiO_2 e 63,5% H_2O	Quimesp
Sulfato de alumínio octadecahidratado	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Fonte de alumínio	17% Al_2O_3 , 49% H_2SO_4 e 34% H_2O	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Fonte de sódio	75,9% Na_2O e 24,1% H_2O	Sigma-Aldrich
Glutamato monossódico (MSG)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$	Agente promotor de mesoporosidade	98% MSG e 2% H_2O	Sigma-Aldrich
Água destilada	H_2O	Solvente	-	-

Fonte: Autora, 2023.

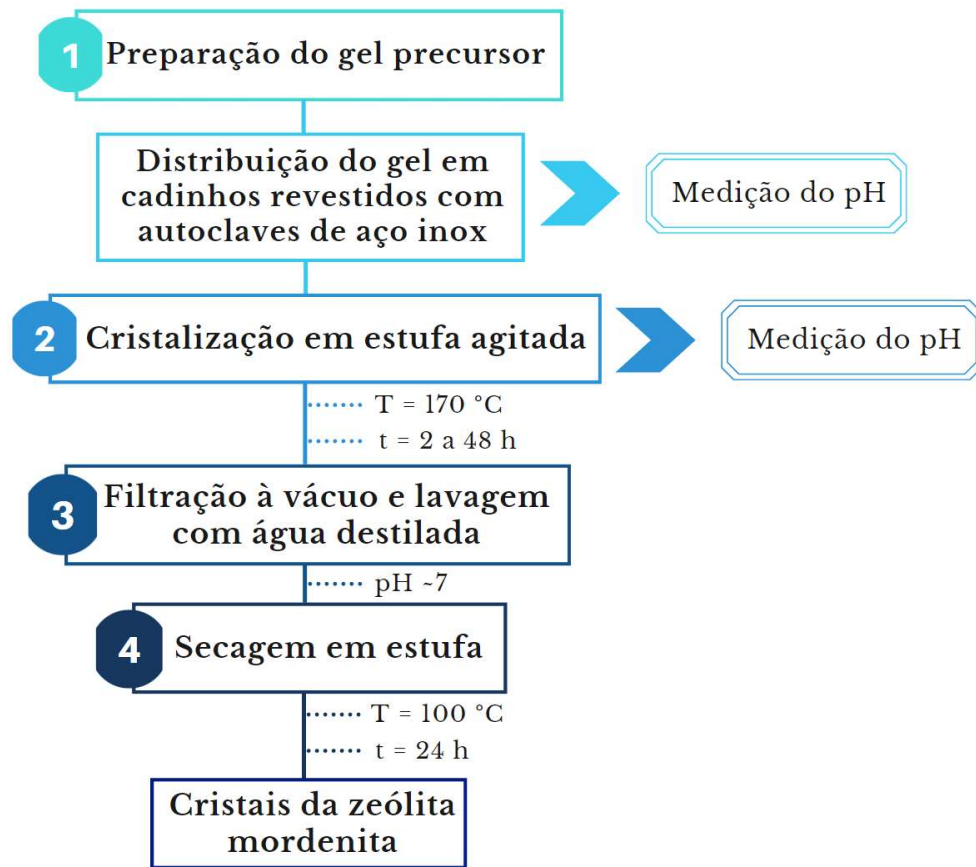
4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA

A síntese hidrotérmica da mordenita foi realizada baseando-se nos estudos de Silva *et al.* (2015), na qual os reagentes precursores foram misturados em proporções estequiométricas para obter um gel com a composição molar: $20 \text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : x \text{MSG} : 7,5 \text{Na}_2\text{O} : 3 \text{H}_2\text{SO}_4 : 600 \text{H}_2\text{O}$, com x (razão $\text{MSG}/\text{Al}_2\text{O}_3$) variando em 0, 1,6, 2, 4, 6, 8, 10 e 20.

O método de síntese hidrotérmico foi realizado de acordo com o fluxograma da Figura 11, envolvendo quatro etapas principais:

- (i) preparação do gel precursor;
- (ii) cristalização;
- (iii) filtração a vácuo e lavagem;
- (iv) secagem do produto.

Figura 11 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da mordenita



Fonte: Autora, 2023.

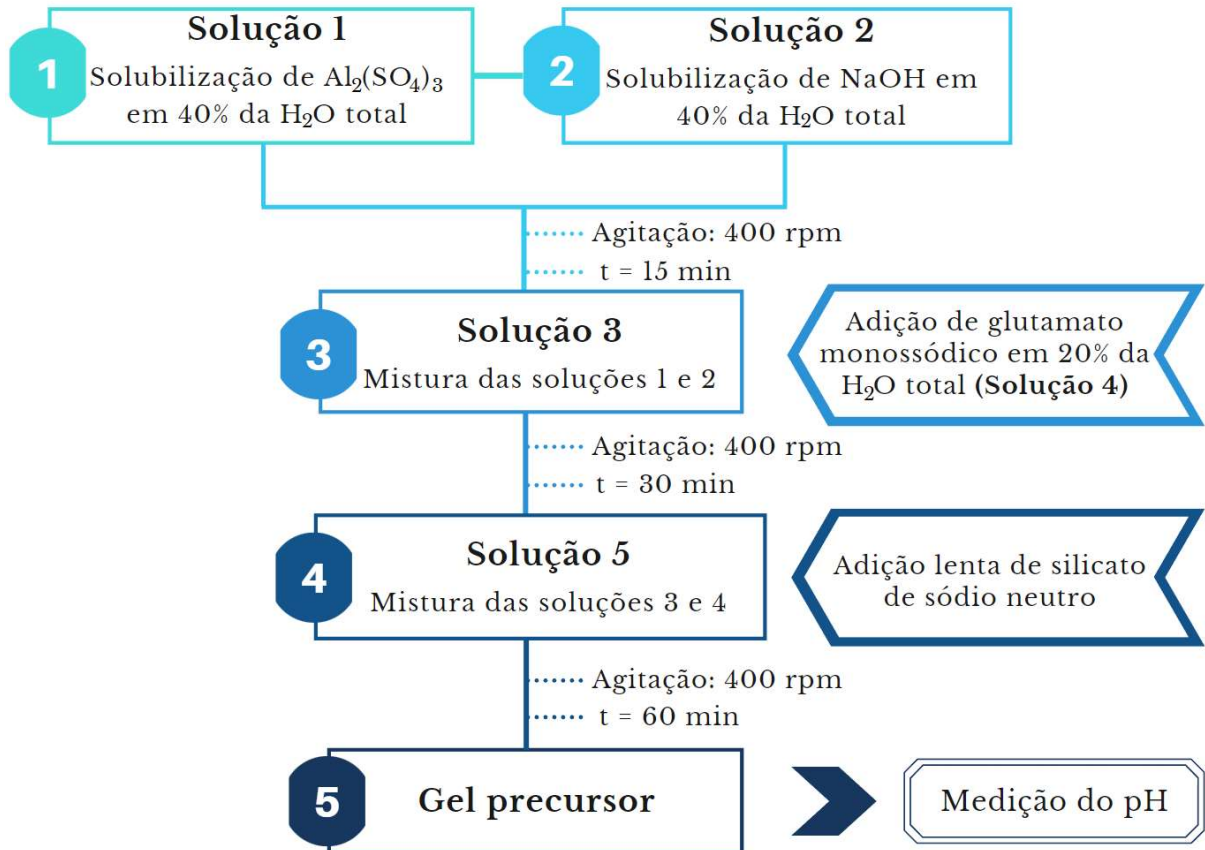
O procedimento para obtenção do gel de síntese para a cristalização de zeólitas consistiu nas seguintes etapas:

- Dissolução do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em 40% da quantidade total de água destilada necessária para síntese (Solução 1);
- Dissolução do hidróxido de sódio (NaOH) em 40% de água destilada (Solução 2);
- Mistura das Soluções 1 e 2 (Solução 3) sob agitação mecânica a 400 rpm por 15 min;
- Dissolução do glutamato monossódico (MSG) no restante da água (solução 4);
- Mistura da Solução 4 em 3 (Solução 5) sob agitação mecânica a 400 rpm por 30 min;
- Adição lenta de silicato de sódio (Na_2SiO_3) à Solução 5, seguida de agitação mecânica a 400 rpm por 60 min.

O fluxograma apresentado na Figura 12 resume as etapas da preparação do gel precursor da zeólita mordenita. Ao final do processo, efetuou-se a medição do pH do gel precursor. A mistura reacional foi distribuída em cadinhos de teflon, os quais foram dispostos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa agitada (60 rpm) Tecnal TE-028 para realização do

tratamento hidrotérmico na temperatura de 170 °C e em diferentes tempos de cristalização (2 a 48 h).

Figura 12 - Fluxograma da preparação do gel precursor da zeólita mordenita



Fonte: Autora, 2023.

Posteriormente, após os intervalos de tempo de cristalização determinados, cada autoclave foi retirada da estufa, resfriada até a temperatura ambiente e foi efetuada novamente a medição do pH. Os produtos sólidos contidos em cada cadinho foram recuperados por filtração a vácuo, sendo lavados a quente com água destilada para remoção de impurezas solúveis, assim como do glutamato monossódico, até obter um pH próximo ao neutro. Em seguida, os materiais foram secos em estufa a 100 °C por 24 h.

As massas de gel inicial e o sólido final foram medidas para determinar o rendimento percentual de sólido após a síntese, o qual foi calculado em base seca, ou seja, sem considerar a massa de água utilizada na mistura reacional (sólido teórico a ser obtido), de acordo com a Equação 3 (LIU *et al.*, 2016):

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\text{Massa obtida de sólido}}{\text{Massa inicial do gel em base seca}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

As amostras de mordenita convencional, sintetizadas sem a presença de glutamato monossódico, foram denominadas Conv-y, onde y representava os tempos de síntese (2, 4, 8, 12, 24 e 48 h). Já as amostras sintetizadas na presença do agente de mesoporosidade foram identificadas como xGlut-z, em que x indicava a razão MSG/Al₂O₃ (1,6, 2, 4, 6, 8, 10 e 20) e z, o tempo de cristalização (24 e 48 h).

4.3 OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA

Para a obtenção de sítios ácidos, as amostras foram submetidas ao processo de troca iônica dos cátions sódio (Na⁺) por cátions amônio (NH₄⁺) utilizando cloreto de amônio (NH₄Cl, 99%, Sigma-Aldrich), de acordo com a metodologia de Wang *et al.* (2021).

Para tal procedimento, utilizou-se uma proporção de 1,0 g de amostra para 100 mL da solução aquosa de NH₄Cl 1 mol L⁻¹. As zeólitas foram submetidas a duas trocas iônicas consecutivas sob agitação de 200 rpm a 90 °C, por 2 h cada. Após a primeira troca, os sólidos foram centrifugados para remover os íons sódio (Na⁺) trocados e colocados novamente em contato com 100 mL de solução de NH₄Cl. Ao final da segunda troca, as amostras foram lavadas com água destilada até um pH próximo ao neutro, recuperadas por filtração a vácuo e secas em estufa a 100 °C por 24 h para remoção da umidade.

Em seguida, realizou-se o tratamento térmico (calcinação) das zeólitas sob fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 550 °C, mantendo-se nessa temperatura por 6 h. Nesse processo de calcinação, ocorre a decomposição dos cátions amônio (NH₄⁺) compensadores de carga em NH₃ e H⁺. Esses íons H⁺ se ligam aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural formando sítios ácidos de Brønsted. As amostras na forma ácida foram identificadas com a adição da letra H no início da nomenclatura original.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

Os materiais foram inicialmente caracterizados por difratometria de raios X (DRX), com intuito de determinar a estrutura formada, o grau de cristalinidade relativa e presença ou não de fases contaminantes e por análises termogravimétricas (TGA/DTG). Em seguida, as amostras com os melhores resultados, que apresentaram a formação da mordenita, foram submetidas a caracterizações por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por

energia dispersiva (EDX), adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃).

4.4.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX para identificar a formação de fases, quantificar o grau de cristalinidade e verificar a presença ou não de impurezas, através de comparações com dados publicados na literatura.

O método consiste na incidência de raios X em uma amostra fixada no eixo do espectrômetro (goniômetro), que difrata esses raios incididos. As mudanças nas intensidades do raio X difratado são medidas, registradas e plotadas em função dos ângulos de rotação da amostra.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com filtro de Ni e uma fonte de radiação de CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram registrados na faixa de 2θ de 3 ° a 40 °, com velocidade de varredura do goniômetro de 2 ° min⁻¹ e passo de 0,02 °.

O cálculo do percentual de cristalinidade relativa (CR) foi feito de acordo com a Equação 4, a partir da razão entre o somatório das áreas dos picos de difração característicos da amostra analisada e o somatório das áreas dos picos característicos da amostra padrão, considerada como 100% cristalina.

$$CR (\%) = \left(\frac{\sum \text{área dos picos característicos}_{(amostra)}}{\sum \text{área dos picos característicos}_{(padrão)}} \right) \cdot 100\% \quad (4)$$

Para a determinação da cristalinidade, considerou-se a amostra sintetizada que apresentou a maior área sob os picos característicos como a padrão, e o cálculo foi realizado a partir das áreas dos picos característicos da zeólita mordenita localizados em $2\theta = 9,7^\circ$, $19,6^\circ$, $22,4^\circ$, $25,8^\circ$ e $26,4^\circ$ (HINCAPIE *et al.*, 2004).

Já o diâmetro médio de cristalito foi calculado através da Equação de Scherrer para um plano h, k, l (Equação 5):

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (5)$$

em que K é o coeficiente de forma da rede recíproca, relacionado à estrutura, forma de crescimento e formato da partícula (assumido o valor de 0,9 ou 1, onde K = 1 para um formato

esférico. Para esse trabalho, considerou-se $K = 0,9$; λ representa o comprimento de onda da radiação incidente (para radiação de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1542$ nm), β é a largura à meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg (ALENCAR, 2017; SILVA, 2021).

4.4.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva permite a identificação, quantificação e o mapeamento dos elementos químicos de uma amostra. O funcionamento da EDX é baseado na energia liberada pelos átomos após excitação. Um feixe de elétrons é incidido sobre um material e os elétrons mais externos dos átomos/íons que o constituem são excitados, passando para um outro nível energético. Em seguida, retornam para o estado inicial, emitindo a energia adquirida na excitação em um comprimento de onda específico para cada elemento químico (KESTENBACH; BOTA FILHO, 1994).

A técnica de EDX foi utilizada para determinar quantitativamente a composição química das amostras sintetizadas, permitindo o cálculo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para os materiais obtidos. Para tal análise, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da Shimadzu, modelo EDX-720, no qual apenas as linhas de energia correspondentes ao Si e Al foram selecionadas.

4.4.3 Análises termogravimétricas (TGA/DTG)

Na análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra é medida continuamente em função do tempo ou temperatura sob uma atmosfera controlada (SKOOG *et al.*, 2007). Essa análise é utilizada para estudar a influência da temperatura nas propriedades físico-químicas da amostra, identificando as faixas de temperatura nas quais acontecem transformações, como por exemplo, onde ocorrem os processos de decomposição, mudança cristalina e sinterização, entre outros (WEITKAMP, 2000). Além disso, a curva TGA apresenta informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra original.

Outro dado importante obtido a partir da curva termogravimétrica (TGA) é a curva termogravimétrica derivada (DTG). A DTG expressa a derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo, sendo registrada em função do tempo ou da temperatura. Nessa curva são obtidos picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra, possibilitando a melhor visualização dos eventos em relação à curva TGA (PEREIRA, 2013).

As análises termogravimétricas das amostras sintetizadas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} .

4.4.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Através da adsorção/dessorção de nitrogênio é possível determinar as propriedades texturais das amostras como área superficial, volume, tamanho e geometria dos poros.

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, na faixa de pressão parcial (P/P_0) variando de 0,01 a 0,99. Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos, as amostras foram inicialmente submetidas a um pré-tratamento a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob condições de vácuo de $2\text{ }\mu\text{mHg}$, durante 12 h. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET, enquanto que a área superficial externa (A_{Ext}), área de microporos (A_{Micro}) e volume microporoso (V_{Micro}) foram determinados pelo método *t-plot*. O volume total de poros (V_{Total}) foi determinado pelo método BET *single-point* em $P/P_0 = 0,975$ e o volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado pela diferença entre V_{Total} e V_{Micro} . A distribuição de tamanho dos poros das amostras foi obtida a partir da isoterma de adsorção usando o método BJH.

4.4.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

O TPD-NH₃ é um método utilizado para a medição de acidez total de um material, além de determinar a quantidade e a força dos sítios ácidos. A amônia (NH₃) é utilizada com adsorvato devido à sua pequena dimensão, favorecendo o acesso aos microporos (NIWA; KATADA, 1997). Através da fisissorção e posterior dessorção de amônia, com aumento controlado de temperatura, obtém-se curvas de dessorção onde é possível relacionar sua área com o número de sítios ácidos presentes na amostra e a força deles (VISHWANATHAN *et al.*, 2004). Esses sítios ácidos são definidos como sendo fracos ou médios/fortes a depender da temperatura máxima de dessorção da base amônia ocorrer entre 100 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente (LOK; MARCUS; ANGELL, 1986).

Para a análise de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob fluxo de hélio (He) de 30 mL min^{-1} com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nessa temperatura por 40 min. Após esse período, as amostras eram resfriadas até a temperatura

estabilizar em 100 °C para, então, serem submetidas à adsorção química de amônia (NH₃) por 45 min, com intuito de assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. Em seguida, as moléculas de NH₃ fisissorvidas foram removidas sob o fluxo de He por 60 min a 100 °C. As curvas de dessorção foram obtidas a partir do aquecimento das amostras de 100 até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob o fluxo de He (30 mL min⁻¹).

As densidades dos sítios ácidos foram determinadas em função da quantidade de NH₃ adsorvida por massa de catalisador e calculadas a partir das áreas dos picos de dessorção obtidos após deconvolução por função Gaussiana, assumindo a estequiometria de uma molécula de amônia por sítio ácido (DAMJANOVIĆ; AUROUX, 2009).

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução (LUIZ *et al.*, 2015). Essa análise é realizada para fornecer informações sobre a morfologia de um material e modificação da mesma (LOBO *et al.*, 2012).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro pequeno, produzido por emissão termiônica, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Esse feixe incidente interage com a superfície da amostra, produzindo partículas e/ou ondas eletromagnéticas são registrados pelos detectores para gerarem o sinal de imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A análise de MEV foi empregada para visualizar tridimensionalmente a morfologia da superfície das zeólitas, homogeneidade e o tamanho das partículas formadas. A obtenção das micrografias das amostras sintetizadas foi realizada em um microscópio eletrônico Tescan VEGA 3 LMU.

O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em 1 mL de acetona durante 30 min no banho ultrassônico para melhorar a dispersão dos cristais. Em seguida, uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma fita adesiva de carbono aderida ao porta-amostra. Para obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi dispersa sobre a amostra utilizando um metalizador Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701, com corrente de 10 mA por 5 min.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.5.1 Craqueamento catalítico de n-hexano

A reação de craqueamento na presença das zeólitas sintetizadas foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, modelo TCAT-3, utilizando-se a reação modelo de craqueamento do n-hexano (99 %, Sigma-Aldrich), de acordo com a metodologia adaptada de Sousa Júnior *et al.* (2022).

Os testes catalíticos foram realizados utilizando aproximadamente 100 mg da amostra de zeólita, suportados em lã de quartzo, em um microrreator tubular de leito fixo. Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento para ativação do catalisador sob fluxo do gás de arraste nitrogênio (N₂) com vazão de 30 mL min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 400 °C, permanecendo por 40 min nessa temperatura.

Em seguida, o reator foi aquecido, com a mesma taxa, de 400 a 550 °C para início da reação de craqueamento do n-hexano. A reação foi realizada a 550 °C, pressão atmosférica e tempo espacial de 0,54 h. O fluxo de gás de arraste na unidade catalítica foi de 30 mL min⁻¹ e o reagente n-hexano foi vaporizado, saturando o gás N₂ e sendo alimentado por meio de uma válvula dosadora até o reator contendo o catalisador. A linha de reação permanecia a uma temperatura de 150°C, para evitar condensação de produtos.

Os produtos formados na reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo CG-2014, equipado com uma coluna capilar Rt-Alumina BOND/Na₂SO₄ (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento). A Tabela 12 apresenta as condições operacionais para a reação:

Tabela 12 - Condições de operação para a reação de craqueamento de n-hexano

Condições operacionais	Valores/grandezas
Gás de arraste	N ₂
Vazão do gás de arraste	30 mL min ⁻¹
Temperatura da válvula de injeção	150 °C
Temperatura da coluna	180 °C
Temperatura do detector	200 °C
Intervalo entre as injeções	30 min

Fonte: Autora, 2023.

O cálculo da conversão de reação foi realizado de acordo com a Equação 6, considerando a variação percentual do número de mols inicial (N_0) e do número de mols em um determinado tempo de reação (N_t) do reagente n-hexano em relação a N_0 (SILVA, 2021):

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{N_0 - N_t}{N_0} \right) \cdot 100\% \quad (6)$$

O percentual de desativação de cada catalisador foi determinado no tempo final de reação, considerando o decréscimo percentual relativo na conversão, de acordo com a Equação 7:

$$\text{Desativação (\%)} = \left(\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}} \right) \cdot 100\% \quad (7)$$

O teor de coque das amostras após a reação foi calculado por análises TGA/DTG em uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} .

4.5.2 Degradação termocatalítica do polímero UHMWPE

Os testes de degradação catalítica foram realizados por análises TGA/DTG utilizando o polímero polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE, $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$, Sigma-Aldrich). O procedimento foi baseado no estudo de Silva *et al.* (2017) e consistiu na mistura em um almofariz do UHMWPE com a amostra de catalisador, previamente seca, numa proporção mássica de 30% de zeólita para 70% de polímero, com a mistura sendo seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h antes de cada teste.

