



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



ROBERTA KELLY BONDADE DE CALDAS CAVALCANTI

GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA EM MCM-22 ATRAVÉS DA
SÍNTESE DIRETA COM ADIÇÃO DE POLÍMEROS CATIÔNICOS

MACEIÓ, 2021.

ROBERTA KELLY BONDADE DE CALDAS CAVALCANTI

**GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA EM MCM-22 ATRAVÉS DA
SÍNTESE DIRETA COM ADIÇÃO DE POLÍMEROS CATIÔNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva.

MACEIÓ, 2021.

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

C376g Cavalcanti, Roberta Kelly Bondade de Caldas.
Geração de porosidade secundária em MCM-22 através da síntese direta com
adição de polímeros catiónicos / Roberta Kelly Bondade de Caldas Cavalcanti. –
2021.

107 f. : il.

Orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de
Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió.

Bibliografia: f. 94-107.

1. Zeolitas MCM-22. 2. Polímero catiónico. 3. Síntese hidrotérmica. I. Título.

CDU: 66.095.26

Roberta Kelly Bondade de Caldas Cavalcanti

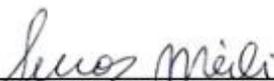
**GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA EM MCM-22
ATRAVÉS DA SÍNTESE DIRETA COM ADIÇÃO DE POLÍMEROS
CATIÔNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 21 de dezembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva (Orientador - PPGMateriais/UFAL)



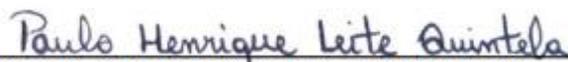
Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Jonathan Duarte Freitas (IFAL)



Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)

AGRADECIMENTOS

A Deus por promover saúde física, mental e espiritual para que chegasse até essa etapa.

A minhas filhas, marido, pai e a minha mãe (que hoje já descansa no Senhor), pela paciência na ausência e ajuda imensurável.

Aos colegas de laboratório Franklin e Julyane pelo imenso apoio com os experimentos.

Ao colega de laboratório Bruno não apenas pelo apoio com experimentos e sínteses, mas com conselhos e inúmeras dúvidas sanadas.

Ao professor Osimar pela orientação, conselhos e parceria. Obrigada!

RESUMO

A MCM-22 embora apresente uma estrutura complexa com poros médios e grandes, este material não se difere das demais zeólitas em relação as limitações quanto a difusão molecular. Neste contexto é correto afirmar que a elucidação de zeólitas mesoporosas podem ser realizadas a partir do uso de diferentes agentes geradores da fase mesoporosa. Assim, o presente trabalho versa a cerca de um estudo inovador, que objetivou promover a síntese da zeólita MCM-22 utilizando os polímeros catiônicos PDADMAC, DADMAC e LUVIQUAT em sua mistura reacional como agentes geradores de micro/mesoporosidade. O uso do LUVIQUAT é apresentado neste trabalho de forma inédita para esta finalidade. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, análises térmicas, adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. As análises indicaram que a adição dos polímeros catiônicos causa alterações nas propriedades da mistura reacional dificultando a obtenção da MCM-22, de modo que só foi possível a síntese da MCM-22 na presença do LUVIQUAT usando uma metodologia e com envelhecimento da mistura reacional antes da cristalização. As análises termogravimétricas indicaram que há um limite para a quantidade de LUVIQUAT incorporado nos cristais da zeólita MCM-22, independentemente da quantidade do polímero disponível no meio reacional. Além disso, foi constatado que as sínteses com 2% de LUVIQUAT resultam em amostras mais cristalinas e com valores de volume de mesoporos 65% superior ao da MCM-22 padrão. A adição de 4 e 6% de LUVIQUAT resultou em amostras de baixa cristalinidade e amorfas. Os valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das zeólitas MCM-22 contendo LUVIQUAT são muito inferiores aos da mistura reacional indicando que este polímero interage fortemente com os precursores de Al, elevando a sua concentração na fase sólida. As medidas de distribuição de diâmetros de poros indicam que o polímero LUVIQUAT induz a geração de mesoporos com diâmetros menores do que os apresentados pelas regiões interpartículas da MCM-22 sintetizada pela rota convencional.

Palavras Chaves: Zeólitas MCM-22; Polímero catiônico; síntese hidrotérmica.