As análises TGA/DTG foram realizadas em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, da temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio (N_2) de 50 mL min^{-1} , variando a taxa de aquecimento em 5, 10 e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os dados obtidos foram correlacionados através do modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

O teor de coque das amostras após a reação foi calculado de acordo com a Equação 8:

$$\text{Coque (\%)} = \left(\frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \cdot 100\% \quad (8)$$

onde m_{final} é a massa final obtida na temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, e m_{amostra} , a massa de amostra adicionada ao polímero UHMWPE.

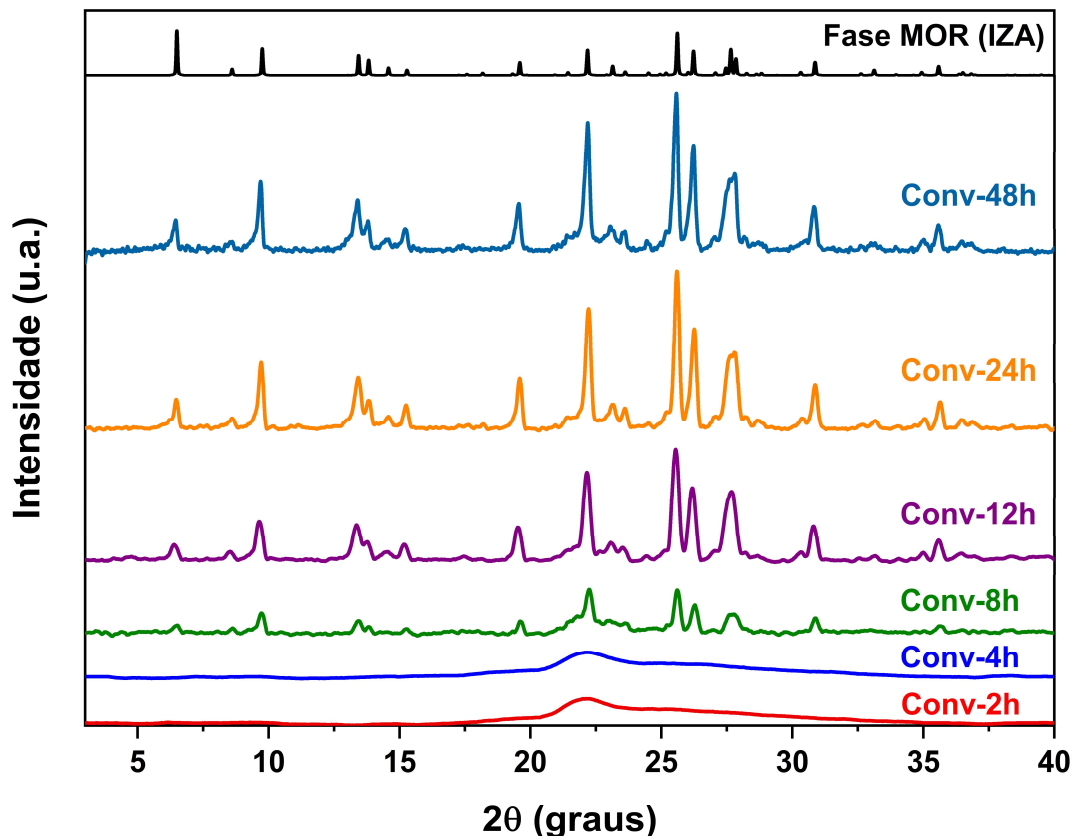
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DE MORDENITA CONVENCIONAL

A Figura 13 apresenta os padrões de difração obtidos para as amostras de mordenita convencional, sintetizadas sem a presença de glutamato monossódico, em comparação com o padrão da estrutura MOR (JCPDS nº 49-0924) obtido no banco de dados da IZA. Sua cristalização foi estudada nos tempos de 2 a 48 h. Observa-se que foram obtidos apenas materiais amorfos até 4 h. Os picos característicos da zeólita mordenita foram visualizados somente a partir de 8 h de cristalização, resultado de acordo com a literatura (LIMA *et al.*, 2022).

Os picos mais representativos da estrutura MOR foram identificados em valores de 2θ iguais a $6,4^\circ$ (1 1 0), $9,7^\circ$ (2 0 0), $13,4^\circ$ (1 1 1), $15,3^\circ$ (3 1 0), $19,6^\circ$ (3 3 0), $22,4^\circ$ (1 5 0), $25,8^\circ$ (2 0 2), $26,4^\circ$ (3 5 0), $30,9^\circ$ (1 7 0) e $35,6^\circ$ (3 7 1). Não se verificou a presença de fases contaminantes e os padrões de difração com picos mais intensos e definidos foram obtidos nos tempos de 24 e 48 h.

Figura 13 - Difratogramas das amostras de mordenita convencional



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 13 lista os resultados obtidos após a síntese das amostras de mordenita convencional, contendo os dados de rendimento e cristalinidade relativa, calculados pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

Tabela 13 - Resultados obtidos a partir da síntese de mordenita convencional

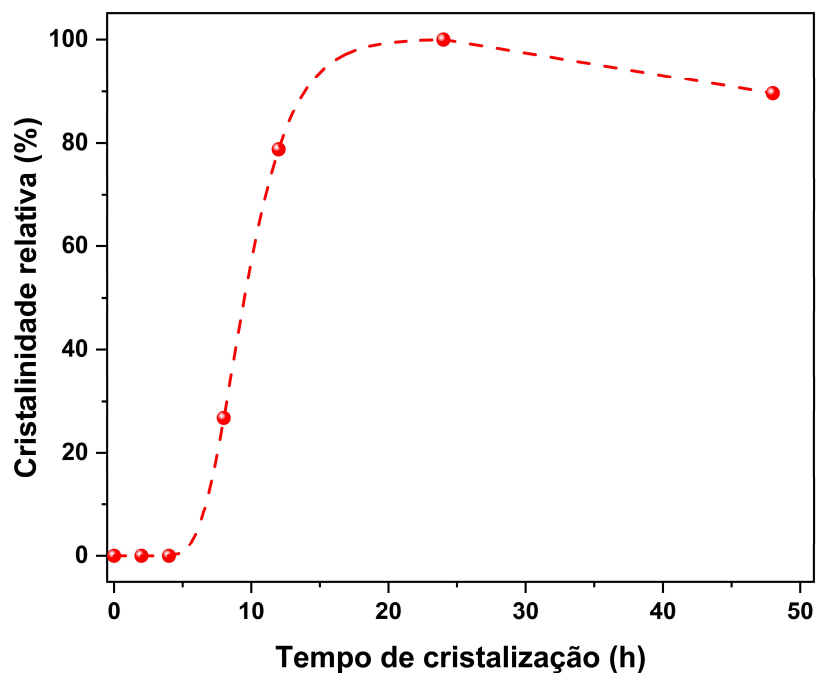
Amostra	Rendimento (%)	Cristalinidade relativa (%)
Conv-2h	62	0
Conv-4h	69	0
Conv-8h	66	27
Conv-12h	64	79
Conv-24h*	65	100
Conv-48h	62	90

*Amostra considerada padrão.

Fonte: Autora, 2023.

O pH do gel antes e após a síntese se manteve em torno de 12, indicando o valor de pH ideal para as condições estudadas da cristalização da zeólita mordenita (ROBSON, 1989). Além disso, as amostras sintetizadas apresentaram um rendimento uniforme de sólidos entre 62 e 69%. Os valores de cristalinidade relativa foram utilizados para a construção da curva de cristalinidade, apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Curva de cristalização da síntese de zeólita mordenita convencional



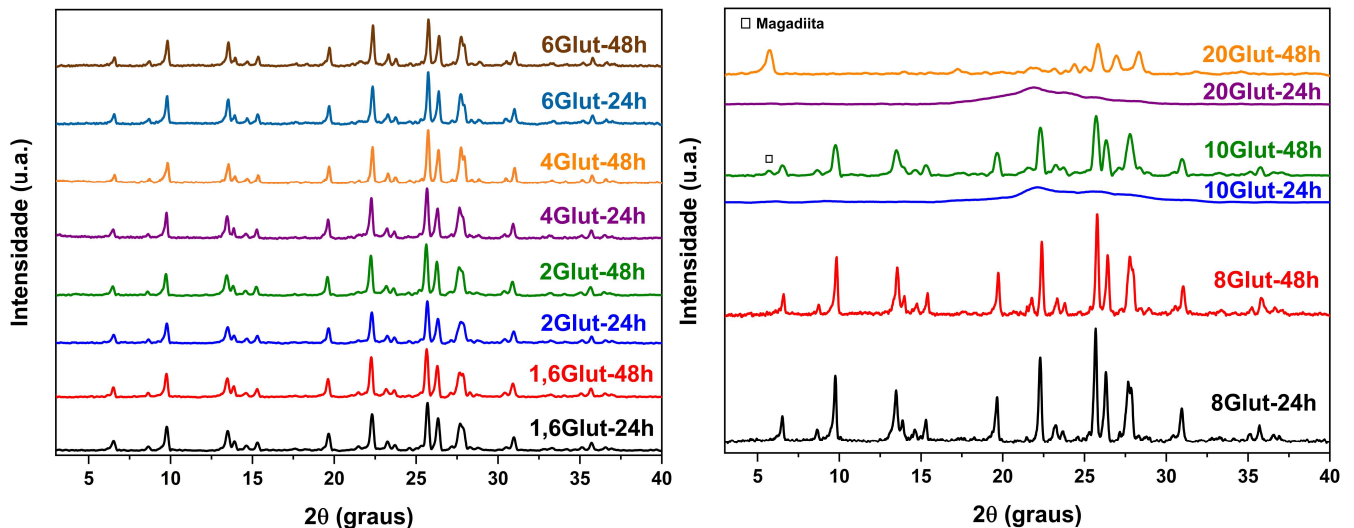
Fonte: Autora, 2023.

O perfil de cristalinidade exibiu uma natureza típica sigmoïdal, característica da formação de zeólitas (SHAIKH *et al.*, 1993; ALENCAR, 2017), com uma cristalização abrupta entre 8 e 12 h de síntese, e o máximo de cristalinidade sendo obtido no tempo de 24 h. Após esse tempo, observou-se uma redução na cristalinidade, indicando o início do processo de solubilização da fase cristalina para a possível formação de outras fases mais estáveis.

5.2 SÍNTESE DE MORDENITA NA PRESENÇA DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO

A Figura 15 apresenta os padrões de difração obtidos para as amostras sintetizadas com variações de glutamato monossódico nas razões molares MSG/Al₂O₃ de 1,6 a 20. A síntese de tais materiais foi estudada apenas para os tempos de cristalização de 24 e 48 h, uma vez que a cristalinidade decrescia para um tempo maior (Figura A1 do Apêndice).

Figura 15 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com glutamato monossódico



Fonte: Autora, 2023.

Os difratogramas das amostras sintetizadas com glutamato monossódico nas razões MSG/Al₂O₃ de 1,6 a 8 exibiram picos de difração bem definidos correspondentes à fase MOR e ausência de fases contaminantes (YANG *et al.*, 2015), indicando que a utilização do sal aminoácido na síntese permitiu a obtenção da zeólita mordenita pura e cristalina para tais condições.

Além disso, observou-se que os picos de difração se apresentaram mais bem definidos no tempo de 48 h para as amostras com razões MSG/Al₂O₃ de 1,6 a 8, sugerindo que a adição do glutamato monossódico no meio reacional promoveu uma redução do tempo para formação de amostras com a máxima cristalinidade de 24 para 48 h, quando comparado à amostra de mordenita convencional. Isso possivelmente ocorreu devido à complexação de espécies de

silício e uma redução da concentração de íons OH^- em solução, causadas pela presença do sal aminoácido (ZHANG *et al.*, 2017). Tal redução pode diminuir a solubilidade do gel de síntese e ocasionar o decaimento da taxa de crescimento dos cristais da zeólita (FENG *et al.*, 2016).

Já as amostras sintetizadas com maiores teores de glutamato (razões MSG/ Al_2O_3 de 10 e 20) exibiram picos de difração correspondentes a fases contaminantes, além da fase MOR, sugerindo que o emprego do glutamato monossódico já não é interessante para a formação de mordenita nessas condições de maiores concentrações do sal aminoácido.

As amostras 10Glut e 20Glut indicaram a formação de material completamente amorfo para o tempo de cristalização de 24 h. Para a amostra 10Glut-48h, visualizou-se um pico de difração centralizado em torno de 2θ igual a $5,7^\circ$ correspondente à contaminação com a estrutura magadiita (JCPDS nº 42-1350), além de haver uma mudança do perfil dos picos mais intensos, demonstrando um intercrescimento das fases magadiita/mordenita.

Verificou-se também que houve a formação da fase lamelar de magadiita pura para a amostra 20Glut no tempo de 48 h, indicando a possibilidade de um novo método de síntese desse material, o qual deve ser investigado futuramente. A estrutura lamelar da magadiita foi evidenciada pelos picos definidos em 2θ iguais a $5,7^\circ$ (0 0 1) e $17,2^\circ$ (0 0 3), além dos sinais entre 23° e 30° , região que reflete a cristalinidade da lamela (MOURA, 2013).

A Tabela 14 resume os dados obtidos após a síntese das amostras de mordenita sintetizadas na presença de glutamato monossódico, com os valores de rendimento e cristalinidade relativa calculados. Verificou-se que os rendimentos foram similares aos obtidos para a síntese convencional, sendo obtidas amostras com elevada cristalinidade.

Tabela 14 - Resultados obtidos a partir da síntese de mordenita na presença de glutamato monossódico

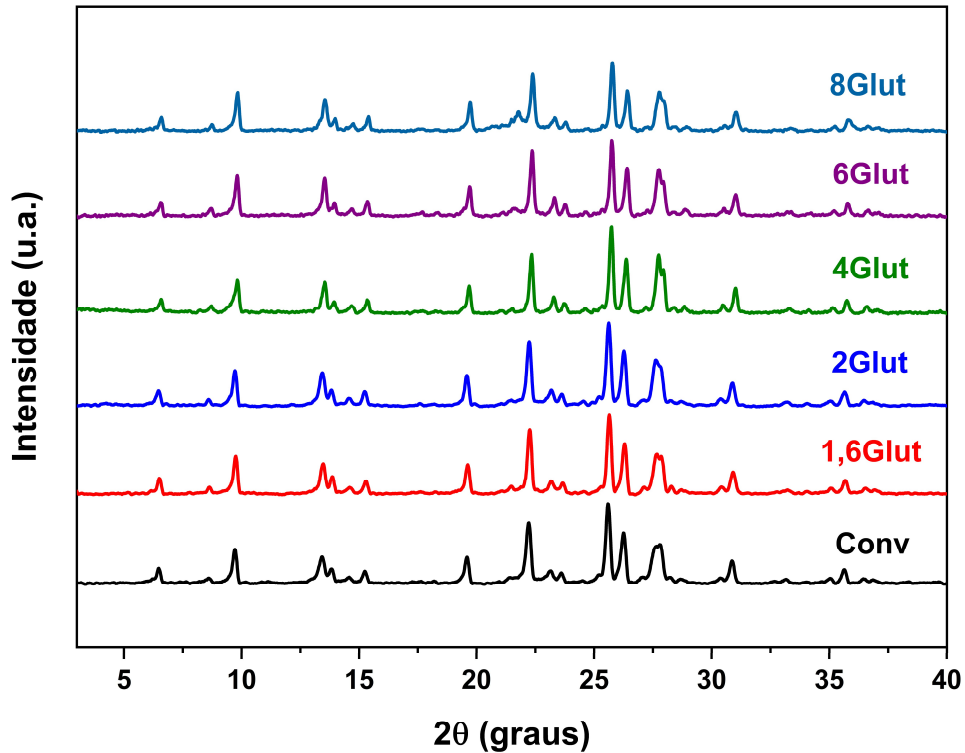
Amostra	Rendimento (%)	Cristalinidade relativa (%)[*]
1,6Glut-24h	64	80
1,6Glut-48h	66	80
2Glut-24h	68	85
2Glut-48h	70	101
4Glut-24h	69	80
4Glut-48h	68	90
6Glut-24h	69	76
6Glut-48h	66	88
8Glut-24h	69	73
8Glut-48h	67	83

^{*}Calculada tendo como referência a amostra padrão Conv-24h.

Fonte: Autora, 2023.

Considerando as amostras sintetizadas com glutamato monossódico com maiores cristalinidades, sendo todas obtidas com 48 h de cristalização, construiu-se um gráfico comparativo (Figura 16) entre os padrões de difração dessas amostras e o difratograma da mordenita convencional.

Figura 16 - Difratograma comparativo entre a mordenita convencional e as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de glutamato monossódico



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 15 exibe os resultados obtidos pelas análises de DRX e EDX das amostras de mordenita sintetizadas:

Tabela 15 - Resultados obtidos nas análises de DRX e EDX para as zeólitas mordenita

Amostra	Tempo de cristalização (h)	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho do cristalito ^a (nm)	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b
Conv*	24	100	34	13
1,6Glut	48	80	33	14
2Glut	48	101	31	14
4Glut	48	90	33	15
6Glut	48	88	34	16
8Glut	48	83	34	16

*Amostra considerada padrão; ^aCalculado pela Equação 5; ^bMedido por EDX.

Fonte: Autora, 2023.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um dos parâmetros mais importantes para as zeólitas, sendo crucial para aplicações práticas desses materiais. O SAR influencia significativamente nas propriedades físico-químicas das zeólitas, como nas propriedades ácido/base, capacidade de resistência ao coque, estabilidade hidrotérmica, assim como atividade catalítica e seletividade (MA *et al.*, 2016). A amostra de mordenita convencional apresentou uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13, resultado similar ao reportado na literatura (ZEOLYST, 2023). Além disso, as amostras sintetizadas obtiveram valores de SAR razoavelmente abaixo do teórico, 20, indicando uma maior dificuldade de incorporação de silício na estrutura, em comparação ao alumínio.

Contudo, observou-se uma tendência do aumento do SAR com o incremento do teor de glutamato monossódico presente na amostra, indicando uma menor inserção de alumínio à medida que a concentração de glutamato aumentava. Esse resultado pode ser justificado pelo fato de que o glutamato é um sal derivado do ácido glutâmico, o qual é considerado um aminoácido negativo, podendo causar forças de repulsão eletrostática às cargas negativas da estrutura da zeólita e, assim, restringir o fornecimento dos precursores ao aluminossilicato em formação (ALY; MOUSTAFA; ABDELRAHMAN, 2012).

O emprego do glutamato monossódico permitiu a obtenção de zeólitas mordenita com elevado grau de cristalinidade, variando de 80 a 101% em relação à amostra convencional, havendo uma redução nessa cristalinidade relativa para maiores razões $\text{MSG}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

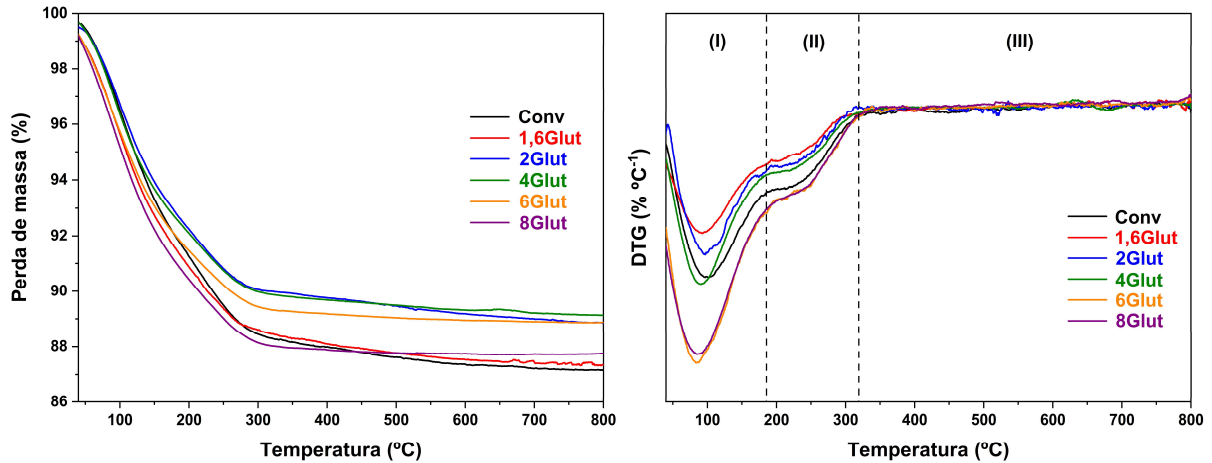
Os tamanhos médios de cristalito dos materiais sintetizados foram determinados pela Equação de Scherrer (Equação 5), sendo interpretado como uma dimensão cristalina média, perpendicular ao plano de reflexão. O tamanho de cristalito das zeólitas mordenita variou entre 31 e 34 nm. A precisão desse cálculo geralmente não é melhor do que 20-40%, porque os materiais analisados não possuem cristais de tamanho uniforme (WARREN, 1998). Não foi observada nenhuma influência significativa do teor glutamato monossódico presente nas amostras sobre este parâmetro.