ABSTRACT

Although MCM-22 presents a complex structure with medium and large pores, this material does not differ from other zeolites in terms of limitations regarding molecular diffusion. In this context, it is correct to state that the elucidation of mesoporous zeolites can be performed using different generating agents of the mesoporous phase. Thus, the present work deals with an innovative study, which aimed to promote the synthesis of MCM-22 zeolite using the cationic polymers PDADMAC, DADMAC and LUVIQUAT in their reaction mixture as micro/mesoporosity generating agents. The use of LUVIQUAT is presented in this work in an unprecedented way for this purpose. The samples were characterized using X-ray diffraction techniques, energy dispersive X-ray spectroscopy, thermal analysis, nitrogen adsorption-desorption, temperature programmed ammonia desorption and scanning electron microscopy. The analyzes indicated that the addition of cationic polymers causes changes in the properties of the reaction mixture, making it difficult to obtain MCM-22, so that the synthesis of MCM-22 was only possible in the presence of LUVIQUAT using a methodology and with aging of the reaction mixture before of crystallization. Thermogravimetric analyzes indicated that there is a limit to the amount of LUVIQUAT incorporated into the MCM-22 zeolite crystals, regardless of the amount of polymer available in the reaction medium. Furthermore, it was found that syntheses with 2% of LUVIQUAT result in more crystalline samples and with mesopore volume values 65% higher than the standard MCM-22. The addition of 4 and 6% LUVIQUAT resulted in low crystallinity and amorphous samples. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio values of the MCM-22 zeolites containing LUVIQUAT are much lower than those of the reaction mixture, indicating that this polymer strongly interacts with Al precursors, increasing its concentration in the solid phase. Pore diameter distribution measurements indicate that the LUVIQUAT polymer induces the generation of mesopores with diameters smaller than those presented by the interparticle regions of MCM-22 synthesized by the conventional route.

Keywords: MCM-22 zeolites; Cationic polymer; hydrothermal synthesis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACS	Sociedade Americana de Química (do inglês: <i>American Chemical Society</i>)
ASTM	Sociedade Americana para Testes em Materiais (do inglês: <i>American Society for Testing Materials</i>)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês: <i>Differential Thermal Analysis</i>)
HMI	Hexametilenoimina
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MCM-22	Zeólita MCM-22
MWW	Código IZA para representar as zeólitas da família da MCM-22 (do inglês: <i>Mobil Twenty Two</i>)
TG	Termogravimetria
ZSM	Denominação usada para diversas zeólitas descobertas pela Moobil Oil Co. (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil</i>)
CTC	Capacidade de troca catiônica
FER	Código IZA para representar as zeólitas da família da Ferrierita
FAU	Código IZA para representar as zeólitas da família da Faujasita
LTA	Código IZA para representar as zeólitas da família da Zeólita A (do Inglês: <i>Linde Type A</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOR	Código IZA para representar as zeólitas da família da mordenita
TEOS	Composto químico Tetraetilortosilicato
TON	Código IZA para representar da zeólita ZSM-22, também conhecida como Theta-1
TS-1	Material com estrutura MFI rico em sílica e contendo tânio na rede (titanossilicalita-1)
FCC	Craqueamento Catalítico em leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
CTABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
pH	Potencial Hidrogeniônico
EU-1	Zeolítica EU-1
NaY	Zeólita Y na forma sódica
ZSM-5	Zeólita ZSM-5 (estrutura MFI)
MCM-41	Tipo de sílica mesoporosa amorfo contendo arranjo de poros hexagonal.
USY	Zeólita Y ultraestabilizada
Y	Zeólita sintética com estrutura similar ao mineral faujasita (estrutura FAU)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e procedência dos reagentes empregados nos experimentos.....	57
Tabela 2 - Código e descrição das amostras sintetizadas no trabalho.	62
Tabela 3 - Resultados de cristalinidade relativa obtidos a partir das análises de DRX.....	75
Tabela 4 - Composição química das amostras na forma de óxidos	76
Tabela 5 - Valores de perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG das amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT.....	78
Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras de MCM-22 com o molde mesoporoso obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio	82
Tabela 7 - Acidez das amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e MCM-22 padrão estimada por TPD-NH ₃	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação 3D das unidades básicas de formação das zeólitas.....	19
Figura 2 - Unidade estrutural básica das zeólitas a) tetraedros de SiO_4 b) tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{-1}$ c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura...	20
Figura 3 - Subunidades Secundárias de Construção 3D.....	21
Figura 4 - Esquema de Sistema Eletrocínético para Transporte de Íons Contaminantes.....	25
Figura 5 - Diferentes Tipos de Seletividade	27
Figura 6 - Esquema da síntese de zeólitas via método hidroterma	29
Figura 7 - Esquema de cristalização de zeólitas na presença de agentes direcionadores de estruturas (SDA)	30
Figura 8 - Esquema do precursor lamelar típico dos materiais da família MWW....	31
Figura 9 - Representação esquemática da formação da estrutura tridimensional da zeólita MCM-22 a partir da calcinação do precursor lamelar	32
Figura 10 - Esquema Tridimensional do Sistema de Poros da Zeólita MCM-22.....	33
Figura 11 - Diferentes rotas para síntese de zeólitas mesoporosas pelos métodos pós-síntese e direto	36
Figura 12 - Representação do processo de dessilicação em meio alcalino da zeólita ZSM-5 e o mecanismo de formação dos poros em função da razão Si/Al da estrutura	37
Figura 13 - Representação Esquemática do Processo de Desaluminação na Estrutura Cristalina das Zeólitas.....	40
Figura 14 - Representação esquemática da recristalização conduzindo a diferentes tipos de estruturas	42
Figura 15 - Mecanismo de reorganização cristalina de zeólitas por surfactantes... 43	
Figura 16 - Esquema da cristalização de zeólitas com nanotubos de carbono encapsulados na estrutura gerando mesoporos após a remoção.....	49
Figura 17 - Esquema da síntese de zeólitas mesoporosas a partir de polímeros catiônicos.....	52
Figura 18 - Síntese de zeólita mesoporosa pelo método direto usando PVB.....	54

Figura 19 - Procedimento de preparação de mistura reacional para síntese da zeólita MCM-22.	58
Figura 20 - Difratoograma de raios X da MCM-22 padrão e das amostras sintetizadas com adição dos polímeros LUVIQUAT (C1), DADMAC (C2) e PDADMAC (C3).....	69
Figura 21 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição de polímeros e cristalizadas em condições estáticas a 170°C por 92, 140 e 164 h, com: (A) LUVIQUAT, (B) DADMAC e (C) PDADMAC	70
Figura 22 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição tardia dos polímeros: (A) LUVIQUAT, (B) DADMAC e (C) PDADMAC	72
Figura 23 - Padrões de DRX de amostras sintetizadas com o envelhecimento do gel e adição do polímero: (A) LUVIQUAT, (B) DADMAC (B) e (C) PDADMAC.....	73
Figura 24 - Difratoogramas da MCM-22 padrão e de amostras sintetizadas com variação da concentração de LUVIQUAT.....	74
Figura 25 - Curvas TG/DTG das amostras; (a) M2-MCM22 (b) M4-MCM22 (c) MCM-22.....	77
Figura 26 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras sintetizadas com (M2-MCM22, M4-MCM22) e sem adição (MCM-22) do polímero LUVIQUAT.....	79
Figura 27 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e MCM-22	81
Figure 28 - Curvas de TPD-NH ₃ para as amostras M2-MC22, M4-MCM22 e MCM-22 padrão	84
Figura 29 - Micrografias das zeólitas calcinadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (A) M2-MCM22, (B) M4-MCM22, (C) MCM-22 padrão.....	85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Zeólitas: Definição e Estrutura	21
3.2 Evolução das sínteses de zeólitas	24
3.3 Propriedades das Zeólitas.....	25
3.3.1 Troca Catiônica.....	25
3.3.2 Propriedades Catalíticas	28
3.4 Processo de Síntese	30
3.4.1 Processo de Síntese Hidrotérmica.....	30
3.5 Família de zeólitas com estrutura MWW	33
3.5.1 Zeólita MCM-22.....	34
3.6 Materiais Mesoporosos	36
3.7 Zeólitas contendo mesoporos	37
3.7.1 Métodos Pós-Síntese.....	37
3.7.1.1 Dessilicação	38
3.7.1.2 Desaluminação	42
3.7.1.3 Dessilicação e Recristalização.....	43
3.7.1.4 Rearranjo de cristais com surfactante.....	45
3.7.2 Método direto.	46
3.7.2.1 Síntese de zeólitas mesoporosas por agregação de nanopartículas	46
3.7.3.2 Síntese de Zeólitas Mesoporosas por Meio de Sólidos Pré-Formados.....	48
3.7.3.3 Síntese de Zeólitas Mesoporosas Utilizando Direcionadores Rígidos.	49
3.7.3.4 Síntese de zeólitas mesoporosas utilizando direcionadores flexíveis.	52
4 MATERIAIS E METODOS	59
4.1 Reagentes utilizados	59
4.2 Síntese dos Materiais.....	60
4.2.1 Síntese da MCM-22 padrão	60