5.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG)

As curvas TGA/DTG das amostras de mordenita sintetizadas com os maiores graus de cristalinidade, mostradas na Figura 17, exibem comportamentos similares, e indicam que há a remoção completa do glutamato monossódico após a lavagem a quente dos sólidos, uma vez que não se visualiza nenhuma perda de massa análoga às curvas TGA/DTG do sal aminoácido (Figura 18), eliminando a necessidade de uma etapa de calcinação, a qual é uma etapa de alto

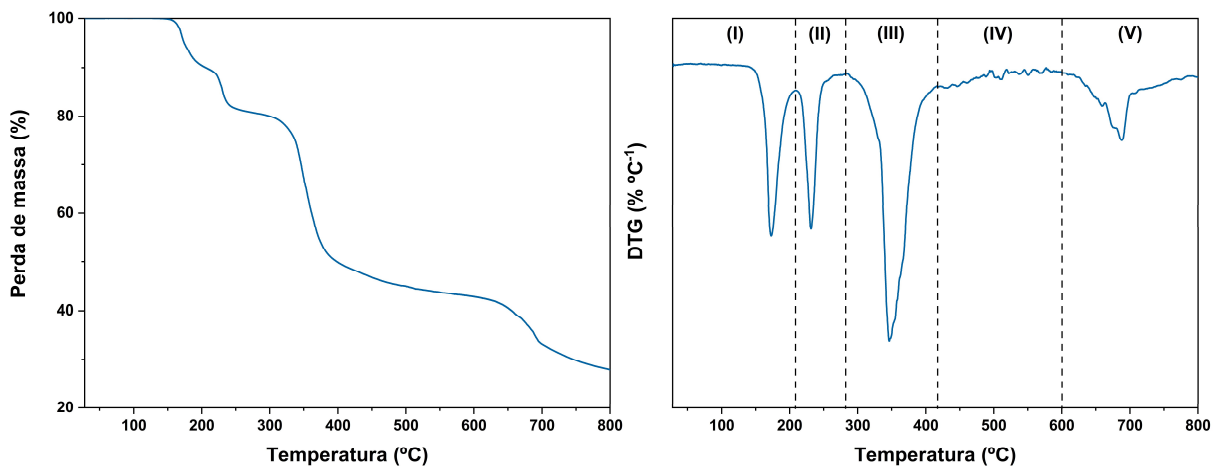
custo energético. Esse resultado também foi observado nos estudos de Chen *et al.* (2016), Zhang *et al.* (2017) e Silva *et al.* (2021), os quais utilizaram aminoácidos e seus sais derivados na síntese de zeólitas.

Figura 17 - Curvas TGA/DTG das amostras de mordenita sintetizadas



Fonte: Autora, 2023.

Figura 18 - Curvas TGA/DTG de glutamato monossódico



Fonte: Autora, 2023.

A curva DTG do glutamato monossódico (Figura 18) exibe cinco eventos de perda de massa distintos. Na primeira etapa (T_{ambiente} a 208 °C), há a dessorção de água cristalina. Na segunda etapa (208 a 282 °C), ocorrem a reação de desidratação na molécula e a decomposição térmica do glutamato monossódico para produzir piroglutamato de sódio. Os terceiro (282 a 417 °C), quarto (417 a 600 °C) e quinto (600 a 800 °C) eventos de perda de massa são referentes à degradação térmica do piroglutamato de sódio em resíduos carbonáceos, seguida da produção de carbonato de sódio (Na_2CO_3), que, por sua vez, se converte em óxido de sódio (Na_2O) (WU *et al.*, 2019).

Já as amostras de mordenita apresentaram apenas três eventos principais de perda de massa, atribuídos a desidratação gradual da zeólita: (I) dessorção das moléculas de água

coordenadas aos cátions Na^+ presentes nos poros de maior dimensão do material (T_{ambiente} a $190\text{ }^\circ\text{C}$); (II) liberação de água residual coordenada aos cátions Na^+ dos poros de menor dimensão (190 a $322\text{ }^\circ\text{C}$); e (III) perda de água estrutural devido à condensação de grupos silanóis em siloxanos (322 a $800\text{ }^\circ\text{C}$) (CYSNEIROS *et al.*, 2016).

Na Tabela 16 são apresentados os valores de perda de massa (Δm) referentes aos diferentes eventos de decomposição das amostras sintetizadas para cada faixa de temperatura (ΔT) correspondente:

Tabela 16 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de mordenita

Amostra	Etapas de Perda de Massa						Perda total (%)
	(I)		(II)		(III)		
	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)	
Conv		8,3		3,3		1,2	12,8
1,6Glut		8,8		2,8		1,1	12,7
2Glut	T_{amb} a	7,0	190 a	2,6	$> 322^\circ\text{C}$	1,1	10,7
4Glut	$190\text{ }^\circ\text{C}$	7,6	$322\text{ }^\circ\text{C}$	2,5		0,8	10,9
6Glut		8,1		2,6		0,5	11,2
8Glut		9,1		2,9		0,2	12,2

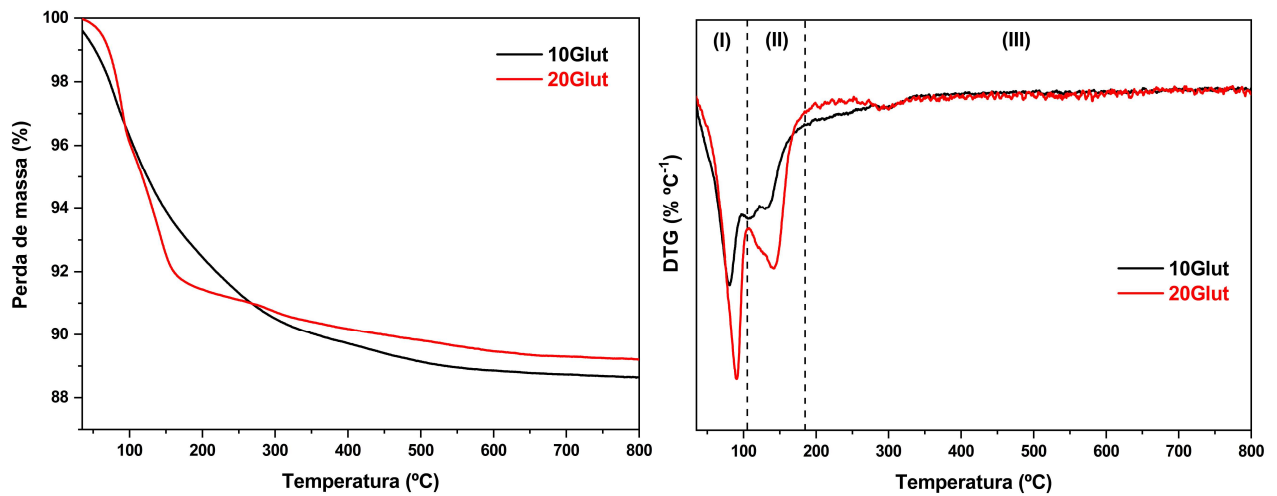
Fonte: Autora, 2023.

Os resultados indicaram uma perda total uniforme para as amostras, com uma média de 12%, em concordância com os resultados reportados na literatura (MARTUCCI *et al.*, 2013; LIMA, 2018). Observou-se que o emprego do glutamato monossódico não alterou o comportamento das curvas de perda de massa mediante o aumento da temperatura para os materiais sintetizados.

As zeólitas foram analisadas até a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, com a maior perda de massa ocorrendo até $322\text{ }^\circ\text{C}$ devido à liberação de moléculas de água adsorvidas, e acima dessa temperatura, a perda de massa observada se tornou negligenciável. Observou-se que houve uma redução da soma das perdas de massa referentes aos eventos II e III conforme o teor do glutamato presente na amostra aumentava, o que pode ser justificado pela presença de fase amorfa, mesmo em pequenas quantidades, sendo relacionada à redução da cristalinidade dessas amostras quanto maior o teor de glutamato.

As amostras sintetizadas que demonstraram a presença de fases contaminantes foram também analisadas por TGA/DTG. As curvas termogravimétricas obtidas são exibidas na Figura 19.

Figura 19 - Curvas TGA/DTG das amostras contaminadas



Fonte: Autora, 2023.

As curvas de tais amostras exibem um perfil distinto quando comparado ao das amostras em que houve a formação apenas da fase MOR, com os eventos de perda de massa ocorrendo em valores menores de temperatura, sendo as etapas de decomposição (I), (II) e (III) visualizadas nas faixas de T_{ambiente} a 105 °C, 105 a 190 °C e 190 a 800 °C, respectivamente. Esse deslocamento dos eventos é possivelmente causado pela presença de fases contaminantes, como a magadiita (EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001). A Tabela 17 quantifica as perdas de massa relativas a cada evento.

Tabela 17 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras contaminadas

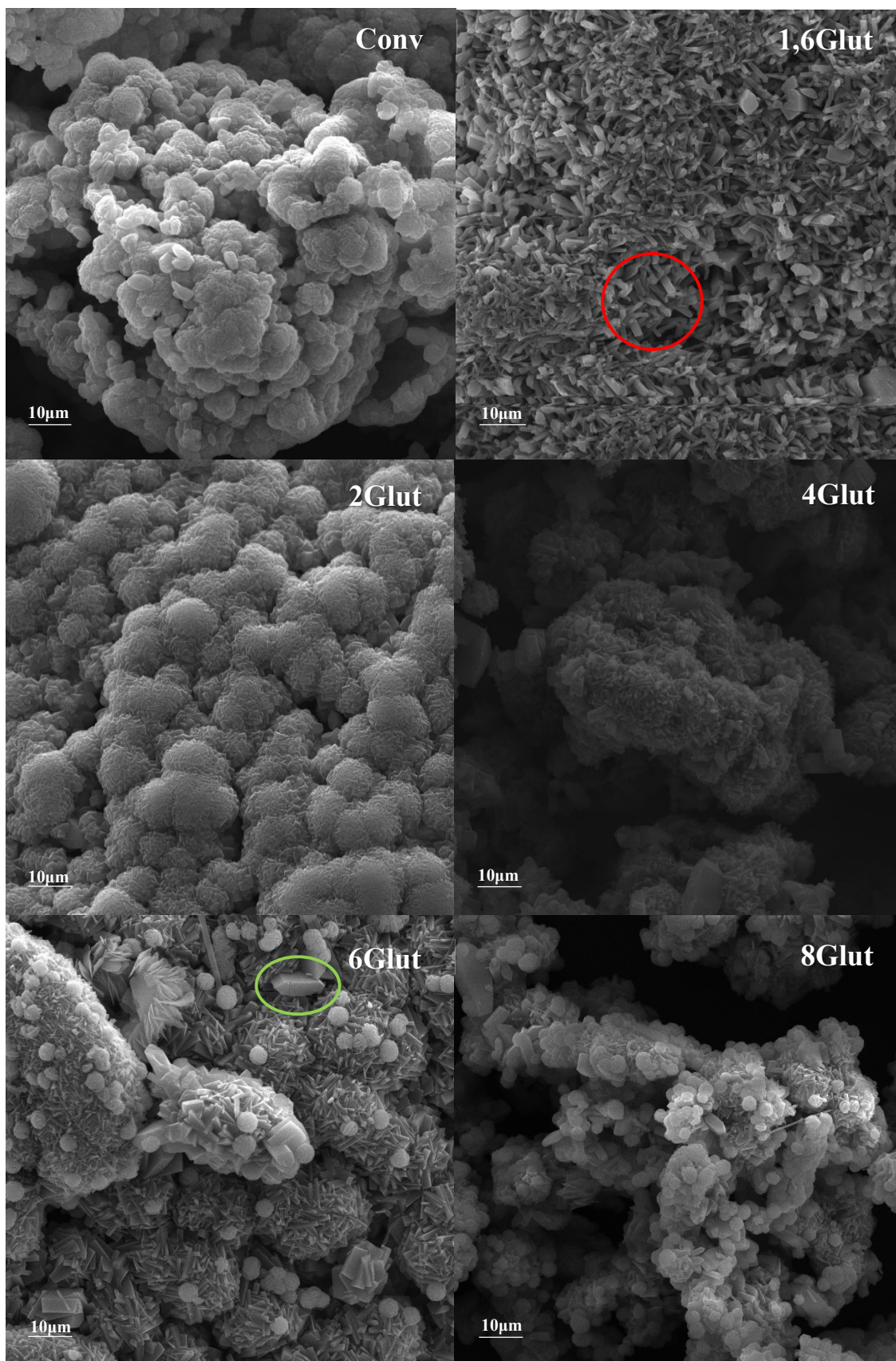
Amostra	Etapas de Perda de Massa						Perda total (%)
	(I)		(II)		(III)		
	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	
10Glut	T_{amb} a	3,5	105 a	4,3	> 190°C	2,8	10,6
20Glut	105 °C	4,2	190 °C	4,2		2,4	10,8

Fonte: Autora, 2023.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV foi realizada para estudar a morfologia e o tamanho de partícula dos materiais. A Figura 20 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas de mordenita.

Figura 20 - Micrografias das zeólitas mordenita com ampliação de 5000 vezes



Fonte: Autora, 2023.

As imagens de MEV indicam a formação de materiais com morfologia não-homogênea e cristais com tamanho inferior a 10 μm . As micrografias exibem a presença em maior parte de agregados de cristais finos em forma de placas com geometria variável (ORTEGA *et al.*, 2015), destacados em vermelho.

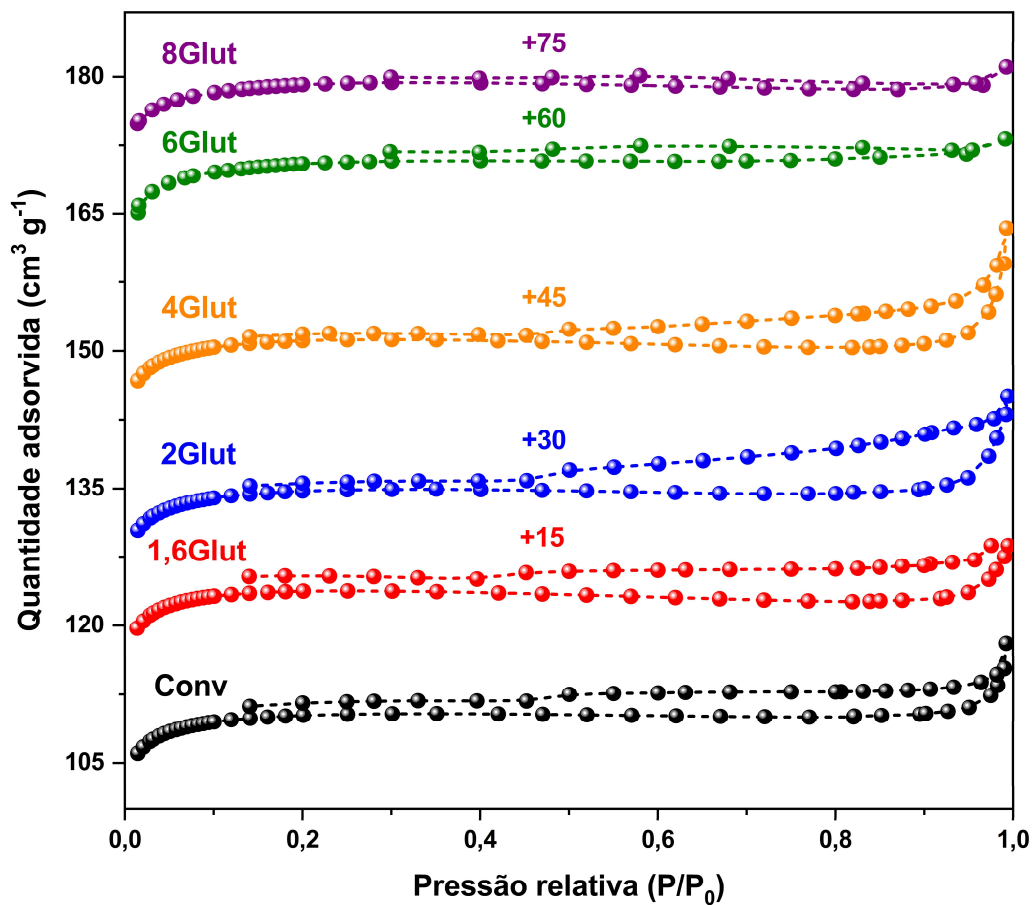
Observou-se também uma pequena porção de aglomerados de cristais prismáticos (destacado em verde), de aspecto escamoso, devido à alta concentração de sílica (HUSSAIN; MOHAMMED, 2019).

As amostras sintetizadas na presença do glutamato monossódico apresentaram uma desagregação parcial de seus cristais quando comparadas à amostra convencional.

5.5 ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de mordenita podem ser visualizadas na Figura 21:

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de mordenita



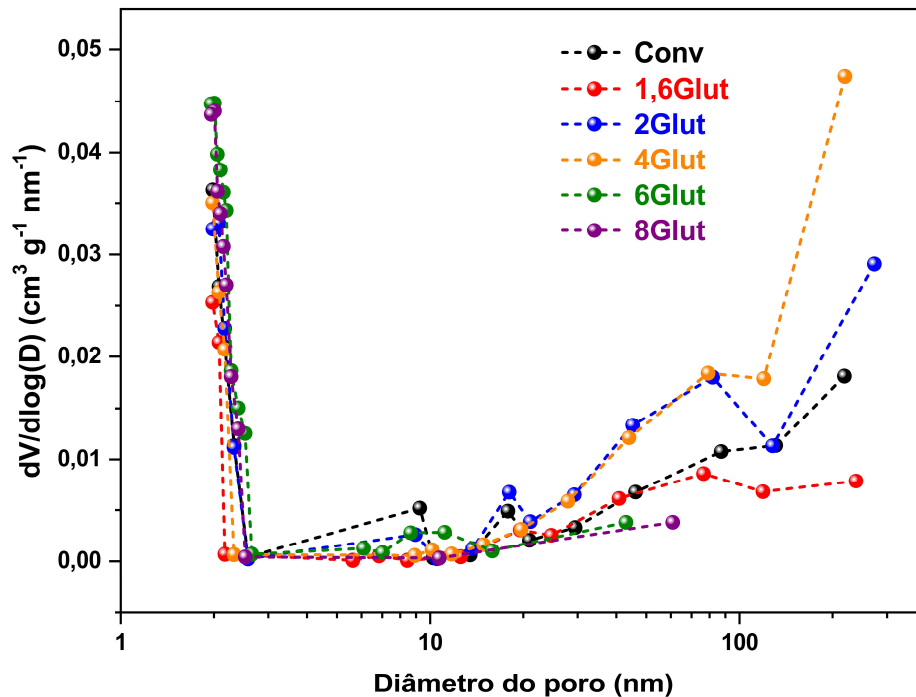
Fonte: Autora, 2023.

Observou-se que todas as amostras de mordenita apresentaram perfis de isoterma do tipo I, segundo a classificação da IUPAC. Tal isoterma é característica de materiais com estrutura predominantemente microporosa, que possuem superfície externa relativamente pequena e adsorvem grande quantidade de N_2 em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$), para os quais a acessibilidade aos poros é o fator limitante às aplicações.

As amostras Conv, 1,6Glut, 6Glut e 8Glut exibiram um loop de histerese do tipo H4 na pressão relativa $P/P_0 > 0,4$ devido a existência de mesoporos causados pelo empilhamento dos cristais e/ou defeitos da superfície cristalina (HE *et al.*, 2021). Para esse tipo de histerese, os materiais não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (THOMMES *et al.*, 2015). Já as amostras 2Glut e 4Glut também demonstraram um loop de histerese do tipo H4, porém com um maior afastamento entre as curvas de adsorção e dessorção, indicando a formação de estruturas micro-mesoporosas (LI; PRINS; VAN BOKHOVEN, 2009).

A distribuição de tamanho de poros das zeólitas foi determinada pelo método BJH, sendo apresentada na Figura 22. As curvas de distribuição confirmam os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , denotando a natureza predominantemente microporosa das amostras Conv, 1,6Glut, 6Glut e 8Glut, com o diâmetro de poros (D_P) distribuídos majoritariamente entre 1,96 e 2,65 nm. Por outro lado, as amostras com presença de um sistema mesoporoso exibiram uma distribuição de diâmetro de poros mais ampla na faixa meso-macroporosa de D_P entre 10 e 272 nm.

Figura 22 - Distribuição de tamanho de poros das amostras de mordenita



Fonte: Autora, 2023.

As propriedades texturais das amostras de mordenita obtidas pelos métodos BET e *t*-plot estão listadas na Tabela 18:

Tabela 18 - Propriedades texturais das amostras de mordenita, obtidas a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio

Amostra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_{Micro} ($m^2 g^{-1}$)	A_{Ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{Total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Meso} ($cm^3 g^{-1}$)
Conv	424	411	13	0,174	0,165	0,009
1,6Glut	426	417	9	0,173	0,167	0,006
2Glut	442	428	14	0,184	0,172	0,012
4Glut	458	445	13	0,189	0,178	0,011
6Glut	376	360	16	0,172	0,160	0,012
8Glut	382	368	14	0,173	0,164	0,009

Fonte: Autora, 2023.

Os dados indicaram que as amostras possuem uma área superficial total variando entre 376 e 458 $m^2 g^{-1}$, valores também encontrados na literatura para a zeólita mordenita (AGUADO et al, 2009; CYSNEIROS *et al.*, 2016; LI et al, 2022).

Os resultados também apontaram uma faixa ótima da introdução do glutamato monossódico no meio reacional, em que, para as razões MSG/ Al_2O_3 iguais a 2 e 4, houve um pequeno aumento na microporosidade das zeólitas em relação à amostra convencional, de 4,14% e 4,24% para a amostra 2Glut, e 8,27% e 7,88% para a amostra 4Glut na área e volume de microporos, respectivamente. Para tais amostras, observou-se também a geração de mesoporosidade com o incremento no volume de mesoporos de 33,3% e 22,2% para 2Glut e 4Glut, nessa ordem, indicando que as melhorias nas micro e mesoporosidades não ocorrem em detrimento um do outro.

Já as amostras 6Glut e 8Glut apresentaram área e volume de microporos menores do que os da amostra padrão, o que pode indicar obstrução dos poros monodimensionais da mordenita. Apesar disso, a amostra 6Glut também demonstrou um aumento no volume e mesoporos de 33,3%.

Observou-se que A_{BET} e A_{Micro} apresentaram uma relação linear com o teor de glutamato monossódico até uma razão MSG/ Al_2O_3 igual 4, a partir da qual as áreas superficial total e microporosa passaram a decrescer.

5.6 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

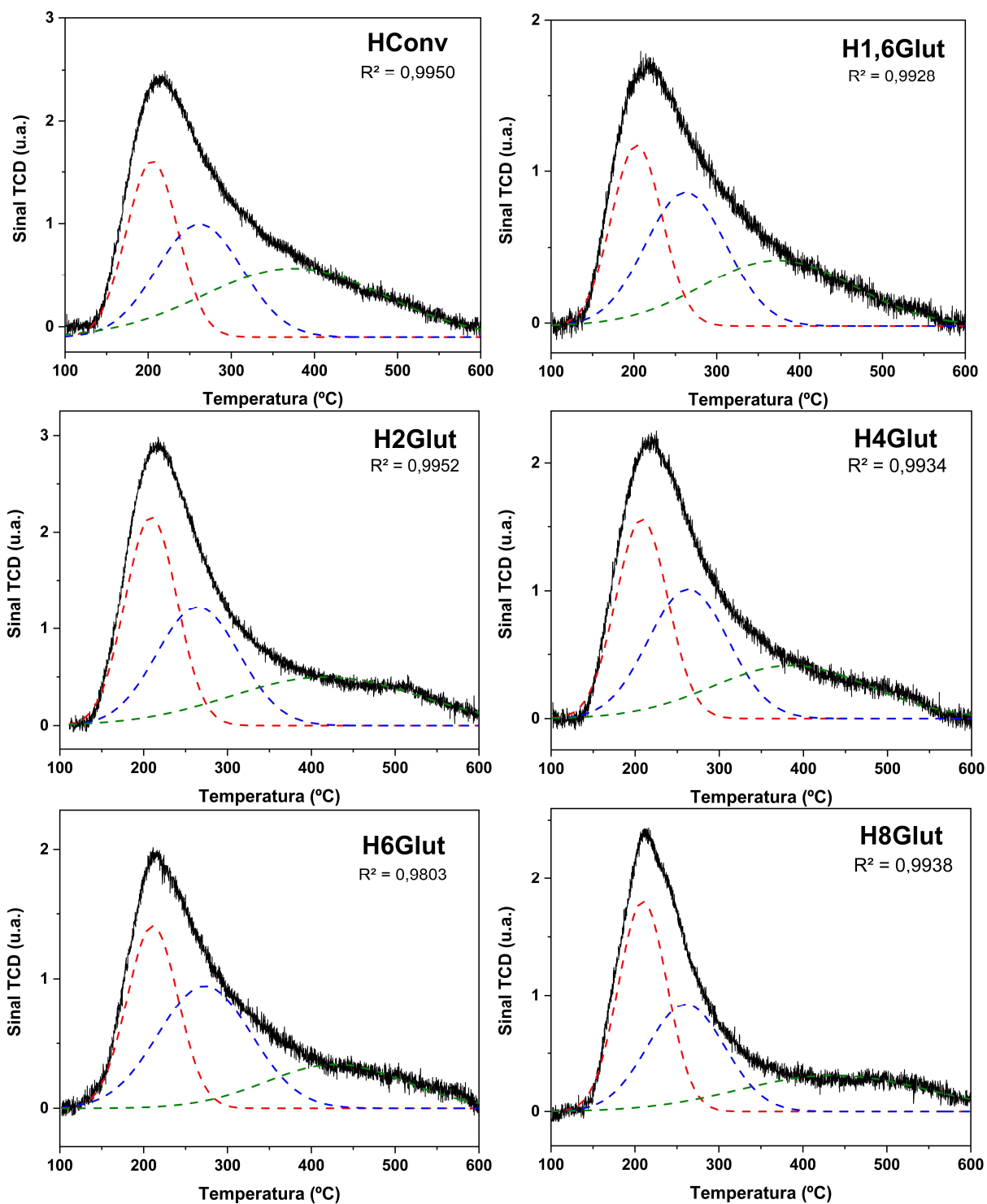
As curvas de TPD-NH₃ das zeólitas mordenita na forma ácida são visualizadas na Figura 23. Todas as amostras exibiram um comportamento similar, apresentando dois picos de dessorção (sobrepostos em parte), característicos de materiais zeolíticos.

O primeiro pico de dessorção, de maior intensidade, ocorreu na faixa de temperatura de 100 a 350 °C e está associado à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos fracos de Brønsted e/ou de Lewis. O segundo pico, de menor intensidade, ocorre na região de alta temperatura (entre 350 e 600 °C) e caracteriza a dessorção de amônia principalmente em sítios ácidos moderados, e em alguns casos, em sítios fortes de Brønsted e Lewis, os quais possuem maior relevância na atividade catalítica (KARGE, 1991; CYSNEIROS *et al.*, 2016).

Devido à sobreposição dos picos de dessorção obtidos, que torna difícil a avaliação individual dos mesmos, realizou-se a deconvolução por função Gaussiana para uma melhor visualização dos eventos e quantificação dos sítios ácidos.

Por esse processo, foram obtidos três picos, onde a curva em vermelho correspondia aos sítios ácidos fracos e as curvas em azul e verde representavam o pico de dessorção relativo aos sítios ácidos médios/fortes.

Os resultados obtidos de densidade de sítios ácidos para as amostras se encontram na Tabela 19.

Figura 23 - Curvas de TPD-NH₃ das amostras de mordenita

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 19 - Resultados da caracterização de acidez por TPD-NH₃ das amostras de mordenita

Amostra	Densidade de sítios ácidos fracos (μmol g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos médios/fortes (μmol g ⁻¹)	Densidade total de sítios ácidos (μmol g ⁻¹)	Razão das densidades*
HConv	249	549	798	2,2
H1,6Glut	154	343	497	2,2
H2Glut	287	433	720	1,5
H4Glut	200	347	547	1,7
H6Glut	191	337	528	1,8
H8Glut	221	300	521	1,4

*Determinada pela razão entre as densidades de sítios ácidos médios/fortes e fracos.

Fonte: Autora, 2023.

A densidade total de sítios ácidos das amostras reduz com o emprego do glutamato monossódico no meio reacional, apresentando uma relação linear decrescente com o aumento do teor de glutamato nos sólidos, exceto pela amostra H1,6Glut. Essa redução pode ser justificada pela repulsão eletrostática que existe entre os blocos de construção aniônicos (AlO₄)⁵⁻ e (SiO₄)⁴⁻ promovida pelo glutamato monossódico, proporcionando uma menor integração de alumínio na estrutura da zeólita (LANG *et al.*, 2021), como foi verificado nos resultados da razão SiO₂/Al₂O₃ pela análise de EDX.

Essa diminuição da concentração total de sítios ácidos observada para as zeólitas mordenita sintetizadas com o emprego de glutamato monossódico corrobora os resultados obtidos pela análise de EDX, em que foi observado que o aumento do teor de glutamato monossódico proporcionou uma redução na cristalinidade e um aumento na razão molar SiO₂/Al₂O₃ das amostras, uma vez que a acidez total de uma zeólita depende dessa razão sílica/alumina de modo que a densidade de sítios ácidos tende a decrescer com o aumento de SAR (CYSNEIROS *et al.*, 2016).

Além disso, as amostras H2Glut e H4Glut apresentaram a maior densidade total de sítios ácidos quando comparadas com as demais amostras sintetizadas na presença de glutamato monossódico, uma vez que exibiram as melhores propriedades texturais com um sistema de mesoporosidade secundária, o que permite uma maior acessibilidade das moléculas de amônia aos centros ácidos.

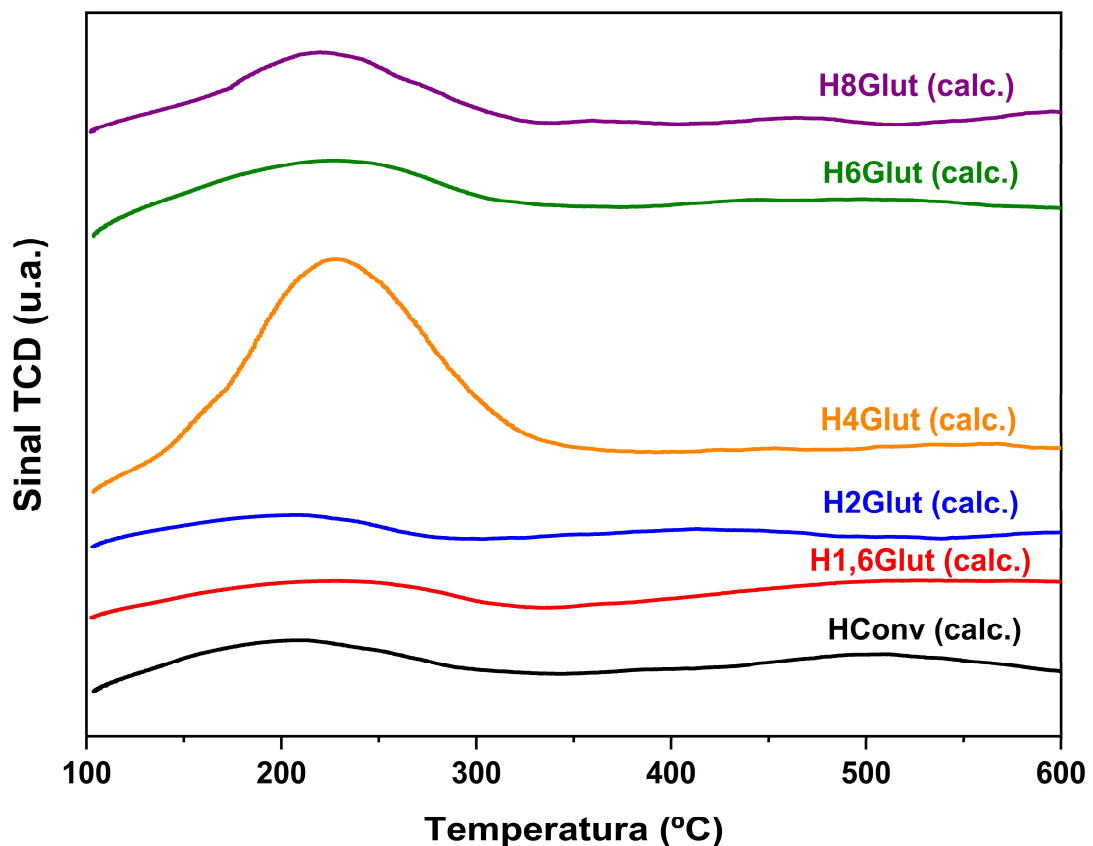
A área superficial específica está diretamente relacionada com os sítios ativos da superfície da zeólita. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de adsorção do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a concentração de

sítios na superfície do material e, conseqüentemente, maior a capacidade de adsorção do mesmo (RODRIGUES; MULINARI; SILVA, 2009).

Observou-se também a relação da qualidade cristalina com a densidade de sítios ácidos para a amostra H1,6Glut, a qual apresentou a menor cristalinidade relativa quando comparada às demais zeólitas. A baixa cristalinidade da amostra diminui os sítios de Brønsted (ZHANG; YANG; YAN, 2014).

Como verificado nas análises termogravimétricas, a lavagem a quente das zeólitas promove a total remoção do glutamato monossódico, tornando desnecessária a etapa de calcinação antes da troca iônica, a qual é realizada para remoção de impurezas e de compostos orgânicos empregados na síntese. Para avaliar essa conclusão, foram obtidas as curvas de TPD-NH₃ das amostras de mordenita calcinadas nas mesmas condições do item 4.3, que são exibidas na Figura 24:

Figura 24 - Curvas de TPD-NH₃ das amostras de mordenita calcinadas antes da troca iônica



Fonte: Autora, 2023.

Observou-se a baixa intensidade dos picos de desorção de amônia obtida para as amostras calcinadas, resultado que pode ser melhor visualizado na Tabela 20. A densidade total de sítios ácidos foi bem menor que à das amostras não-calcinadas antes da troca iônica.

Tabela 20 - Resultados da caracterização de acidez por TPD-NH₃ das amostras de mordenita calcinadas antes da troca iônica

Amostra	Densidade de sítios ácidos fracos (μmol g⁻¹)	Densidade de sítios ácidos médios/fortes (μmol g⁻¹)	Densidade total de sítios ácidos (μmol g⁻¹)
HConv (calc.)	12	14	26
H1,6Glut (calc.)	10	27	37
H2Glut (calc.)	9	16	25
H4Glut (calc.)	65	27	92
H6Glut (calc.)	19	22	41
H8Glut (calc.)	22	25	47

Fonte: Autora, 2023.

A baixa quantidade de sítios ácidos pode ser justificada pelo processo de calcinação realizado, em que o tratamento térmico pode provocar o colapso parcial ou total da estrutura zeolítica, assim, reduzindo a qualidade cristalina e a área superficial e comprometendo a formação dos sítios ácidos (SERAJ; FERRON; JUENGER, 2016). A baixa cristalinidade das amostras calcinadas é avaliada por DRX (Figura A2 do Apêndice) a partir da diminuição da intensidade dos picos característicos da fase MOR nessas amostras.

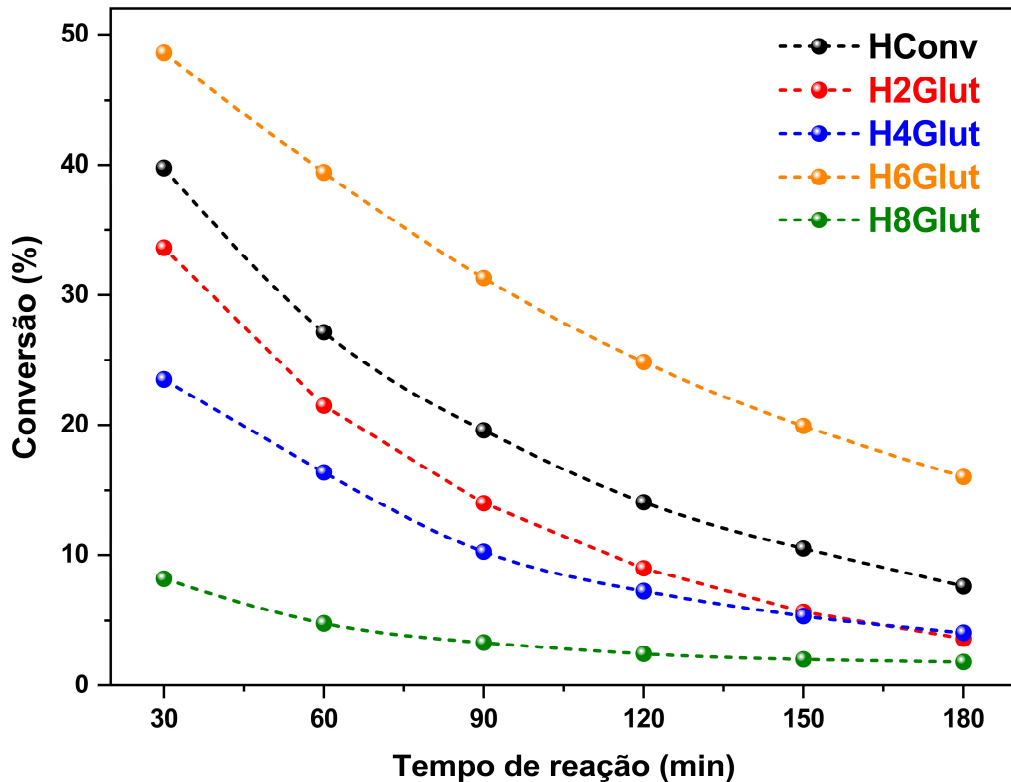
5.7 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica das zeólitas mordenita foi realizada através do craqueamento de n-hexano e da degradação termocatalítica do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Para essas análises, desconsiderou-se a amostra 1,6Glut devido à baixa qualidade quanto às propriedades texturais e à densidade de sítios ácidos.

5.7.1 Craqueamento catalítico de n-hexano

O craqueamento catalítico de n-hexano foi a reação modelo escolhida para a determinação da conversão e do percentual de desativação das amostras de mordenita. A conversão de n-hexano foi calculada pela Equação 6 e sua variação em função do tempo de reação para as zeólitas selecionadas é exibida na Figura 25.

Figura 25 - Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C



Fonte: Autora, 2023.

As amostras H2Glut, H4Glut e H8Glut apresentaram uma conversão inicial de 34%, 24% e 8%, respectivamente, com valores inferiores ao exibido pela amostra padrão Conv (40%). Por outro lado, a amostra H6Glut obteve a maior conversão inicial de n-hexano (49%).

Verifica-se que todas as amostras exibiram a diminuição de sua atividade catalítica, a qual é indicada pela inclinação negativa da curva de conversão ao longo da reação. Essa diminuição da atividade é atribuída à desativação parcial dos catalisadores devido, principalmente, à formação de coque.

O percentual de desativação das zeólitas foi determinada pela Equação 7. Os resultados obtidos foram: HConv = 81%, H2Glut = 89%, H4Glut = 83%, H6Glut = 67% e H8Glut = 78%.

A rápida desativação da zeólita mordenita ocorre devido à natureza unidimensional de seus canais. Dessa forma, o bloqueio dos poros por moléculas de coque ocasiona a inacessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos localizados dentro dos canais de 12-MR (CHAOUATI *et al.*, 2017).

Observa-se que a densidade de sítios ácidos das amostras exerceu uma grande influência sobre a atividade e desativação das zeólitas, indicando uma relação direta entre a redução da acidez total com uma menor taxa de conversão, exceto pela amostra H6Glut. Tal amostra obteve maiores conversões, proporcionadas possivelmente pela maior razão de densidade de sítios

ácidos médio/fortes em relação aos sítios fracos, quando comparada às demais amostras sintetizadas com glutamato monossódico, uma vez que são os sítios fortes de Brønsted/Lewis que possuem maior relevância na atividade catalítica (CYSNEIROS *et al.*, 2016).

A amostra H6Glut também apresentou um menor percentual de desativação, possivelmente devido a sua menor densidade de sítios ácidos minimizar a formação dos precursores do coque, além de maiores área externa e volume de mesoporos em relação à amostra convencional, que acarreta em uma melhor transferência de massa de reagente/produzidos em sua estrutura (NASSER *et al.*, 2016; ISSA *et al.*, 2019).

O teor de coque das amostras selecionadas foi determinado por análises termogravimétricas (Figura A3 do Apêndice). As curvas DTG resultaram em dois eventos de perda de massa distintos: o primeiro ocorre em temperaturas inferiores a 150°C, referente à dessorção de água e o segundo, em temperaturas acima de 350°C, atribuído à combustão do coque (SOUSA JÚNIOR *et al.*, 2022). A Tabela A1 do apêndice lista os valores de perda de massa de cada evento.

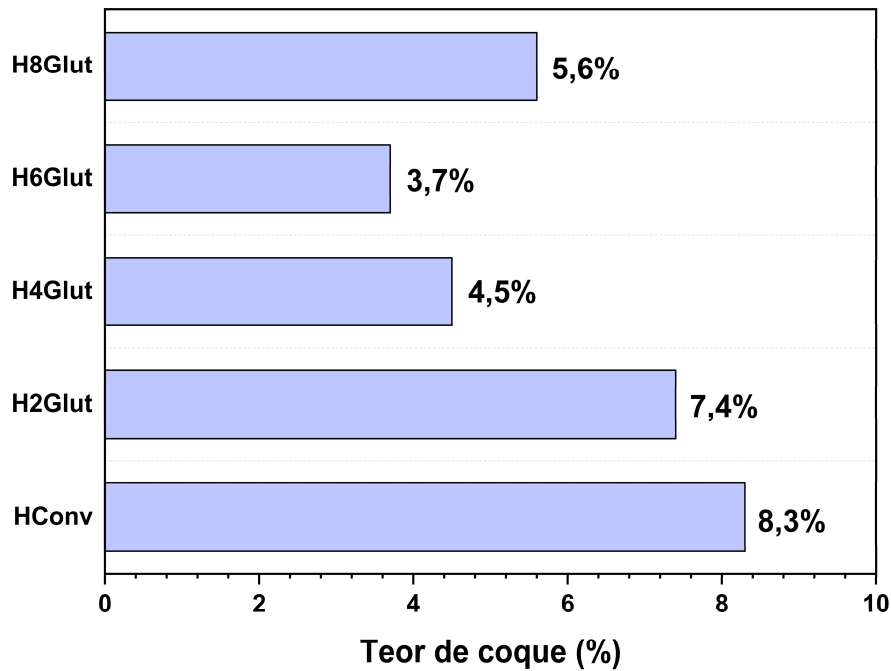
Muitos processos catalisados por zeólitas são propensos à desativação por coque. Os modos de desativação dependem principalmente da estrutura dos poros da zeólita. No caso de zeólitas unidimensionais, como a mordenita, a desativação ocorre apenas através do bloqueio dos poros. O coque é produzido através de reações secundárias que ocorrem na superfície do catalisador, levando a um envenenamento dos sítios ácidos e/ou bloqueio aos seus acessos (CHAOUATI *et al.*, 2016).

A formação de coque pode ser esquematizada de acordo com a sequência: Alcanos → alcenos → oligômeros → cicloparafinas → monoaromáticos → poliaromáticos → coque → coque pesado, consistindo em reações sucessivas a partir de espécies acíclicas e nas quais oligômeros e espécies cíclicas são considerados intermediários, e aromáticos, precursores de coque (DEROUANE, 1984; GUISET; MAGNOUX, 2001).

O teor de coque depositado sobre as amostras selecionadas é apresentado na Figura 26. A amostra de mordenita convencional exibiu o maior teor, sendo de 8,3%. Verifica-se novamente a relação da acidez total com a quantidade de coque formado. A redução na densidade de sítios ácidos limita a formação de precursores de coque, inibindo o crescimento de depósitos dessas espécies carbonáceas dentro dos poros das zeólitas.

A amostra H6Glut apresentou o menor teor de coque, de apenas 3,7%, resultado que concorda com o menor percentual de desativação exibido por tal material.

Figura 26 - Teor de coque formado após 180 min de reação



Fonte: Autora, 2023.