4.2.2 Síntese de MCM-22 com adição de polímeros	61
4.2.3 Sínteses com cristalização estática (sem agitação).....	62
4.2.4 Síntese com a adição tardia do polímero.....	62
4.2.5 Síntese com envelhecimento do gel	63
4.2.6 Síntese otimizada com variações no teor LUVIQUAT	63
4.3 Nomenclatura das amostras.....	63
4.4 Calcinação das amostras	65
4.5 Obtenção da zeólita na forma ácida.....	66
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
4.6.1 Difratomia de Raios X	66
4.6.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva.....	67
4.6.3 Adsorção Dessorção de Nitrogênio.....	67
4.6.4 Análises termogravimétricas	67
4.6.5 Dessorção de amônia à temperatura programada	68
4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
5.1 Difratomia de raios X.....	70
5.1.1 Síntese da MCM-22 padrão e com adição de polímeros	70
5.1.2 Síntese com cristalização estática	71
5.1.3 Síntese com adição tardia dos polímeros	73
5.1.4 Síntese com envelhecimento do gel	74
5.1.5 Síntese com variações no teor do polímero LUVIQUAT	76
5.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva	77
5.3 Análises Termogravimétricas	78
5.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio.....	80
5.5 Dessorção de amônia à temperatura programada	85
5.6 Microscopia eletrônica de varredura	87
7 CONCLUSÕES	90
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	94

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados que possuem propriedades peculiares responsáveis por ampliar os estudos em torno destes materiais. Dentre estas propriedades destacam-se sua capacidade de trocar íons, atividade catalítica e capacidade de adsorção. Muito embora as zeólitas sejam originalmente materiais naturais, foi exatamente a possibilidade de síntese das zeólitas, sobretudo, em escala industrial, conjuntamente a estas propriedades anteriormente citadas, que as colocou terminantemente na vitrine, de modo que atualmente as zeólitas são reconhecidas como um dos principais adsorventes e catalisadores da indústria química e petroquímica (CANDY; COX, 2003).

A disposição dos elementos; silício e alumínio sob forma de tetraedros, nos oferece a possibilidade de uma organização primária para obtenção da estrutura zeolítica. Esta é caracterizada pela presença de canais e cavidades interconectados, de dimensões moleculares, nos quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros sais e adsorvatos. Assim, é importante sublinhar que a atividade catalítica, adsorção seletiva e acessibilidade aos sítios ácidos são propriedades condicionadas pelas cavidades e distribuição porosa das zeólitas, estas características estão relacionadas ao tipo de estrutura cristalina do material (MEDEIROS, 2015).

Com esta perspectiva esta tipologia zeolítica da MCM-22 pode ser descrita como uma estrutura que apresenta um sistema de poros e canais com arranjo singular. A MCM-22 é considerada pela *Internacional Zeolite Association* (IZA-SC) como um material com estrutura MWW, e apresenta-se sob forma estrutural subdividida em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por poros de abertura com 10 membros TO_4 ($T = Si$ ou Al) e cavidades maiores formadas por 12 membros TO_4 (LAWTON *et al.*, 1998). Devido a MWW possuir esta estrutura complexa, com presença de cavidades em diferentes dimensões, a zeólita MCM-22 combina propriedades de zeólitas com poros médios e poros grandes (UNVERRICHT *et al.*, 1994) o que permite seu emprego como catalisador em diferentes reações. Outra característica relevante desta organização de suas cavidades consiste na independência mútua dessas estruturas, ou seja, os canais cavidades não se interconectam, assim sendo, uma molécula de reagente difundindo-se nos canais de 10 membros não passará para as cavidades de 12 membros, de modo que uma determinada reação catalítica será

produto da combinação da seletividade individual de cada um dos sistemas de canais. Contudo, mesmo com todas as potencialidades proporcionadas pelo peculiar sistema de poros e canais que formam as zeólitas MCM-22, esta topologia, não difere das demais zeólitas, em relação a limitações quanto a difusão de moléculas volumosas, fator este que certamente lhe impõe restrições à permeabilidade de produtos e moléculas com dimensões na faixa de macro e mesoporos, implicando diretamente em sua viabilidade comercial em certos processos (CORMA, 1998).