Os principais produtos reacionais obtidos no craqueamento de n-hexano sobre as amostras selecionadas foram identificados a partir das análises de cromatografia gasosa. A Tabela 21 apresenta a distribuição dos produtos após 180 minutos da reação:

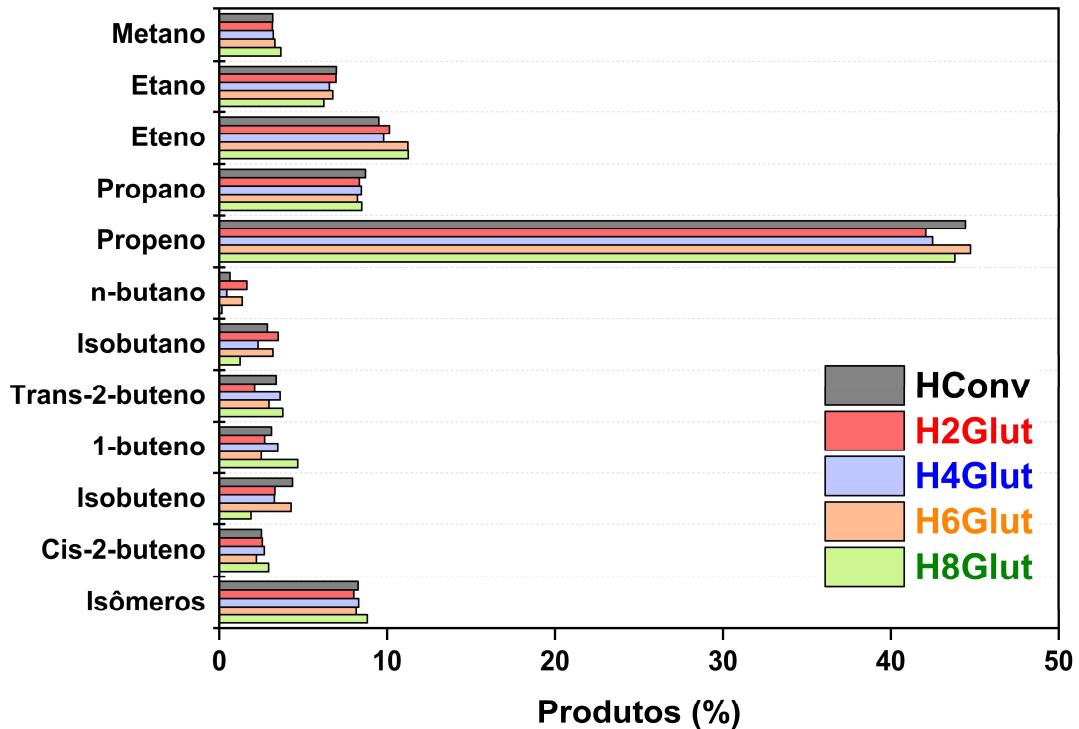
Tabela 21 - Distribuição dos produtos da reação de craqueamento do n-hexano após 180 min de reação

Produtos (%)	Amostras				
	HConv	H2Glut	H4Glut	H6Glut	H8Glut
Metano	3,2	3,2	3,2	3,3	3,7
Etano	7,0	7,0	6,6	6,8	6,2
Eteno	9,5	10,1	9,8	11,2	11,3
Propano	8,7	8,4	8,5	8,2	8,5
Propeno	44,4	42,1	42,5	44,8	43,8
n-butano	0,6	1,7	0,5	1,4	0,2
Isobutano	2,9	3,5	2,3	3,2	1,2
Trans-2-buteno	3,4	2,1	3,6	3,0	3,8
1-buteno	3,1	2,7	3,5	2,5	4,7
Isobuteno	4,4	3,3	3,3	4,3	1,9
Cis-2-buteno	2,5	2,6	2,7	2,2	2,9
Isômeros	8,3	8,0	8,3	8,2	8,8

Fonte: Autora, 2023.

Os dados da Tabela 21 foram plotados em um gráfico para a melhor visualização, o qual é apresentado na Figura 27:

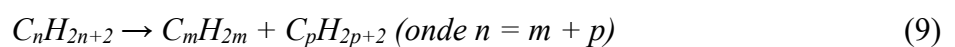
Figura 27 - Distribuição dos produtos da reação de craqueamento do n-hexano após 180 min de reação



Fonte: Autora, 2023.

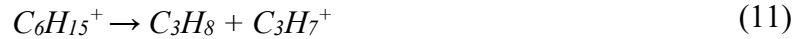
Os resultados da reação de craqueamento de n-hexano sobre zeólitas mordenita apontam maior seletividade para a formação de olefinas leves – eteno e, principalmente, propeno. Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, indicando uniformidade nos rendimentos dos produtos.

Estudos de zeólitas na reação de craqueamento catalítico do n-hexano (URATA; FURUKAWA; KOMATSU, 2014; YAMAGUCHI *et al.*, 2014) também obtiveram maior tendência para a formação de olefinas, principalmente propeno e eteno, assim como os resultados observados neste trabalho, indicando que a principal reação envolvida no craqueamento do n-hexano na presença de mordenita é a conversão de parafinas em olefinas e parafinas menores, de acordo com a Equação 9 (GATES; KATZER; SCHUIT, 1979):



De acordo com o mecanismo do craqueamento de parafinas na presença de zeólitas (HAAG; DESSAU, 1984; CORMA *et al.*, 1985; LUKYANOV, 1994; HUNTER; SEITZ;

EAST, 2003), a formação de propeno (C_3H_6) a partir do craqueamento de n-hexano ($n-C_6H_{14}$) é dada pelas Equações 10 a 12:

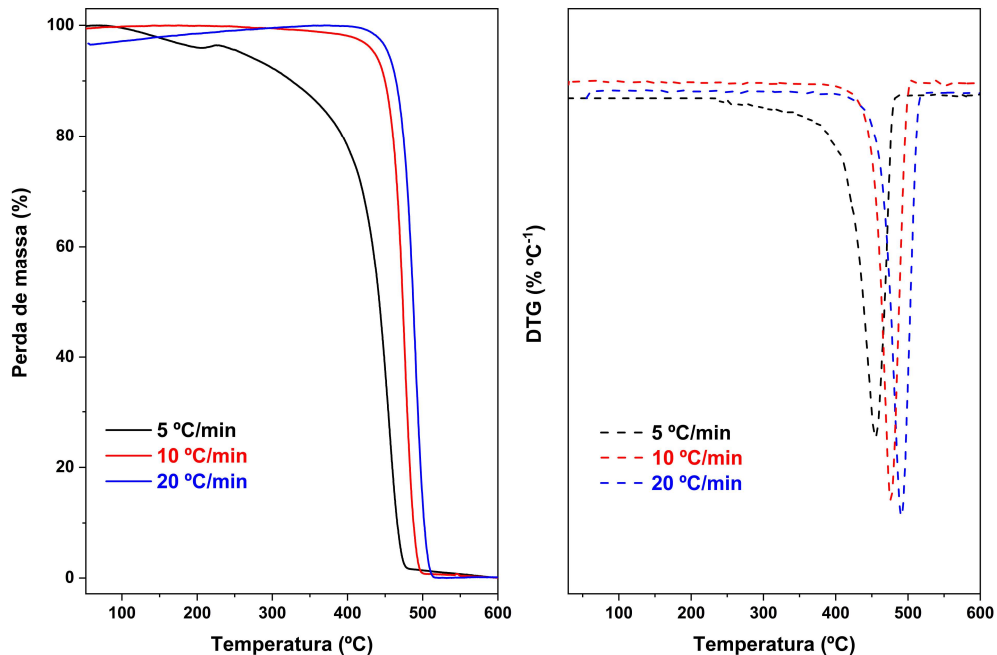


No primeiro passo, o catalisador zeolítico transfere o próton de Brønsted para o n-hexano, gerando o íon hexônio $C_6H_{15}^+$. Em seguida, o íon $C_6H_{15}^+$ se dissocia para produzir propano e íon propênio $C_3H_7^+$. Por fim, o íon $C_3H_7^+$ transfere de volta o próton H^+ para regenerar o catalisador, produzindo propeno.

5.7.2 Degradação termocatalítica de UHMWPE

O processo de degradação termocatalítica do polímero UHMWPE foi avaliado sobre as zeólitas selecionadas por meio de análises termogravimétricas (TGA/DTG), utilizando taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 $^{\circ}C \text{ min}^{-1}$. Inicialmente, foi realizada a degradação do UHMWPE sem catalisador. As curvas TGA e DTG obtidas são exibidas na Figura 28:

Figura 28 - Curvas TGA e DTG obtidas na degradação do UHMWPE sob diferentes taxas de aquecimento



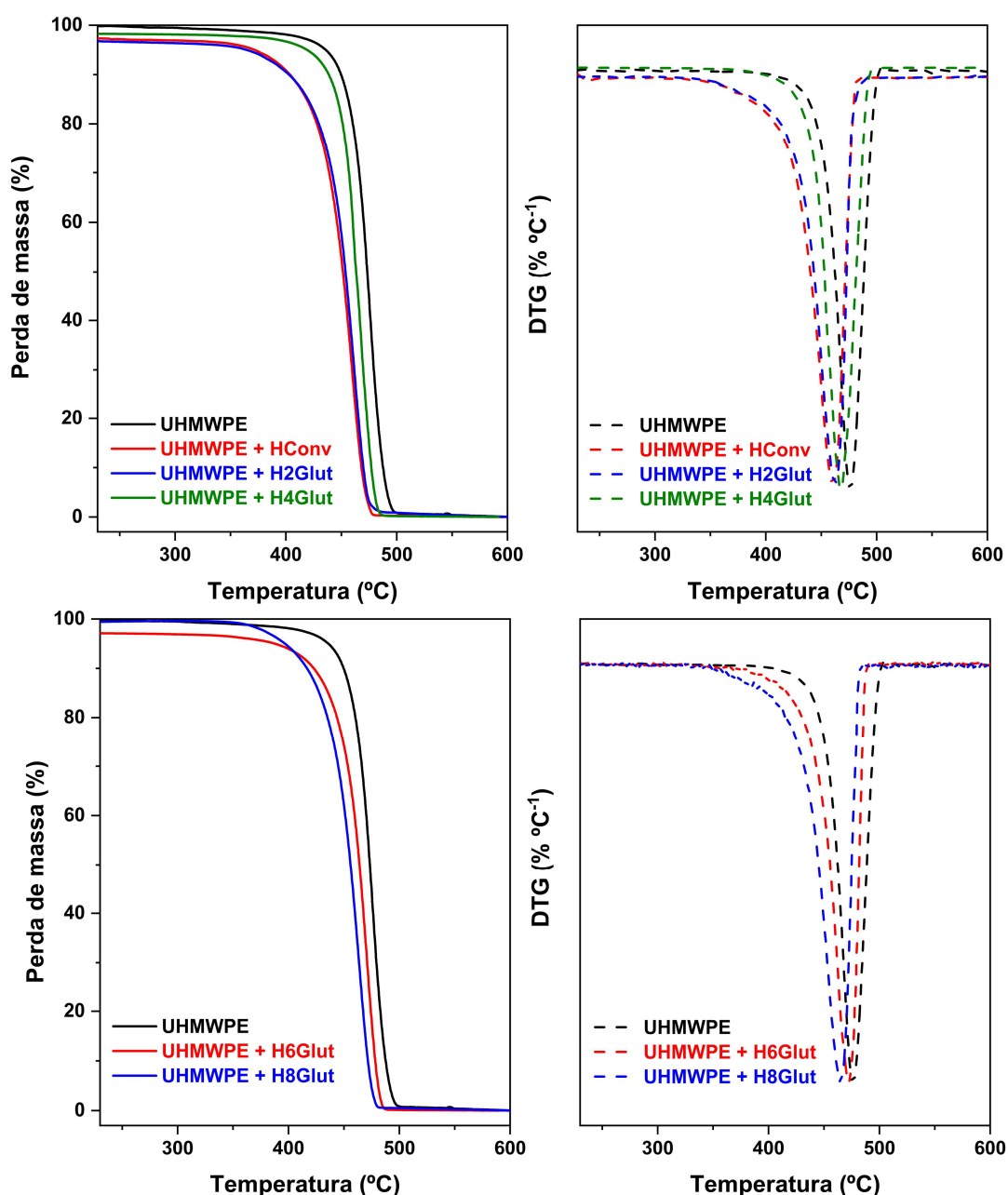
Fonte: Autora, 2023.

As curvas indicam que a degradação do UHMWPE ocorre em um único estágio de perda de massa referente ao craqueamento do polímero, associado à evaporação ou volatilização de

produtos mais leves (SILVA *et al.*, 2020). A faixa de temperatura em que o evento ocorre é diretamente proporcional à taxa de aquecimento aplicada. O aumento da temperatura para uma maior taxa de aquecimento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de energia fornecida na forma de calor, para o mesmo incremento de tempo (CALDEIRA *et al.*, 2017).

A decomposição do polímero UHMWPE também foi avaliada na presença das zeólitas. A Figura 29 exibe as curvas de análises termogravimétricas obtidas na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os resultados para as outras taxas se encontram na Figura A4 do Apêndice.

Figura 29 - Curvas TGA e DTG obtidas na degradação do UHMWPE na presença das amostras de mordenita sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Autora, 2023.

Comparando com a decomposição do polímero puro, observa-se que a adição das zeólitas ocasionou a redução da temperatura de degradação do UHMWPE. A acidez das amostras exerceu um papel preponderante no decréscimo dessa temperatura, em que há uma relação entre o aumento da densidade de sítios ácidos e uma menor temperatura de ocorrência do evento térmico.

A acidez de Brønsted/Lewis desempenha um papel vital na decomposição catalítica de polímeros (WANG *et al.*, 2021). Em geral, um mecanismo de carbocátions induzido por sítios ácidos é responsável pela geração de radicais primários via reações de cisão β e transferência de hidrogênio (KIM *et al.*, 2017).

Estudos voltados para a degradação de polímeros catalisada por zeólitas (MORDI; FIELDS; DWYER, 1999; MARCILLA; BELTRÁN; NAVARRO, 2006) reportam que o processo se inicia na superfície externa do catalisador, uma vez que os polímeros são moléculas muito grandes para se difundir nos sítios internos das zeólitas. Com o aquecimento, ocorre o craqueamento térmico, via reações radicalares, em que o polímero se funde e é dispersado no espaço entre os cristais zeolíticos, ao redor da superfície externa. Nessa superfície ocorre o craqueamento catalítico das macromoléculas em compostos de menor peso molecular, os quais, por serem suficientemente voláteis à temperatura de reação, podem se difundir pelo filme polimérico como um produto final ou reagir nos poros do catalisador por intermédio de carbocátions.

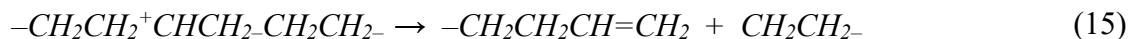
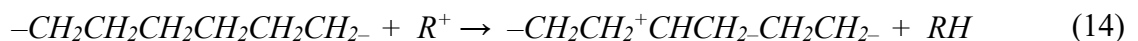
De acordo com Dwivedi *et al.* (2019), a reação via carbocátions inclui as seguintes etapas principais:

(i) iniciação, pela transferência de hidrogênio com formação de íon carbônio na cadeia por adição de prótons (em sítios de Brønsted), como indicado na Equação 13, ou abstração aleatória de íon hidreto (em sítios de Lewis), apresentado na Equação 14;

(ii) cisão β , com a reação esquematizada na Equação 15;

(iii) despropagação, dando origem a oligomerização/alquilação;

(iv) isomerização e aromatização.



Através das análises termogravimétricas foi possível obter outro parâmetro importante, as temperaturas máximas de degradação do polímero para cada taxa de aquecimento empregada. Os resultados estão na Tabela 22:

Tabela 22 - Valores de temperatura máxima de degradação termocatalítica do UHMWPE sob diferentes taxas de aquecimento

Amostra	Temperatura máxima (°C)		
	$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$
UHMWPE	455	476	491
UHMWPE + HConv	437	460	475
UHMWPE + H2Glut	440	462	480
UHMWPE + H4Glut	445	468	486
UHMWPE + H6Glut	450	472	488
UHMWPE + H8Glut	443	464	483

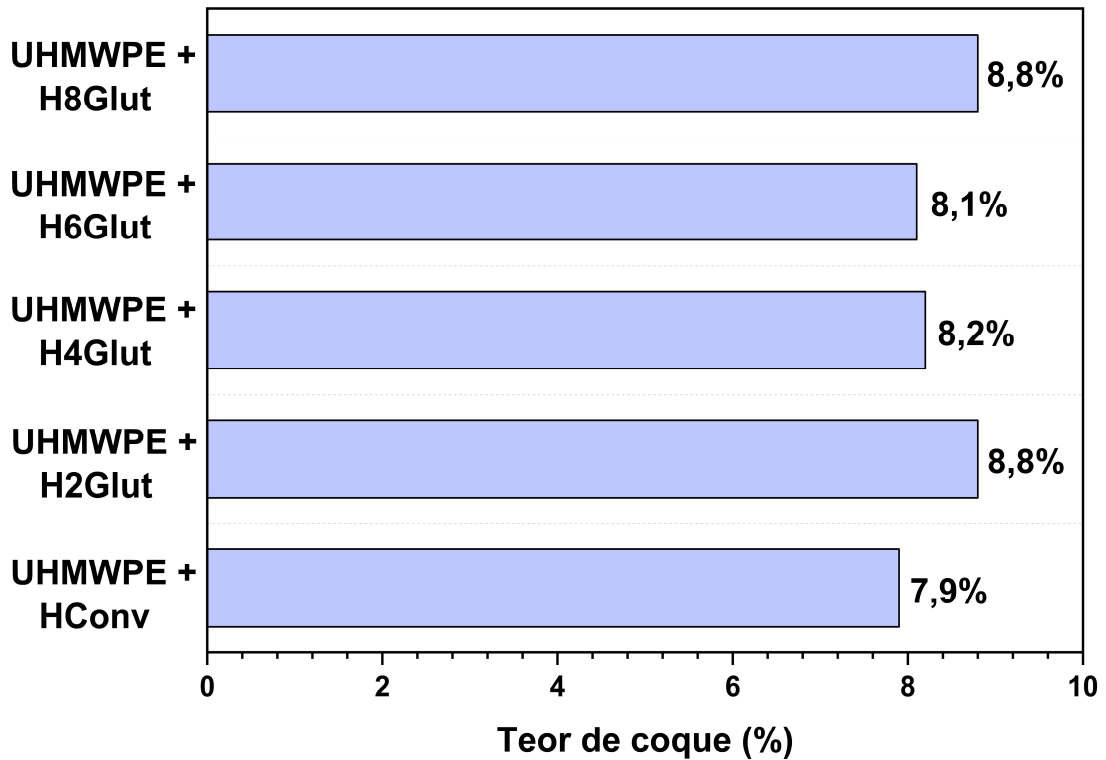
Fonte: Autora, 2023.

Observou-se que todas as amostras reduziram as temperaturas máximas de degradação do polímero, quando comparado com à temperatura obtida para o UHMWPE puro, mostrando a efetividade dos catalisadores. De fato, espera-se que a adição de catalisador reduza a temperatura de decomposição, promova maior velocidade de decomposição e modifique os produtos (ZHAO *et al.*, 1996).

Os dados de perda de massa foram obtidos a partir da curva TG para a taxa de aquecimento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, realizando a normalização pela perda de massa do polímero UHMWPE. Os resultados foram uniformes, sendo de 99,5% (HConv), 98,9% (H2Glut), 99,7% (H4Glut), 99,2% (H6Glut) e 99,71% (H8Glut).

O teor de coque depositado nas catalisadores sólido foi calculado pela Equação 8 para a taxa de aquecimento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$. Os resultados são exibidos na Figura 30. O coque formado se deposita na superfície externa e na abertura dos poros, limitando a difusão das moléculas ao interior dos microporos.

Figura 30 - Teor de coque formado após a degradação termocatalítica do UHMWPE sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

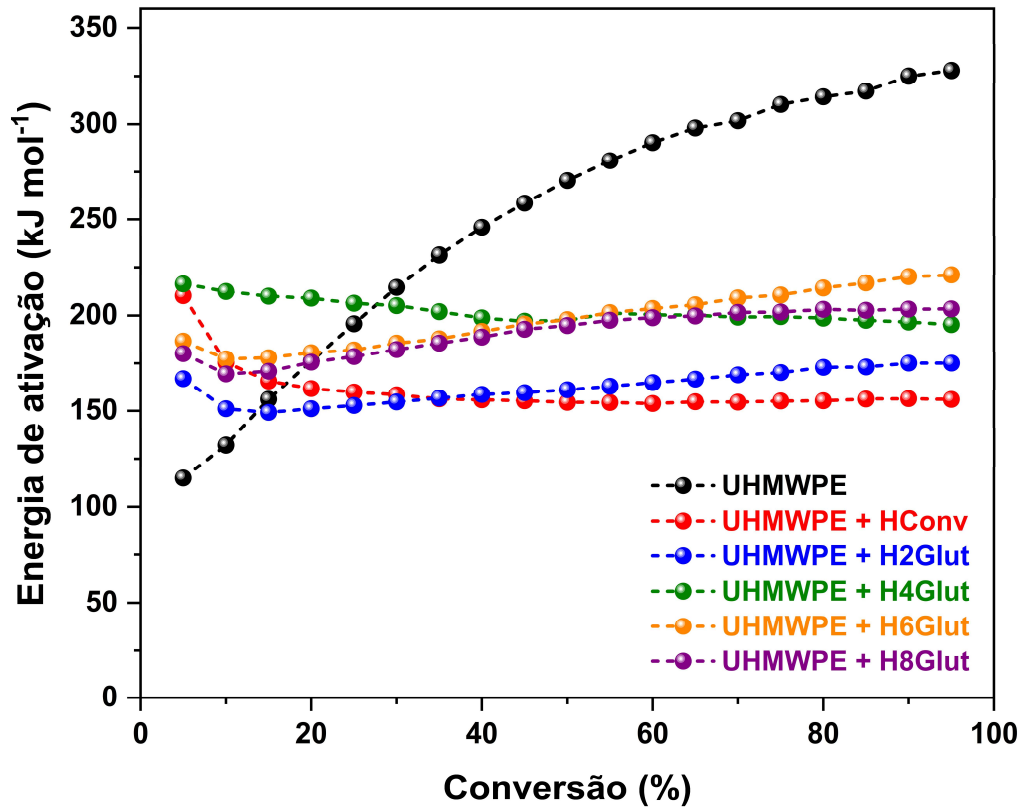


Fonte: Autora, 2023.

O método cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) foi escolhido para determinar a energia de ativação da decomposição do polímero UHMWPE. A maior vantagem deste método é que a estimativa da energia de ativação independe da ordem de reação assumida, servindo como uma medida para comparação entre vários catalisadores (GOBIN; MANOS, 2004).

A Figura 31 mostra os valores de energia de ativação obtidos pelo modelo FWO em função da conversão para o processo de degradação do polímero puro e na presença dos catalisadores. A Tabela 23 lista os valores de energia média de ativação correspondentes, calculados pela média aritmética dos diversos valores de E_a obtidos para diferentes conversões.

Figura 31 - Energia de ativação em função da conversão da degradação termocatalítica de UHMWPE



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 23 - Valores de energia de ativação média para a degradação termocatalítica do UHMWPE

Amostra	Energia de ativação média (kJ mol ⁻¹)
UHMWPE	251
UHMWPE + HConv	161
UHMWPE + H2Glut	163
UHMWPE + H4Glut	202
UHMWPE + H6Glut	198
UHMWPE + H8Glut	191

Fonte: Autora, 2023.

A adição das zeólitas reduziu significativamente os valores de energia de ativação aparente em relação ao UHMWPE puro para a reação de degradação do polímero. Esse resultado já era esperado, uma vez que o emprego de um catalisador na reação de craqueamento de polímeros tende a promover uma maior velocidade de decomposição a partir da diminuição da energia de ativação do sistema (ZHAO *et al.*, 1996).

Observou-se a seguinte ordem referente à energia de ativação média, com o percentual de redução em E_a correspondente: HConv (36,0%) > H2Glut (35,1%) > H8Glut (23,7%) > H6Glut (20,9%) > H4Glut (19,5%) > UHMWPE, denotando a influência da densidade de sítios ácidos e propriedades texturais dos materiais. A amostra HConv foi a que apresentou a maior densidade de sítios ácidos, seguida da H2Glut, indicando uma sinergia entre acessibilidade e acidez na degradação do UHMWPE (SILVA *et al.*, 2020). As amostras H6Glut e H8Glut, apesar de possuírem acidez menos expressiva, exibiram maiores valores de área superficial externa, o que favorece o processo inicial de degradação térmica do polímero (MARCILLA; BELTRÁN; NAVARRO, 2006). Já a amostra H4Glut apresentou menor concentração de sítios ácidos que a HConv e menor área externa que as demais zeólitas sintetizadas com glutamato monossódico.

Os resultados indicam que as zeólitas mordenita podem atuar como catalisadores na reação de craqueamento de polímeros, possivelmente melhorando a geração de produtos leves de interesse industrial (SOLANO *et al.*, 2021), uma vez que não foi possível identificar os produtos da decomposição termocatalítica do polímero UHMWPE.

6 CONCLUSÕES

Os difratogramas das amostras exibiram a formação da fase MOR sem presença de contaminantes para os menores teores de glutamato monossódico, sendo obtidos altos graus de cristalinidade (80 a 101%), havendo um aumento no tempo para obtenção da máxima cristalinidade dos materiais de 24 para 48 h, em relação à mordenita convencional. Para maiores teores de glutamato, verificou-se a formação da fase concorrente magadiita.

As análises termogravimétricas indicaram três estágios de perda de massa e a ausência de eventos de decomposição referentes ao glutamato monossódico, sugerindo a remoção completa do sal durante a lavagem, o que torna desnecessária a etapa de calcinação.

Aglomerados de cristais finos em forma de placas ($< 10 \mu\text{m}$) com geometria variável foram visualizados a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura. Para as amostras sintetizadas com glutamato de sódio, observou-se uma desagregação parcial dos cristais.

Verificou-se uma relação entre o incremento do teor do glutamato monossódico no meio reacional com o decréscimo da cristalinidade, o aumento do SAR e a redução da acidez dos materiais obtidos, possivelmente devido a forças de repulsão eletrostática entre o aminoácido e os oxi-ânions precursores da zeólita, levando a uma possível menor inserção de Al na rede zeolítica.

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio revelaram uma faixa ótima de introdução do glutamato monossódico nas razões MSG/Al₂O₃ de 2 e 4, para as quais as amostras apresentaram as melhores propriedades texturais, com um aumento da microporosidade em 8% e a geração de mesoporos de até 33%, em relação à mordenita convencional.

Os testes catalíticos das amostras na reação de craqueamento de n-hexano indicaram uma maior tendência para a formação de propeno. A amostra 6Glut, em sua forma ácida, exibiu a maior atividade catalítica e o menor percentual de desativação devido sua menor densidade de sítios ácidos minimizar a formação de precursores do coque e a presença de mesoporos melhorar a transferência de massa ao reagente e produtos.

Todas as amostras demonstraram efetividade como catalisadores na reação de craqueamento termocatalítico do UHMWPE, reduzindo as temperaturas inicial e final de decomposição e exigindo menor nível de energia de ativação em comparação ao polímero puro.

Os resultados obtidos neste trabalho proporcionaram novas perspectivas para a síntese da zeólita mordenita com sistema hierárquico de poros a partir da utilização de compostos abundantes, de baixo custo e ambientalmente amigáveis como são os aminoácidos e seus sais derivados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da remoção do glutamato monossódico após a lavagem dos materiais através de análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho vibracional com Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliação da síntese da zeólita mordenita na presença de altos teores de glutamato monossódico e para maiores tempos de cristalização;
- Estudo da síntese da fase lamelar de magadiita a partir da razão glutamato monossódico/alumina igual a 20, com variação do SAR.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAHMAN, E. A.; HEGAZEY, R. M.; ALHARBI, A. Facile Synthesis of Mordenite Nanoparticles for Efficient Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Media. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 4, p. 1369–1383, 2020.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PERAL, A. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 352–358, 2009.
- ALENCAR, S.L. **Síntese das zeólitas ZSM-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na cristalização**. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.
- ALVER, B. E.; SAKIZCI, M. Hydrogen (H₂) adsorption on natural and cation-exchanged clinoptilolite, mordenite and chabazite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 13, p. 6748–6755, 2019.
- ALVES, I. C.; NASCIMENTO, T. L. P. M.; VELOSO, C. O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, 2012.
- ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 6, p. 757–760, 2012.
- ANTÚNEZ-GARCÍA, J.; GALVÁN, D. H.; PETRANOVSKII, V.; MURRIETA-RICO, F. N.; YOCUPICIO-GAXIOLA, R. I.; SHELYAPINA, M. G.; FUENTES-MOYADO, S. Aluminum distribution in mordenite-zeolite framework: A new outlook based on density functional theory calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 306, 2022.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York, 1770 p., 2003.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**, 6^a Ed., Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- BAI, L.; XIONG, Z.; ZHAN, E.; LI, S.; SHEN, W. Piperazine as a versatile organic structure-directing agent for zeolite synthesis: effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on phase selectivity. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 10, p. 7589–7602, 2019.
- BAI, R.; SONG, Y.; LI, Y.; YU, J. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 601–611, 2019.
- BANDURA, L.; FRANUS, M.; PANEK, RA F.; WOSZUK, A.; FRANUS, W. Characterization of zeolites and their use as adsorbents of petroleum substances. **Przemysł Chemiczny**, v. 94, n. 3, p. 323–327, 2015.
- BARRER, R.M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. London: Academic Press, p. 360, 1982.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BEHR, A.; SEIDENSTICKER, T. **Building Blocks of Life - Amino Acids**. In: Chemistry of Renewables. Berlin: Springer, 2020.

BERTRAND-DRIRA, C.; CHENG, X.; CACCIAGUERRA, T.; TRENS, P.; MELINTE, G.; ERSEN, O.; MINOUX, D.; FINIELS, A.; FAJULA, F.; GERARDIN, C. Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 142–149, 2015.

BIONDA, K. S.; KUZMIC, V.; JEDNACAK, M. The influence of process parameters on catalytic cracking LPG fraction yield and composition. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam: Elsevier, v. 64, p. 107–115, 2000.

BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations. **Catalysts**, v. 8, n. 4, 2018.

BORONAT, M.; CORMA, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 162–172, 2015.

BOUGHATTAS, I.; PELLIZZI, E.; FERRY, M.; DAUVOIS, V.; LAMOUREUX, C.; DANNOUX-PAPIN, A.; LEONI, E.; BALANZAT, E.; ESNOUF, S. Thermal degradation of γ -irradiated PVC: II-Isothermal experiments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 209–218, 2016.

BRAGA, A.A.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRAGA, A.N.S.; SIMÕES, V.N.; NEIVA, L.S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 215–220, 2012.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 771 p., 1974.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. New York: Noyes Publications, 2001.

CADAR, O.; DINCA, Z.; SENILA, M.; TOROK, A. I.; TODOR, F.; LEVEL, E. A. Immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils using thermally treated natural zeolite. **Materials**, v. 14, n. 14, 2021.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 14, 2011.

CALDEIRA, V. P. S.; SANTOS, A. G. D.; OLIVEIRA, D. S.; LIMA, R. B.; SOUZA, L. D.; PERGHER, S. B. C. Polyethylene catalytic cracking by thermogravimetric analysis: Effects of zeolitic properties and homogenization process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1939–1951, 2017.

CARVALHO, A. P.; NUNES, N.; MARTINS, A. Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications in **Comprehensive Guide for Mesoporous Materials**, v. 3, p. 147-211, Properties and Development, edited by ALIOFKHAZRAEI, M., Nova Science Publishers, 2015.

CARVALHO, K.T.G. **Zeólitas ZSM-12 mesoporosas – textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

CARVALHO, R.P. **Incorporação de Boro em Peneiras Moleculares do Tipo Silicoaluminofosfato SAPO-5 e SAPO-11**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

CATALDO, E.; SALVI, L.; PAOLI, F.; FUCILE, M.; MASCIANDARO, G.; MANZI, D.; MASINI, C. M.; MATTII, G. B. Application of zeolites in agriculture and other potential uses: A review. **Agronomy**, v. 11, n. 8, 2021.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; CHATER, M.; PINARD, L. Beneficial changes in coke properties with alkaline treatment on aluminum-rich mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 28–36, 2017.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; CHATER, M.; TARIGHI, M.; PINARD, L. Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 354–364, 2016.

CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; HUSSEIN, I.; COMPAROT, J.-D.; PINARD, L. Formation of weak and strong Brønsted acid sites during alkaline treatment on MOR zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 95–104, 2016.

CHEN, C.; CHENG, Y.; PENG, L.; ZHANG, C.; WU, Z.; GU, X.; WANG, X.; MURAD, S. Fabrication and stability exploration of hollow fiber mordenite zeolite membranes for isopropanol/water mixture separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 274, p. 347–355, 2019.

CHEN, Z.; ZHANG, J.; YU, B.; ZHENG, G.; ZHAO, J.; HONG, M. Amino acid mediated mesopore formation in LTA zeolites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 6, p. 2305–2313, 2016.

CHO, K.; CHO, H. S.; DE MÉNORVAL, L. C.; RYOO, R. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5664–5673, 2009.

- CHOI, M.; CHO, H.S.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D.H.; RYOO, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718–723, 2006.
- COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 2020.
- CORMA, A.; MARTINEZ, A. Zeolites and Zeotypes as Catalysts. **Advanced Materials**, v. 7, n. 2, 1995.
- CORMA, A.; PLANELLES, J.; SANCHEZ-MARIN, J.; TOMAS, F. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 93, n. 1, 1985.
- COSTA, A. F.; FERREIRA, J. M. M.; SAUSA-AGUIAR, E. F. Síntesis de zeólita. In: **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. Universidad de Alicante, p. 27–40, 2002.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites; Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier, v. 82, p. 1-78, 2005.
- CYSNEIROS, O. S.; SILVA, B. J.; SILVA, A. O.; ALENCAR, S. L.; SANTOS, R. B.; SOARES, P. F.; MENDONÇA, T. R. D.; DE SOUSA JUNIOR, L. V.; SANTOS, J. R. Cristalização da zeólita mordenita com adição de sementes em meio reacionais com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃. **Scientia Plena**, v. 12, n. 4, 2016.
- DAI, F.Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H.; SAITO, Y. **Mechanism of Zeolite Crystallization without Using Template Reagents of Organic Bases**. In: *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier, p. 223, 1986.
- DAMJANOVIĆ, L.; AUROUX, A. **Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry**. In: CHESTER, A.W.; DEROUANE, E. G. (eds) *Zeolite Characterization and Catalysis*. Springer, Dordrecht, 2009.
- DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular-sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 756-768, 1992.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DERBE, T.; TEMESGEN, S.; BITEW, M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, 17 p., 2021.
- DEROUANE, E. G. Molecular shape-selective catalysis in zeolites - selected topics. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 19, n. C, p. 1–17, 1984.

DWIVEDI, P.; MISHRA, P. K.; MONDAL, M. K.; SRIVASTAVA, N. Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery. **Heliyon**, v. 5, n. 8, 2019.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Weinheim, Germany: v.1, 3865 p., 2008.

ESPINO, D.; HARUVY-MANOR, Y.; BAR, Y.; MASTAI, Y. Radical Degradation Processes Initiated by Catalytic Nanoparticles of CoFe_2O_4 Towards Polymer Waste Application. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 8, p. 3389–3396, 2018.

ESPOSITO, S.; MAROCCO, A.; DELL'AGLI, G.; DE GENNARO, B.; PANSINI, M. Relationships between the water content of zeolites and their cation population. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 36-43, 2015.

EYPERT-BLAISON, C.; SAUZÉAT, E.; PELLETIER, M.; MICHOT, L. J.; VILLIÉRAS, F.; HUMBERT, B. Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 5, p. 1480–1486, 2001.

FELICZAK-GUZIŁ, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33–45, 2018.

FENG, G.; CHENG, P.; YAN, W.; BORONAT, M.; LI, X.; SU, J.-H.; WANG, J.; LI, Y.; CORMA, A.; XU, R.; YU, J. Accelerated crystallization of zeolites via hydroxyl free radicals. **Science**, v. 351, n. 6278, p. 1188–1191, 2016.

FLYNN, J. H. The Isoconversional Method for Determination of Energy of Activation at Constant Heating rates. Corrections for the Doyle Approximation. **Journal of Thermal Analysis**, v. 27, p. 95–102, 1983.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, p. 487-523, 1966.

FRANUS, W.; JOZEFACIUK, G.; BANDURA, L.; FRANUS, M. Use of spent zeolite sorbents for the preparation of lightweight aggregates differing in microstructure. **Minerals**, v. 7, n. 2, 2017.

GADHBAN, M. Y.; RIADHABDULMAJED, Y.; ALI, F. D.; AL-SHARIFY, Z. T. Preparation of nano zeolite and its application in water treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 870, n. 1, 2020.

GARY, J.H.; HANDWERK, G.E. **Petroleum refining: technology and economics**. 3 ed. New York, Marcel Dekker. 465 p. 1994.

GATES, B.C.; KATZER, J.R.; SCHUIT, G.C.A.; **Chemistry of Catalytic Processes**. 1^a Ed., New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 464 p., 1979.

GOBIN, K.; MANOS, G. Thermogravimetric study of polymer catalytic degradation over microporous materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 2, p. 225–231, 2004.

GRAMLICH, V. Untersuchung und Verfeinerung pseudosymmetrischer Strukturen. Dissertação n. 4633, ETH, Zürich, 1971.

GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 22, p. 2121–2131, 2006.

GROEN, J.C.; SANO, T.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21–27, 2007.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 83–96, 2001.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos. Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HAAG, W.O.; DESSAU, R.M. in: Proc. Congresso Internacional de Catálise, 8., Berlim, v. 2. Dechema, Frankfurt am Main, p. 305, 1984.

HE, P.; WANG, J.; LI, Y.; HUANG, S.; WANG, M. Y.; WANG, Y.; LV, J.; MA, X. Efficient Synthesis of Mordenite Zeolite for Dimethyl Ether Carbonylation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 22, p. 8085–8093, 2021.

HINCAPIE, B. O.; GARCES, L. J.; ZHANG, Q.; SACCO, A.; SUIB, S. L. Synthesis of mordenite nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 1, p. 19–26, 2004.

HONG, M.; CHEN, Z. W.; ZHANG, J.; DONG, L.; WANG, Y. D.; CHEN, C.; QIAN, W.; WANG, S. W.; HUANG, Z. A.; YUAN, X. N. Synthesis and application of hierarchical zeolites prepared using amino-acid mesoporogens. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 479, n. 1, 2019.

HOW, H. On mordenite, a new mineral from the trap of Nova Scotia. **Journal of the Chemical Society**, v.17, p. 100-104, 1864.

HUNTER, K.C.; SEITZ, C.; EAST, A.L.L. A Mechanistic Study of the Brønsted-Acid Catalysis of n-Hexane → Propane + Propene, Featuring Carbonium Ions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, p. 159-168, 2003.

HUSSAIN, H. M.; MOHAMMED, A. A. K. Preparation and Characterization of mordenite Zeolite from Iraqi Sand. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 518, n. 6, 2019.

IBRAHIM, M.; JALIL, A. A.; ZAKARIA, W. F. W.; FATAH, N. A. A.; HAMID, M. Y. S.; IZAN, S. M.; SETIABUDI, H. D. n-Hexane hydroisomerization over Zr-modified bicontinuous lamellar silica mordenite supported Pt as highly selective catalyst: Molecular hydrogen generated protonic acid sites and optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n.5, p. 4019–4035, 2021.

INAYAT, A.; KNOKE, I.; SPIECKER, E.; SCHWIEGER, W. Assemblies of mesoporous FAU-type zeolite nanosheets. **Angewandte Chemie**, v. 51, n. 8, p. 1962–1965, 2012.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. M.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 2, p. 570–576, 2004.

ISSA, H.; CHAOUATI, N.; TOUFAILY, J.; HAMIEH, T.; SACHSE, A.; PINARD, L. Toolbox of Post-Synthetic Mordenite Modification Strategies: Impact on Textural, Acidic and Catalytic Properties. **ChemCatChem**, v. 11, n. 18, p. 4581–4592, 2019.

ISSA, H.; TOUFAILY, J.; HAMIEH, T.; COMPAROT, J. D.; SACHSE, A.; PINARD, L. Mordenite etching in pyridine: Textural and chemical properties rationalized by toluene disproportionation and n-hexane cracking. **Journal of Catalysis**, v. 374, p. 409–421, 2019.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, p. 585, 1972.

IZA. International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 04 fev. 2023.

JIA, X.; KHAN, W.; WU, Z.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 3, p. 467–484, 2019.

JIMÉNEZ-GARCIA, G.; LASA, H. D.; QUINTANA-SOLÓRZANO, R.; MAYA-YESCAS, R. Catalyst activity decay due to pore blockage during catalytic cracking of hydrocarbons. **Fuel**, v. 110, p. 89–98, 2013.

JIN, Y.; LI, Y.; ZHAO, S.; LV, Z.; WANG, Q.; LIU, X.; WANG, L. Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 259–266, 2012.

KALVACHEV, Y.; TODOROVA, T.; NIHTIANOVA, D.; LAZAROVA, H.; POPOVA, M. Fluoride etching of mordenite and its influence on catalytic activity. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 5297–5308, 2017.

KALVACHEV, Y.; TODOROVA, T.; POPOV, C. Recent progress in synthesis and application of nanosized and hierarchical mordenite – a short review. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 1–16, 2021.

KARGE, H. G. In: G. ÖHLMANN, H. PFEIFER, FRICKE, R. (eds), **Catalysis and adsorption by zeolites**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 65, Amsterdam: Elsevier, p. 133, 1991.

KERR, G. **Forty years of zeolite research**, 4^o Seminário Brasileiro de Catálise – IBP, p.1–15, 1989.

KERSTENS, D.; SMEYERS, B.; VAN WAEYENBERG, J.; ZHANG, Q.; YU, J.; SELS, B. F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. **Advanced Materials**, v. 32, n. 44, 2020.

KESTENBACH, H.-J.; BOTA FILHO, W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KHALEQUE, A.; ALAM, M. M.; HOQUE, M.; MONDAL, S.; HAIDER, J. B.; XU, B.; JOHIR, M. A. H.; KARMAKAR, A. K.; ZHOU, J. L.; AHMED, M. B.; MONI, M. A. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. **Environmental Advances**, v. 2, 2020.

KHALIL, U.; MURAZA, O. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 211–217, 2016.

KIM, Y. M.; HAN, T. U.; KIM, S.; JAE, J.; JEON, J. K.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Catalytic co-pyrolysis of epoxy-printed circuit board and plastics over HZSM-5 and HY. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 366–374, 2017.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A. **Hydrothermal zeolite synthesis**. In: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (eds.). Handbook of heterogeneous catalysis. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 160-178, 2008.

KONNOV, S. V.; IVANOVA, I. I.; PONOMAREVA, O. A.; ZAIKOVSKII, V. I. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 222–231, 2012.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M.; MAGHSOODLU, M. Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.

KORNAS, A.; OLSZÓWKA, J. E.; URBANOVA, M.; MLEKODAJ, K.; BRABEC, L.; RATHOUSKY, J.; DEDECEK, J.; PASHKOVA, V. Milling Activation for the Solvent-Free Synthesis of the Zeolite Mordenite. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2020, n. 29, p. 2791–2797, 2020.

KPERE-DAIBO, T. S. **Plastic Catalytic Degradation Study of the role of external catalytic surface, Catalytic Reusability and Temperature Effects**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – University College London, Londres, 2009.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H. **Verified synthesis of Zeolitic Materials**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, p. 19-20, 2001.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

LANG, Q.; FU, G.; ZHAO, H.; WANG, J.; YANG, X.; VALTCHEV, V. Biomineralization at the Molecular Level: Amino Acid-Assisted Crystallization of Zeotype $\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ -H3. **Crystal Growth and Design**, v. 21, n. 12, p. 7298–7305, 2021.

LANKAPATI, H. M.; LATHIYA, D. R.; CHOUDHARY, L.; DALAI, A. K.; MAHERIA, K. C. Mordenite-Type Zeolite from Waste Coal Fly Ash: Synthesis, Characterization and Its Application as a Sorbent in Metal Ions Removal. **Energy Technology & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 1193–1198, 2020.