Na intenção de minimizar os problemas relacionados a seletividade microporosa, tão particular às zeólitas, esforços têm sido focalizados para o desenvolvimento de novos materiais zeolíticos, com poros em dimensões na faixa mesoporosa, permitindo uma maior dinâmica de permeabilidade a exemplo da maior acessibilidade de reagentes e produtos a sítios ácidos. Assim, diferentes zeólitas, incluindo a MCM-22 são reportadas como objeto de estudos para obtenção de um produto melhorado pela presença da mesofase (GRECCO; RANGEL, 2013). Neste contexto ressalta-se ainda as diferentes rotas sintéticas, as quais protagonizam um verdadeiro acervo literário, o qual sinaliza a importância destes estudos para a comunidade científica.

Atualmente são descrito duas rotas principais para a síntese de zeólitas contendo mesoporos: i) os tratamento pós-síntese, que consiste na modificação de zeólitas já cristalizadas, geralmente com soluções alcalinas ou ácidas que dissolvem parte da estrutura produzindo porosidade secundária, principalmente na faixa de mesoporos; ii) os métodos diretos, que consiste na modificação da mistura reacional usada para sínteses das zeólitas, normalmente, pela adição de moléculas volumosas (como polímeros) que são incorporadas pelos cristais das zeólitas na etapa seguinte de cristalização e sua remoção por calcinação gera a porosidade secundária, principalmente na faixa de mesoporos (XIAO *et al.*, 2006) (GARCIA-MARTINEZ; LI, 2015). É possível que o composto adicionado seja um material rígido como nanopartículas de diversos sólidos, mas essas materias precisam possuir propriedades que permitam a sua remoção posterior para formar os poros adicionais no cristal da zeólita (SCHIMDT *et al.*, 2001).

Desde o trabalho pioneiro de Xiao e colaboradores (2006), outros estudos foram realizados sobre a adição de alguns polímeros solúveis em zeólitas com diferentes topologias, mas não há relatos sobre a síntese da zeólita MCM-22 com adição de polímeros como agente gerador de porosidade secundária. Com base nessa lacuna na literatura, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar zeólitas MCM-22 com adição

de polímeros catiônicos através do método hidrotérmico usando o hexametilenoimina como agente direcionador para a formação da zeólita com estrutura MWW. A escolha dos polímeros baseou-se em diversas propriedades relevantes, tais como: i) estabilidade térmica do polímero de modo que este não sofra degradação nas temperaturas usadas no processo de cristaliação da zeólita; ii) suas moléculas possuírem carga positiva para permitir uma maior interação com os oligômeros de silicatos que apresentam cargas negativas em soluções alcalinas; iii) apresentar uma boa dispersão ou solubilidade em meios aquosos; iv) ser formado por moléculas de baixa toxicidade e v) baixo custo. Com base nessas premissas foram selecionados os polímeros catiônicos: LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para a obtenção de zeólitas MCM-22 contendo porosidade secundária na faixa de mesoporos através da síntese com adição de polímeros catiônicos LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita MCM-22 padrão (sem adição de polímeros) pelo método hidrotérmico usando o hexametilenoimina como agente direcionador de estrutura;
- Desenvolver metodologias para a síntese da zeólitas MCM-22 a partir de misturas reacionais contendo os polímeros catiônicos LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC;
- Determinar a influência dos parâmetros de síntese: temperatura, tempo de cristalização, agitação e envelhecimento do gel sobre a formação da zeólita MCM-22 com adição de polímeros;
- Caracterizar os materiais obtidos pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a identificar como a presença dos polímeros na estrutura modifica as propriedades da zeólita MCM-22 sintetizada;
- Determinar o efeito da quantidade de polímero adicionado sobre as propriedades física e químicas das amostras da zeólita MCM-22 sintetizadas;