LEE, H.; SHIN, J.; LEE, K.; CHOI, H.J.; MAYORAL, A.; KANG, N. Y.; HONG, S.B. Synthesis of thermally stable SBT and SBS/SBT intergrowth zeolites. **Science**, v. 373, n. 6550, p. 104–107, 2021.

LEONARD, R. J. The hydrothermal alteration of certain silicate minerals. **Economic Geology**, v. 1, p. 18-43, 1927.

LI, G.; PIDKO, E. A. The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: a Computational Perspective. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 134–156, 2019.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46–66, 2014.

LI, S.; VAN DE POLL, R. C. J.; KOSINOV, N.; HENSEN, E. J. M. Facile synthesis of nanosized mordenite and beta zeolites with improved catalytic performance: non-surfactant diquatery ammonium compounds as structure-directing agents. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 9, n. 13, p. 3200–3216, 2022.

LI, S.; WU, H.; VAN DE POLL, R. C. J.; JOOSTEN, R. R. M.; KOSINOV, N.; HENSEN, E. J. M. Synthesis of Nanocrystalline Mordenite Zeolite with Improved Performance in Benzene Alkylation and n-Paraffins Hydroconversion. **ChemCatChem**, v. 14, n. 9, 2022.

LI, X. F.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 2, p. 257–265, 2009.

LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. **Chem**, v. 3, n. 6, p. 928–949, 2017.

LI, Y.; SUN, C.; FAN, W.; WANG, Y.; LAN, A.; HAN, P.; LI, X.; DOU, T. One-pot synthesis of hierarchical mordenite and its performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 14, p. 5059–5067, 2015.

LIMA, R. B.; NETO, M. M. S.; OLIVEIRA, D. S.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S. Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 2, p. 515–523, 2021.

LIMA, R. C. **Zeólita mordenita: um estudo sobre a formação e o tamanho dos cristais**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

LIMA, R. C.; LOPES, C. W.; VILLARROEL-ROCHA, J.; BIESEKI, L.; SAPAG, K.; PERGHER, S. B. C. Organic-Free Synthesis of Finned Mordenite Zeolite. **Nanomaterials**, v. 12, n. 15, 2022.

LIU, Y.; LIU, X.; ZHENG, D.; WANG, X.; LI, L.; HAN, L.; LIU, S.; LIU, S.; YU, S. Fast synthesis of hierarchical mordenite templated by nanocrystalline cellulose for isomerization of α -Pinene. **Industrial Crops and Products**, v. 160, 2021.

LIU, Y.; ZHENG, D.; LI, B.; LYU, Y.; WANG, X.; LIU, X.; LI, L.; YU, S.; LIU, X.; YAN, Z. Isomerization of α -pinene with a hierarchical mordenite molecular sieve prepared by the microwave assisted alkaline treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 299, p. 110117–110126, 2020.

LIU, Z.; OKABE, K.; ANAND, C.; YONEZAWA, Y.; ZHU, J.; YAMADA, H.; ENDO, A.; YANABA, Y.; YOSHIKAWA, T.; OHARA, K.; OKUBO, T.; WAKIHARA, T. Continuous flow synthesis of ZSM-5 zeolite on the order of seconds. **PNAS**, v. 50, n. 113, p. 14267–14271, 2016.

LOBO, A. O.; RAMOS, S. C.; ANTUNES, E. F.; MARCIANO, F. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, v. 70, p. 89–93, 2012.

LOBO, R.F.; ZONES, S.I.; DAVIS, M.E. Structure-direction in Zeolite Synthesis. In **Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design**. Springer Science+Business Media, p. 47–73, 1995.

LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; ANGELL, C. L. Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FT-IR Spectroscopy techniques. **Zeolites**, v.6, p.185-194, 1986.

LORINT, C.; BUIA, G. **Zeolites – “The Stones That Boil” – A Natural Way of Cleaning up Nature**. In: Annals of the University of Petroșani, Mining Engineering, 10, 2009.

LOPES, G.C. DA S. **Produção de Mordenita Mesoporosa por Síntese Direta Usando Diferentes Direcionadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

LUIZ, L.C.; VARELLA, C.S.F.; DA SILVA, D.D.M.; BRANDÃO, D.L.; BATISTA, R.T.; FREITAS, R.P. Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu Referência. **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, v. 19, n. 3, p. 179–186, 2015.

- LUKYANOV, D.B. Reactivity of propene, n-butene, and isobutene in the hydrogen transfer steps of n-hexane cracking over zeolites of different structure. **Journal of Catalysis**, v. 147, p. 494–499, 1994.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n.º. 6, p. 885–892, 2001.
- LUO, J.; ZHANG, H.; YANG, J. Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 605–614, 2016.
- LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série: Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, v. 68, 37 p., 1995.
- MA, Z.; XIE, J.; ZHANG, J.; ZHANG, W.; ZHOU, Y.; WANG, J. Mordenite zeolite with ultrahigh SiO₂/Al₂O₃ ratio directly synthesized from ionic liquid-assisted dry-gel-conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 17–25, 2016.
- MACEDO, H. P.; FELIPE, L. C. O.; SILVA, L. B.; GARCIA, L. M. P.; MEDEIROS, R. L. B. A.; COSTA, T. R. Application of design of experiments to the alkaline treatment in mordenite zeolite: Influence on Si/Al ratio. **Materials Science Forum**, v. 798–799, p. 435–440, 2014.
- MACHADO, A. E. H.; BORGES, K. A.; SILVA, T. A.; SANTOS, L.; BORGES, M. F.; MACHADO, W. A.; CAIXETA, B. P.; FRANÇA, M. D.; OLIVEIRA, S. M.; TROVÓ, A. G.; PATROCÍNIO, A. O. **Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials — Case Study of TiO₂**. In: Solar Radiation Applications, London, 190 p., 2015.
- MAHESH, M.; THOMAS, J.; KUMAR, K. A.; BHOPLE, B. S.; SARESH, N. V.; VAID, S. K.; SAHU, S. K. Zeolite Farming: A Sustainable Agricultural Prospective. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 5, p. 2912–2924, 2018.
- MANJIAH, K. M.; MUKHOPADHYAY, R.; PAUL, R.; DATTA, S. C.; KUMARARAJA, P.; SARKAR, B. **Clay minerals and zeolites for environmentally sustainable agriculture**. In Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications. Elsevier, p. 309–329, 2018.
- MAO, Y.; ZHOU, Y.; WEN, H.; XIE, J.; ZHANG, W.; WANG, J. Morphology-controlled synthesis of large mordenite crystals. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 3295–3301, 2014.
- MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 222–229, 2006.
- MARTUCCI, A.; CREMONINI, M. A.; BLASIOLI, S.; GIGLI, L.; GATTI, G.; MARCHESI, L.; BRASCHI, I. Adsorption and reaction of sulfachloropyridazine sulfonamide antibiotic on a high silica mordenite: A structural and spectroscopic combined study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 274–286, 2013.

- MASOUMIFARD, N.; GUILLET-NICOLAS, R.; KLEITZ, F. Synthesis of Engineered Zeolitic Materials: From Classical Zeolites to Hierarchical Core–Shell Materials. **Advanced Materials**, v. 30, n. 16, 2018.
- MEIER, W.M. The crystal structure of mordenite (ptilolite). **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 115, p. 439-450, 1961.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H. **Atlas of Zeolite Structure Types, Mesoporous Materials**, ed. 6, v. 21, p. 305, 1996.
- MENDONÇA, T. R. D.; SANTOS, J. R.; SARMENTO, L. R. A.; SILVA, D. C. M.; CYSNEIROS, O. M. S.; SILVA, A. O. S. Synthesis of high-silica ZSM-5 with seeds in the presence of ethanol and amine. **Cerâmica**, v. 65, n. 375, p. 378–387, 2019.
- MENG, L.; MEZARI, B.; GOESTEN, M. G.; HENSEN, E. J. M. One-Step Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Using Cetyltrimethylammonium as Mesopore and Structure-Directing Agent. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 9, p. 4091–4096, 2017.
- MIGNONI, M. I. L.; PETKOWICZ, D. I.; FERNANDES MACHADO, N. R. C.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 1–2, p. 99–104, 2008.
- MOLINER, M.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Multipore zeolites: Synthesis and catalytic applications. **Angewandte Chemie**, v. 54, n. 12, p. 3560–3579, 2015.
- MORDI, R. C.; FIELDS, R.; DWYER, J. Thermolysis of low density polyethylene zeolites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 29, p. 45–55, 1994.
- MOSHOESHOE, M., NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. **American Journal of Materials Science**, v. 5, p. 196–221, 2017.
- MOURA, H. M. **A formação da [Al]-magadiita, sua funcionalização e pilarização**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- MURALI, R. S.; KUMAR, K. P.; ISMAIL, A. F.; SRIDHAR, S. Nanosilica and H-Mordenite incorporated Poly(ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 291–298, 2014.
- MURAZA, O.; BAKARE, I. A.; TAGO, T.; KONNO, H.; TANIGUCHI, T.; AL-AMER, A. M.; YAMANI, Z. H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite. **Fuel**, v. 135, 105-111, 2014.
- NAGLAH, A. M.; AL-OMAR, M. A.; ALMEHIZIA, A. A.; ALKAHTANI, H. M.; OBAIDULLAH, A. J.; BHAT, M. A.; AL-SHAKLIAH, N. S. Application of Nanosized Zeolite X Modified with Glutamic Acid as a Novel Composite for the Efficient Removal of Co(II) ions from Aqueous Media. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 5, p. 2105–2115, 2021.

NAKHLI, S. A. A.; DELKASH, M.; BAKHSHAYESH, B.E.; KAZEMIAN, H. Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 464, 2017.

NARANOV, E. R.; DEMENT'EV, K. I.; GERZELIEV, I. M.; KOLESNICHENKO, N. V.; ROLDUGINA, E. A.; MAKSIMOV, A. L. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies. **Petroleum Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 247–261, 2019.

NARAYANAN, S.; TAMIZHDURAI, P.; MANGESH, V. L.; RAGUPATHI, C.; SANTHANA KRISHNAN, P.; RAMESH, A. Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite - review. **RSC Advances**, v. 11, n. 1, p. 250–267, 2021.

NASSAR, M. Y.; ABDELRAHMAN, E. A.; ALY, A. A.; MOHAMED, T. Y. A facile synthesis of mordenite zeolite nanostructures for efficient bleaching of crude soybean oil and removal of methylene blue dye from aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 302–313, 2017.

NASSER, G. A.; KURNIAWAN, T.; TAGO, T.; BAKARE, I. A.; TANIGUCHI, T.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T.; MURAZA, O. Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 20–25, 2016.

NAZIR, L. S. M.; YEONG, Y. F.; CHEW, T. L. Methods and synthesis parameters affecting the formation of FAU type zeolite membrane and its separation performance: a review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 8, n. 3, p. 553–571, 2020.

NEOLAKA, Y. A. B.; DARMOKOESOEMO, H.; ADU, A. A.; LAW, Y.; NAAT, J.; RIWU, A. A. P.; BUI, M. F.; WILA, E. C.; FAHIRAH, M. A.; BUDIANTANT, T. A.; WIDYANINGRUM, B. A.; RIWU, M.; KUSUMA, H. S. Study of mordenite natural zeolite type modified by Cu(II) cation as an oral safe drug carrier for ibuprofen and meloxicam. **Journal of Molecular Liquids**, v. 352, 2022.

NIWA, M.; KATADA, N. Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia. **Catalysis Surveys**, v. 1, p. 215–226, 1997.

NYANKSON, E.; EFAVI, J.K.; YAYA, A.; MANU, G.; ASARE, K.; DAAFUOR, J. Synthesis and characterization of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications. **Cogent Engineering**, v. 5, p. 1–23, 2018.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S.-Y.; TATENO, J.; NARA, Y.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, p. 33–43, 2001.

OGURA, M.; ZHANG, Y.; ELANGOVA, S. P.; OKUBO, T. Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 1-2, p. 224–230, 2007.

OMISANYA, N. O.; FOLAYAN, C. O.; AKU, S. Y.; ADEFILA, S. S. Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration application. **Advances in Applied Science Research**, v. 6, p. 3746–3754, 2012.

ORTEGA, K.; HERNANDEZ, M. A.; PORTILLO, R.; AYALA, E.; ROMERO, O.; ROJAS, F.; RUBIO, E.; PESTRYAKOV, A.; PETRANOVSKII, V. Adsorption of Ar and N₂ on Dealuminated Mordenite Tuffs. **Procedia Chemistry**, v. 15, p. 65–71, 2015.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

OZAWA, T. A New Method of Quantitative Differential Thermal Analysis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 39, p. 2071-2085, 1966.

PAL, A. K.; KATIYAR, V. Theoretical and analyzed data related to thermal degradation kinetics of poly (L-lactic acid)/chitosan-grafted-oligo L-lactic acid (PLA/CH-g-OLLA) bionanocomposite films. **Data in Brief**, v. 10, p. 304–311, 2016.

PARK, D. H.; KIM, S. S.; WANG, H.; PINNAVAIA, T. J.; PAPAPETROU, M. C.; LAPPAS, A. A.; TRIANTAFYLIDIS, K. S. Selective Petroleum Refining Over a Zeolite Catalyst with Small Intracrystal Mesopores. **Angewandte Chemie**, v. 121, n. 41, p. 7781–7784, 2009.

PATNAIK, S.; BARICK, A. K.; PANDA, A. K. Thermo-catalytic degradation of different consumer plastic wastes by zeolite a catalyst: A kinetic approach. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 37, n. 2, p. 148–164, 2021.

PATUWAN, S. Z.; ARSHAD, S. E. Important synthesis parameters affecting crystallization of zeolite T: A review. **Materials**, v. 14, n. 11, 2021.

PAULA, T. P.; MARQUES, M. F. V.; MARQUES, M. R. C.; OLIVEIRA, M. S.; MONTEIRO, S. N. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Urban Plastic Waste: Modified Mordenite and ZSM-5 Zeolites. **Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 297–315, 2022.

PAVELIĆ, S. K.; MEDICA, J. S.; GUMBAREVIĆ, D.; FILOŠEVIĆ, A.; PRŽULJ, N.; PAVELIĆ, K. Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo. **Frontiers in Pharmacology**, v. 9, n. 1350, 2018.

PEREIRA, T.M.M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 122, p. 17647–17695, 2022.

PYRA, K.; TARACH, K. A.; MAJDA, D.; GÓRA-MAREK, K. Desilicated zeolite BEA for the catalytic cracking of LDPE: the interplay between acidic sites' strength and accessibility. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, p. 1794-1801, 2019.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E., LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413–423, 2002.

RAHBARI, Z.V.; KHOSRAVAN, M.; KHARAT, A.N. Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in m-xylene isomerization reaction. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 31, p. 281–289, 2017.

RAJABI, S. K.; SOHRABNEZHAD, S. Fabrication and characteristic of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOR}@\text{CuO}$ core-shell for investigation antibacterial properties. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 206, p. 36–42, 2018.

REULE, A.A.C.; SAWADA, J.A.; SEMAGINA, N. Effect of selective 4-membered ring dealumination on mordenite catalyzed dimethyl ether carbonylation. **Journal of Catalysis**, v. 349, p. 98–109, 2017.

ROBSON, H. E. **Zeolite Synthesis**, ACS Symposium Series 398. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. (eds.), American Chemical Society, Washington DC, p. 436, 1989.

RODRIGUES, L.A.; MULINARI, D.R.; SILVA, M.L.C.P. Adsorção de íons sulfato em $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado pelo método da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 55, p. 40–45, 2009.

RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, A.; LLOPIS, F.J.; MARTÍNEZ, C.; MOLINER, M.; CORMA, A. Increasing the stability of the Ge-containing extra-large pore ITQ-33 zeolite by post-synthetic acid treatments. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, p. 35–42, 2018.

RUIZ-BALTAZAR, A.; ESPARZA, R.; GONZALEZ, M.; ROSAS, G.; PÉREZ, R. Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–8, 2015.

SADEGHBEIGI, R. Fluid catalytic cracking process description—converter section. In: **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. Butterworth-Heinemann, 4 ed., p. 1-22, 2020.

SAKIZCI, M.; TANRIVERDI, L. Ö. Influence of acid and heavy metal cation exchange treatments on methane adsorption properties of mordenite. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 970–983, 2015.

SAKTHINATHAN, S.; TAMIZHDURAI, P.; RAMESH, A.; CHIU, T. W.; MANGESH, V. L.; VEERARAJAN, S.; SHANTHI, K. Platinum incorporated mordenite zeolite modified glassy carbon electrode used for selective electrochemical detection of mercury ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 292, 2020.

SALAHUDEEN, N. A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties. **Chemistry Africa**, v. 5, p. 1889–1906, 2022.

SANTOS, B. P. S.; ALMEIDA, N. C.; SANTOS, I. S.; MARQUES, M. DE F. V.; FERNANDES, L. D. Synthesis and Characterization of Mesoporous Mordenite Zeolite Using Soft Templates. **Catalysis Letters**, v. 148, n.7, p. 1870–1878, 2018.

SCHWIEGER, W.; MACHOKE, A. G.; WEISSENBERGER, T.; INAYAT, A.; SELVAM, T.; KLUMPP, M.; INAYAT, A. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3353-3376, 2016.

SEO, Y.; CHO, K.; JUNG, Y.; RYOO, R. Characterization of the surface acidity of MFI zeolite nanosheets by ^{31}P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 713–720, 2013.

SERAJ, S.; FERRON, R. D.; JUENGER, M. C. G. Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 102–110, 2016.

SERRANO, D. P.; SANZ, R.; PIZARRO, P.; MORENO, I.; SHAMI, S. Narrowing the mesopore size distribution in hierarchical TS-1 zeolite by surfactant-assisted reorganization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 71–82, 2014.

SHAIKH, A. A.; JOSHI, P. N.; JACOB, N. E.; SHIRALKAR, V. P. Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-pore mordenite. **Zeolites**, v. 13, p. 511–517, 1993.

SHARMA, P.; RAJARAM, P.; TOMAR, R. Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 547–557, 2008.

SHELYAPINA, M. G.; KRYLOVA, E. A.; ZHUKOV, Y. M.; ZVEREVA, I. A.; RODRIGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; FUENTES-MOYADO, S. Comprehensive analysis of the copper exchange implemented in ammonia and protonated forms of mordenite using microwave and conventional methods. **Molecules**, v. 24, n. 23, 2019.

SIDDIQUI, M. N.; ANTONAKOU, E. V.; REDHWI, H. H.; ACHILIAS, D. S. Kinetic analysis of thermal and catalytic degradation of polymers found in waste electric and electronic equipment. **Thermochimica Acta**, v. 675, p. 69–76, 2019.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; CORIOLANO, A. C. F.; FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 244, p. 1–6, 2017.

SILVA, B. J. B. **Influência do Tratamento Pós-Síntese sobre as Propriedades Texturais, Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita ZSM-23 Sintetizada com Diferentes Agentes Direcionadores De Estrutura**. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

SILVA, B. J. B.; MELO, A. C. S.; SILVA, D. S.; SOUSA, L. V.; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. O. S. Thermo-catalytic degradation of PE and UHMWPE over zeolites with different pore systems and textural properties. **Cerâmica**, v. 66, n. 380, p. 379–385, 2020.

SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; NETO, P. P. M.; COSTA, T. P. M.; JÚNIOR, L. V. S.; RIBEIRO, L. M. O.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. E.; SANTOS, R. B. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 14–22, 2015.

SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V.; SARMENTO, L. R. A.; ALENCAR, S. L.; QUINTELA, P. H. L.; SILVA, A. O. S. Kinetic study of thermocatalytic degradation of UHMWPE over microporous and hierarchical ZSM-23 zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 267, 2020.

SILVA, D. P. S.; SANTOS, A. T.; RIBEIRO, T. R. S.; SOLANO, J. R. S.; CAVALCANTI, R. K. B. C.; SILVA, B. J. B.; QUINTELA, P. H. L.; SILVA, A. O. S. Monosodium glutamate-mediated hierarchical porous formation in LTA zeolite to enhance CO₂ adsorption performance. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 100, n. 2, p. 360–372, 2021.

SIMONA, M.; CAMELIA, T. **Zeolites Applications in Veterinary Medicine**. In: *Zeolites - New Challenges*. IntechOpen, p. 137–144, 2019.

SINGH, B. K.; KIM, Y.; BAEK, S. B.; MEENA, A.; SULTAN, S.; KWAK, J. H.; KIM, K. S. Template free facile synthesis of mesoporous mordenite for bulky molecular catalytic reactions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 363–369, 2018.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561–584, 2008.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. Belmont: Thomson Brooks/ Cole, 2007.

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Towards a molecular understanding of shape selectivity. **Nature**, v. 451, p. 671–678, 2008.

SOLANO, J. R. S.; NASCIMENTO, R. C. S.; SILVA, D. C. M.; SILVA, D. P. S.; SOUSA, L. V.; SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L.; URBINA, M. M.; QUINTELA, P. H. L.; SILVA, A. O. S. Evaluation of the synthesis of zeolite SSZ-13 using choline chloride and different crystallization seeds and its application in the thermocatalytic degradation of ultra-high molecular weight polyethylene. **Materials Research**, v. 24, n. 5, 2021.

SOUSA JÚNIOR, L. V.; RIBEIRO, T. R. S.; SILVA, B. J. B.; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR, S. L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; SILVA, A. O. S. Different approaches to the synthesis of ZSM-22 zeolite with application in n-heptane cracking. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, p. e6411326070, 2022.

SPEIGHT, J. G. **Catalytic cracking**. In: *The Refinery of the future*. Elsevier, 2 ed., p. 197–226, 2020.

SZEREMENT, J.; SZATANIK-KLOC, A.; JAROSZ, R.; BAJDA, T.; MIERZWAHERSZTEK, M. Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. **Journal of Cleaner Production**, v. 311, pp. 127461, 2021.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. Londres: ITP, p. 358, 1998.