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

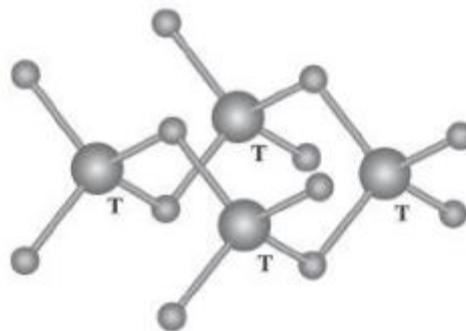
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Zeólitas: Definição e Estrutura

Classicamente o termo zeólita compreende exclusivamente aluminossilicatos cristalinos hidratados acomodados em uma estrutura aberta (BRECK, 1974); (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Compendiando, descreve-se zeólitas como sendo materiais de estrutura cristalina bem definida a qual é constituída por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 interligados por átomos de oxigênio. Estudos mais recentes descrevem zeólitas como sendo complexos polímeros inorgânicos cristalinos, de origem natural ou sintética, constituídos por tetraedros interconectados sob uma estrutura tridimensional (WRIGHT & LOZINSKA, 2011).

Na Figura 1 é possível observar as unidades básicas de formação zeólitas (tetraedro TO_4) interconectadas tridimensionalmente de modo a formar sua rede cristalina. Embora, inicialmente, tenha admitido-se que nas unidades de construção básica das zeólitas (TO_4) há uma predominância de alumínio ou silício com átomo central “T” do tetraedro, estudos posteriores comprovaram a participação de outros elementos para além destes citados, dentro os quais lista-se germânio, titânio, gálio e boro, e outros elementos tri ou tetravalente (BEKKUM; KOUWENHOVEN, 1988).

Figura 1- Representação 3D das unidades básicas de formação das zeólitas



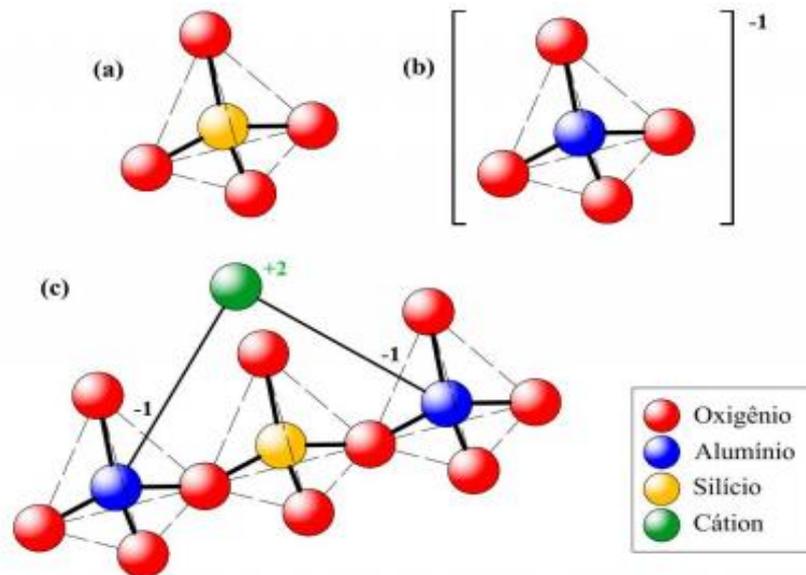
Fonte: BRAGA; MORGON, 2007.

Os átomos representados por “T” são cercados por quatro átomos de oxigênio dispostos em cada um dos vértices da estrutura tetraédrica, como é possível observar na Figura 1. Quando as zeólitas são reportadas na forma de óxidos TO_4 , é necessário especificar a disposição espacial das ligações de forma bem definidas geometricamente

(BRAGA; MORGAN, 2007), e, é exatamente a possibilidade de reorganização geométrica que dará origem a diferentes estruturas zeolíticas.

A respeito desta organização geométrica das ligações, as zeólitas apresentam uma propriedade muito importante, que surge dos tetraedros formados a partir do alumínio (AlO_4). Nesse tetraedro ocorre um desbalanceamento de carga elétrica, visto que o Al é trivalente ($3+$) e cada um dos quatros oxigênios compartilham uma carga negativa, portanto, originando uma carga global de -1 , que necessita de neutralização por uma carga positiva, conforme mostrado na Figura 2 (MORTIER; SCHOONHEEYDT, 1985). Essa compensação é feita geralmente por cátions alcalinos, os quais podem ser substituídos por meio de troca iônica com outros cátions (DA *et al.*, 1999), de modo que quanto maior o número de alumínio, maior será a capacidade de promover troca iônica da zeólita (BRAGA; MORGAN, 2007).

Figura 2 - Unidade Estrutural Básica das zeólitas.



Fonte: MORTIER; SCHOONHEEYDT, 1985.

a) Tetraedros de SiO_4

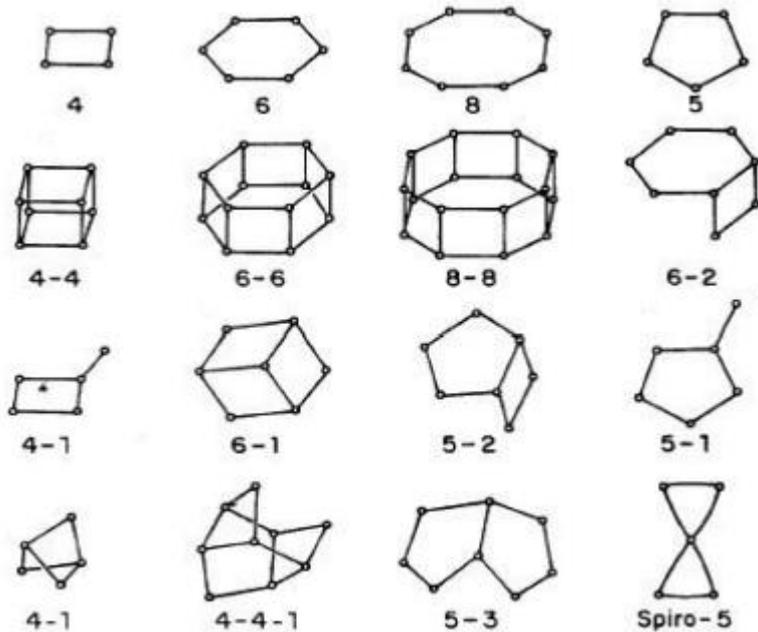
b) Tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{-1}$

c) Tetraedros de Al e Si Alternados em Cadeia, com um Cátion Bivalente para Balancear as Cargas do Al na estrutura.

A estrutura básica primária tetraédrica direciona a construção de estruturas complexas, com redes tridimensionais diversificadas. Sintetizando, a união das unidades básicas de construção, isto é, a combinação dos tetraedros interconectados por átomos

de oxigênio da origem unidade secundária de construção (MEIER; OLSON, 1992), conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Subunidades Secundárias de Construção 3D.



Fonte: MEIER; OLSON, 1992.

Na maioria das zeólitas uma unidade secundária com menos que 16 vértices é o suficiente para representar uma rede cristalina, porém em alguns casos acontece a combinação de mais de uma unidade secundária (BRAGA; MORGAN, 2007). Esta combinação espacial permite a construção de estruturas mais complexas envolvendo unidades finitas. Além disso, o estudo destas unidades secundárias de construção é de grande importância uma vez que são candidatas pertinentes a agir como precursoras no processo de síntese de zeólitas (SMITH, 1988). As diferentes combinações geométricas das unidades de construção secundária irão, posteriormente, formar poliedros encadeados de modo particular, originando então, diferentes estruturas cristalinas, que caracterizam os diversos tipos de zeólitas.

Há cerca de quarenta espécies de zeólitas naturais já identificadas, contudo o maior foco está sob a síntese dos materiais, devido sua maior uniformidade estrutural e química. Assim, são reportados mais de 200 zeólitas sintetizadas em laboratórios (IZUMI *et al.*, 1992; WENNENBERG *et al.*, 1998). A uniformidade de composição química e a pureza cristalina fazem das zeólitas sintéticas importantes catalisadores em muitos

processos industriais. Enquanto que as zeólitas naturais são mais utilizadas em sistemas de tratamento de efluentes (AGUIAR *et al.*, 2002).

3.2 Evolução das sínteses de zeólitas

As sínteses de zeólitas vêm sendo desenvolvidas há algumas décadas (PLOTIGUER; RIBEIRO, 2009), ressaltando que o domínio desta metodologia permitiu avanços significativos, possibilitando muitas aplicações destes materiais, e assim, sua ampla utilização industrial. As diversas estruturas de zeólitas obtidas atualmente são uma consequência direta de variações nos parâmetros de sínteses e na composição das misturas reacionais, por exemplo as proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, bem como de condições experimentais; temperatura, agitação, tempo de síntese, pressão entre outros (ROBSON, 2001).