TAMIZHDURAI, P.; RAMESH, A.; KRISHNAN, P.S.; NARAYANAN, S.; SHANTHI, K.; SIVASANKER, S. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 192–202, 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRISUNARYANTI, W.; ARMUNANTO, T. R.; HASTUTI, L. P.; RISTIANA, D. D.; GINTING, R. V. Hydrocracking of α -cellulose using Co, Ni, and Pd supported on mordenite catalysts. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 166–172, 2018.

TSAI, S.-T.; CHAO, P.-Y.; CHAO, P.-H.; DU, K.-J.; FANG, M.-J.; LIU, S.-B.; TSAI, T.-C. Study on optimum base-treatment of mordenite for catalytic alkylbenzene transalkylation. **Catalysis Today**, v. 259, p. 423–429, 2016.

URATA, K.; FURUKAWA, S.; KOMATSU, T. Location of coke on H-ZSM-5 zeolite formed in the cracking of n-hexane. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 335–340, 2014.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A.I.; DÍAZ-GARCÍA, M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24–30, 2006.

VELAGA, B.; PARDE, R. P.; SONI, J.; PEELA, N. R. Synthesized hierarchical mordenite zeolites for the biomass conversion to levulinic acid and the mechanistic insights into humins formation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 18–28, 2019.

VENKATESH, M.; RAVI, P.; TEWARI, S. P. Isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn-Wall-Ozawa method. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 40, p. 10162–10169, 2013.

VISHWANATHAN, V.; JUN, K.W.; KIM, J.W.; ROH, H.S. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A-general**, v. 276, n. 1-2, p. 251–255, 2004.

VISWANADHAM, N.; KUMAR, M. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 31–37, 2006.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342–7370, 2015.

- VORONTSOV, A. V.; VALDÉS, H.; SMIRNIOTIS, P. G. Design of active sites in zeolite catalysts using modern semiempirical methods: The case of mordenite. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1166, 2019.
- WANG, J.; JIANG, J.; SUN, Y.; WANG, X.; LI, M.; PANG, S.; RUAN, R.; RAGAUSKAS, A. J.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W. Catalytic degradation of waste rubbers and plastics over zeolites to produce aromatic hydrocarbons. **Journal of Cleaner Production**, v. 309, 2021.
- WANG, H.; PINNAVAIA, T. J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. **Angewandte Chemie**, v. 45, n. 45, p. 7603–7606, 2006.
- WANG, X.; LI, R.; YU, C.; LIU, Y. Study on the reconstruction in the crystallization process of mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 311, 2021.
- WANG, Z.; DORNATH, P. CHANG, C. C. CHEN, H. FAN, W. Confined synthesis of three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted zeolites with tunable morphology and Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 8–16, 2013.
- WARREN, B.E. **X-ray Diffraction**. Addison-Wesley, Massachusetts, p. 251–266, 1998.
- WEI, Y.; PARMENTIER, T.E.; DE JONG, K.P.; ZECEVIC, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.
- WEN, J.; DONG, H.; ZENG, G. Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: a review of mechanisms, challenges and opportunities. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1435–1446, 2018.
- WHITE, J. L.; TRUITT, M. J. Heterogeneous catalysis in solid acids. **ChemInform**, v. 38, n. 50, 2007.
- WU, L.; ZHANG, M.; LIU, Y.; SUN, Q. Characteristics and release of monosodium glutamate microcapsules obtained by spray drying. **Drying Technology**, v. 37, n. 11, p. 1340–1351, 2019.
- XIAO, F.-S.; WANG, L.; YIN, C.; LIN, K.; DI, Y.; LI, J.; XU, R.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers. **Angewandte Chemie**, v. 118, n.19, p. 3162–3165, 2006.
- XU, D.; ABDELRAHMAN, O.; AHN, S. H.; GUEFRACHI, Y.; KUZNETSOV, A.; REN, L.; HWANG, S.; KHALEEL, M.; AL HASSAN, S.; LIU, D.; HONG, S. B.; DAUENHAUER, P.; TSAPATSI, M. A quantitative study of the structure–activity relationship in hierarchical zeolites using liquid-phase reactions. **AIChE Journal**, v. 65, n. 3, p. 1067–1075, 2019.
- XU, D.; SWINDLEHURST, G. R.; WU, H.; OLSON, D. H.; ZHANG, X.; TSAPATSI, M. On the synthesis and adsorption properties of single-unit-cell hierarchical zeolites made by rotational intergrowths. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 2, p. 201–208, 2014.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. In: **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, p. 117–118, 2007.

YAO, G.; LEI, J.; ZHANG, X.; SUN, Z.; ZHENG, S. One-Step Hydrothermal Synthesis of Zeolite X Powder from Natural Low-Grade Diatomite. **Materials**, v. 11, n. 906, 2018.

YAO, J.; FENG, X.; FAN, J.; HE, Y.; KOSOL, R.; ZENG, Y.; LIU, G.; MA, Q.; YANG, G.; TSUBAKI, N. Effects of mordenite zeolite catalyst synthesis conditions on dimethyl ether carbonylation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 306, 2020.

YAMAGUCHI, A.; JIN, D.; IKEDA, T.; SATO, K.; HIYOSHI, N.; HANAOKA, T.; MIZUKAMI, F.; SHIRAI, M. Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 343–349, 2014.

YANG, G.; HAN, J.; QIU, Z.; CHEN, X.; FENG, Z.; YU, J. An amino acid-assisted approach to fabricate nanosized hierarchical TS-1 zeolites for efficient oxidative desulfurization. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 10, p. 1975–1980, 2020.

YANG, Y.; DING, J.; XU, C.; ZHU, W.; WU, P. An insight into crystal morphology-dependent catalytic properties of MOR-type titanosilicate in liquid-phase selective oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 325, p. 101–110, 2015.

YUAN, Y.; WANG, L.; LIU, H.; TIAN, P.; YANG, M.; XU, S.; LIU, Z. Facile preparation of nanocrystal-assembled hierarchical mordenite zeolites with remarkable catalytic performance. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 11, p. 1910–1919, 2015.

ZEOLYST. Standard Zeolite Powders – Mordenite. Safety Data Sheets. Disponível em: <<https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/mordenite.html>>. Acesso em: 30 jan. 2023.

ZHANG, J.; BAI, S.; CHEN, Z.; WANG, Y.; DONG, L.; ZHENG, H.; CAI, F.; HONG, M. Core-shell zeolite y with ant-nest like hollow interior constructed by amino acids and enhanced catalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n.39, p. 20757–20764, 2017.

ZHANG, J.; CHEN, Z.; WANG, Y.; ZHENG, G.; ZHENG, H.; CAI, F.; HONG, M. Influence of the nature of amino acids on the formation of mesoporous LTA-type zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 252, p. 79–89, 2017.

ZHANG, K.; OISTRAAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3–15, 2016.

ZHANG, L.; XIE, S.; XIN, W.; LI, X.; LIU, S.; XU, L. Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 894–900, 2011.

ZHANG, Q.; YANG, H.; YAN, W. Effect of ethanol on the crystallinity and acid sites of MFI zeolite nanosheets. **RSC Advances**, v. 4, n. 100, p. 56938–56944, 2014.

ZHANG, X.; TANG, D.; ZHANG, M.; YANG, R. Synthesis of NaX zeolite: influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 235, p. 322–328, 2013.

ZHAO, F.-W.; ZHANG, Q.; HUI, F.; YUAN, J.; MEI, S.-N.; YU, Q.-W.; YANG, J.-M.; MAO, W.; LIU, Z.-W.; LIU, Z.-T; LU, J. Catalytic behavior of alkali treated H-MOR in selective synthesis of ethylenediamine via condensation amination of monoethanolamine. **Catalysts**, v.10, n. 4, p. 386–401, 2020.

ZHAO, J.; DONG, L.; WANG, Y.; ZHANG, J.; ZHU, R.; LI, C.; HONG, M. Amino-acid modulated hierarchical In/H-Beta zeolites for selective catalytic reduction of NO with CH_4 in the presence of H_2O and SO_2 , **Nanoscale**, v. 14, p. 5915–5928, 2022.

ZHAO, W.; HASEGAWA, S.; FUJITA, J.; YOSHII, F.; SASAKI, T.; MAKUUCHI, K.; SUN, J.; NISHIMOTO, S.-I. Effects of zeolites on the pyrolysis polypropylene of. **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, p. 129–135, 1996.

ZHOU, J.; HUA, Z.; LIU, Z.; WU, W.; ZHU, Y., SHI, J. Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 287–291, 2011.

ZHOU, Y.; ZHANG, J.; WANG, L.; CUI, X.; LIU, X.; WONG, S. S.; AN, H.; YAN, N.; XIE, J.; YU, C.; ZHANG, P.; DU, Y.; XI, S.; ZHENG, L.; CAO, X.; WU, Y.; WANG, Y.; WANG, C.; WEN, H.; CHEN, L.; XING, H.; WANG, J. Self-assembled iron-containing mordenite monolith for carbon dioxide sieving. **Science**, v. 373, n. 6552, p. 315–320, 2021.

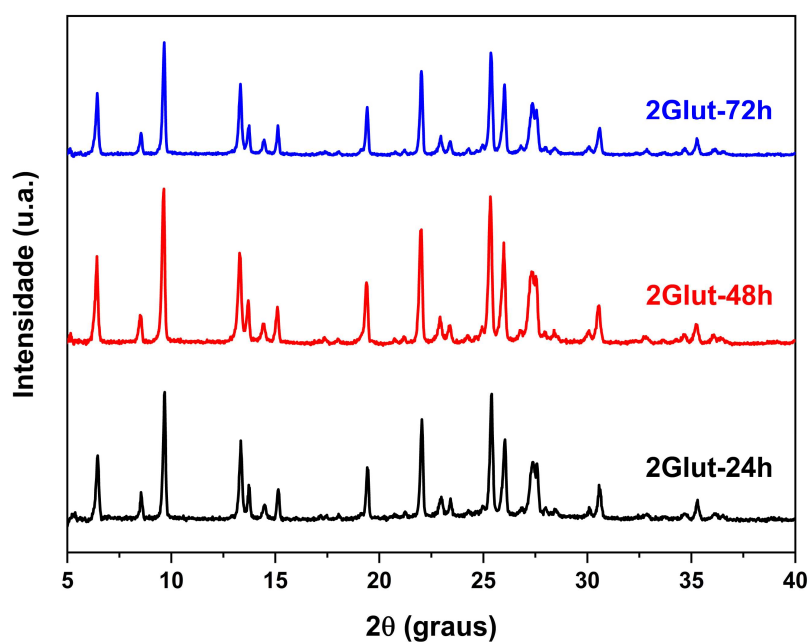
ZHU, H.; LIU, Z.; KONG, D.; WANG, Y.; YUAN, X.; XIE, Z. Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 432–438, 2009.

ZIMMERMANN, N.E.R; HARANCZYK, M. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 6, p. 3043–3048, 2016.

ZIYATH, A. M.; MAHBUB, P.; GOONETILLEKE, A.; ADEBAJO, M. O.; KOKOT, S.; OLOYEDE, A. Influence of Physical and Chemical Parameters on the Treatment of Heavy Metals in Polluted Stormwater Using Zeolite – A Review. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 3, n. 10, p. 758–767, 2011.

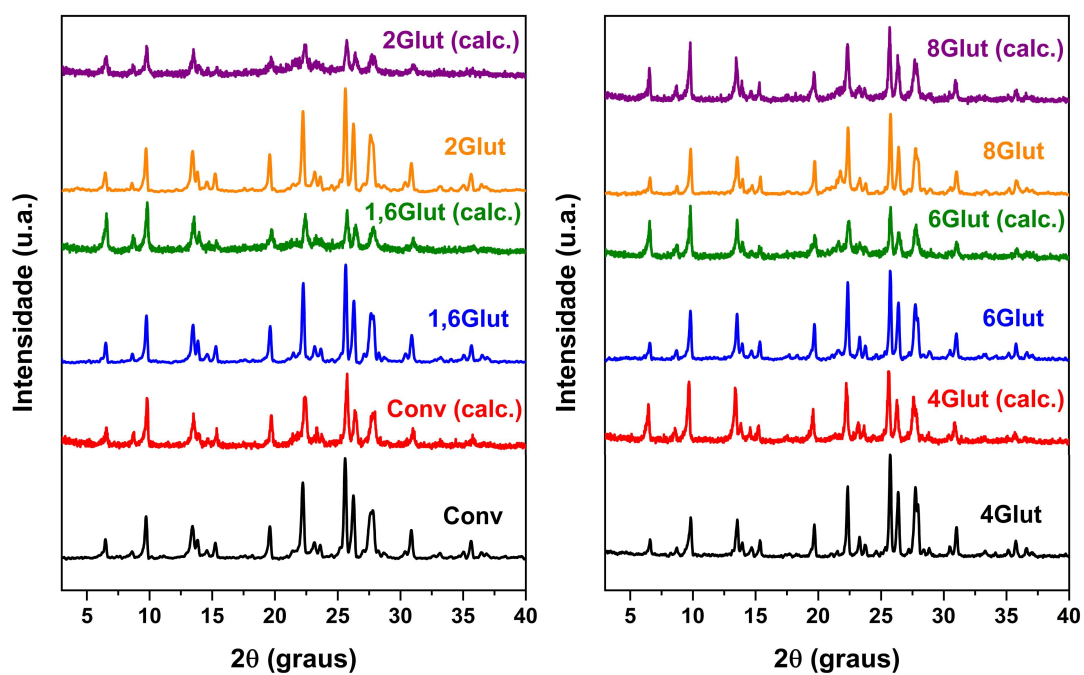
APÊNDICE

Figura A1 - Difratoograma comparativo para a amostra 2Glut nos tempos de 24 a 72 h de cristalização



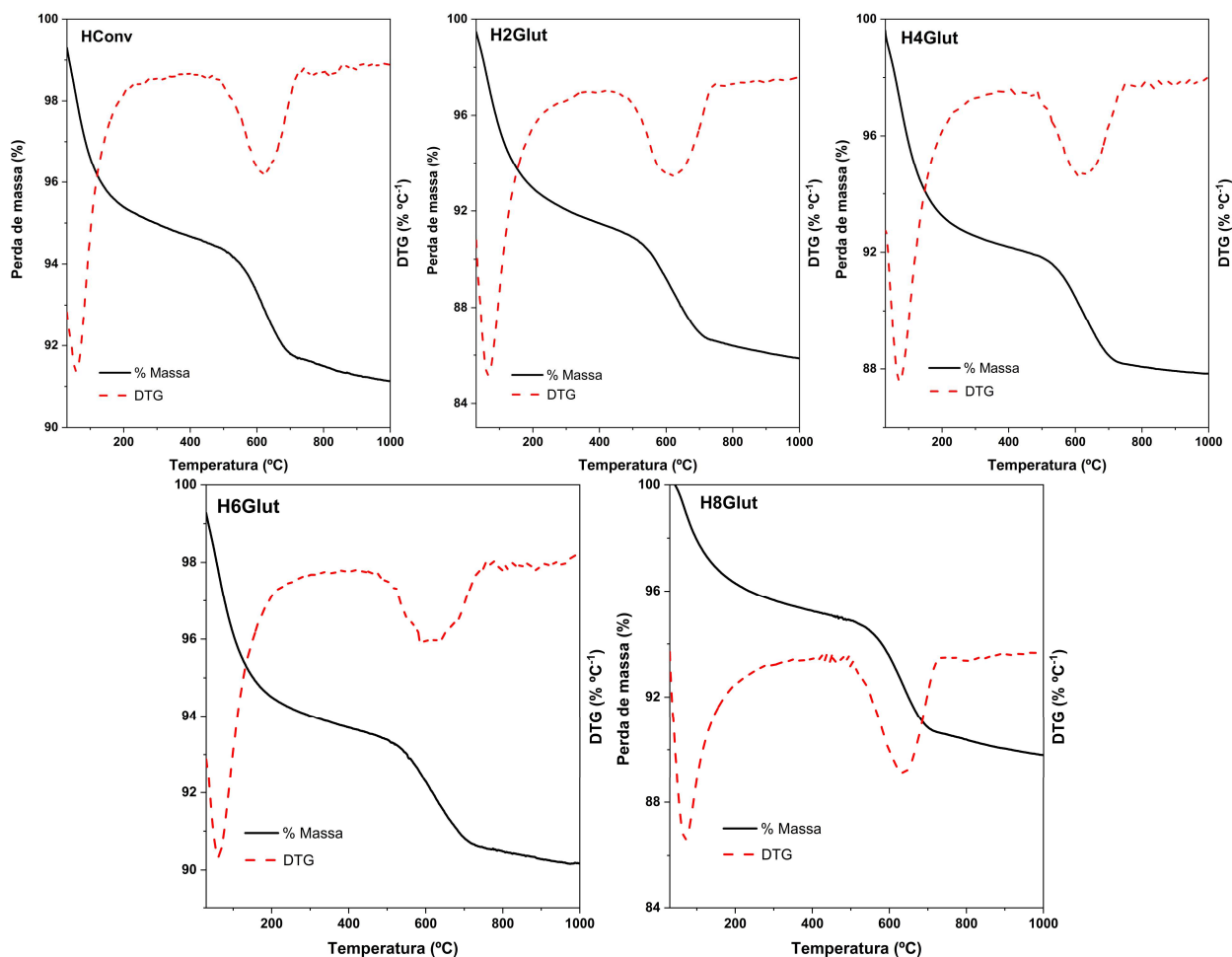
Fonte: Autora, 2023.

Figura A2 - Difratoograma comparativo das amostras calcinadas antes da troca iônica



Fonte: Autora, 2023.

Figura A3 - Curvas termogravimétricas para determinação do teor de coque das amostras após craqueamento de n-hexano



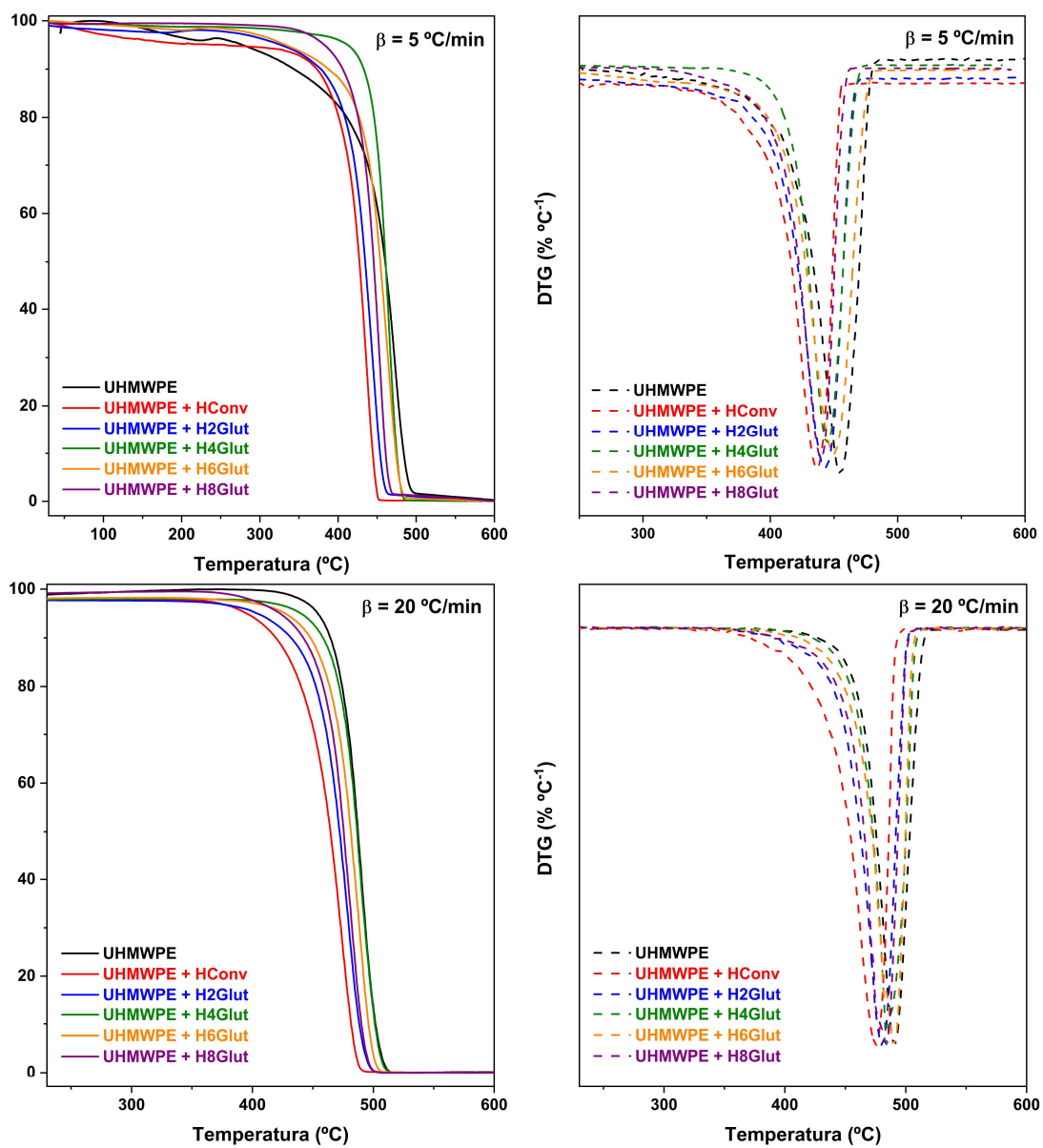
Fonte: Autora, 2023.

Tabela A1 - Quantificação das etapas de perda de massa para determinação do teor de coque

Amostra	Etapas de Perda de Massa				Perda total (%)
	(I)		(II)		
	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	
HConv		5,9		8,3	14,2
H2Glut		5,1		7,4	12,5
H4Glut	T_{amb}	7,7	> 350 °C	4,5	12,2
H6Glut	350 °C	6,2		3,7	9,9
H8Glut		4,6		5,6	10,2

Fonte: Autora, 2023.

Figura A4 - Curvas TGA/DTG obtidas na degradação do UHMWPE na presença das amostras de mordenita sob taxa de aquecimento de 5 e 20 °C min⁻¹



Fonte: Autora, 2023.