As primeiras zeólitas sintetizadas em laboratório foram obtidas em 1862, pelo cientista francês Henri Sainte-Claire Deville, o qual sintetizou a zeólita Levinita (estrutura LEV), nomeada em homenagem ao mineralogista francês Armand Levy. O feito não teve seu devido reconhecimento na época devido à dificuldade de caracterização do material e alguns anos depois foi confirmada a obtenção da estrutura zeolítica relatada no estudo (VIEIRA *et al.*, 2014).

Em 1940, o pesquisador R. M. Barrer concentrou seus estudos sob a obtenção de zeólitas sintéticas. Esses esforços produziram os primeiros resultados em 1948, com obtenção da zeólita sintética designada pela IZA pelo código KFI. A metodologia usada por Barrer baseou-se na transformação de minerais submetidos à ação de soluções salinas de alta concentração sob altas temperaturas (entre 170° e 270°) (GRECCO *et al.*, 2013). Posteriormente ao trabalho de Barrer, o cientista Robert M. Milton iniciou seus trabalhos na mesma vertente, os quais culminaram na síntese de três tipos diferentes de zeólitas, denominadas como: A (LTA), X (FAU) e P (GIS) por meio do processo de cristalização hidrotérmica. O grande diferencial deste estudo foi o emprego de reagentes precursores mais reativos, condições de temperatura de aproximadamente 100°C e meio alcalino (pH superior a 12) (LUQMAN, 2012). Deste ponto em diante seguiu-se uma sequência de avanços nessa metodologia e por volta de 1953, Milton e seus colaboradores já haviam chegado à marca de 20 estruturas zeolíticas distintas (VIEIRA *et al.*, 2014).

Em 1961 foram realizados estudos com o uso de compostos orgânicos como direcionadores no processo de síntese. Assim, a adição de bases orgânicas, a exemplo dos cátions quaternários de amônio, na síntese para desempenharem o papel de direcionar a formação de uma determinada estrutura. Estes experimentos resultaram na síntese de zeólitas de alta razão Si/Al e promoveram a obtenção de novas estruturas (ROBSON, 2001). Em 1962 a mobil conseguiu sintetizar a zeólita Y e passou a utiliza-la como um catalizador comercial, fato que certamente trouxe grande visibilidade a estes materiais nesse seguimento industrial (JACOBS *et al.*, 2001). Nesse contexto, a síntese da zeólita ZSM-5 por pesquisadores da Mobil Co., bem como, a constatação de que este novo material era capaz de transformar o metanol em gasolina foi de grande representatividade para indústria de petróleo (YANG *et al.*, 2004) (CALSAVARI *et al.*, 2000), a síntese desta zeólita foi possível devido a utilização de direcionadores orgânicos (GRECCO *et al.*, 2013). A ZSM-5 sintetizada e patenteada pela Mobil Co., apresentava em sua estrutura cristalina, anéis tetraédricos formados por cinco membros TO_4 e por isso, também era chamada de zeólita pentasil (ROLAND; KLEINSCHMIDT, 1993).

A partir destas descobertas pioneiras as pesquisas envolvendo zeólitas tornaram-se cada vez mais crescente, chegando até os dias atuais onde cerca de 230 estrutura de zeólitas foram sintetizadas até então (MARTINS, 2018).

3.3 Propriedades das Zeólitas

É possível observar que há uma relação direta entre a estrutura e as propriedades de uma zeólita (LUZ, 1994). Sob o ponto de vista comercial as propriedades com maior impacto são a capacidade de adsorção, a qual decorre diretamente de sua capacidade de troca catiônica, estrutura cristalina e a eficiência catalítica. Essas propriedades estão relacionadas a natureza porosa e acessibilidade aos sítios ativos que é controlada pela organização geométrica (MINACHEV; ISAKOV, 1973) (LUNA; SCHUNCHARDT, 2001).

3.3.1 Troca Catiônica

A quantidade de cátions trocáveis por um determinado material, conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), dependerá de suas características químicas e estruturais, e, é comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g) (URSINI *et al.*, 2006). Nas zeólitas a troca catiônica ocorre em função da compensação das cargas negativas originadas pela substituição do Si^{+4} por Al^{+3} (PABALAN; BERTETTI, 2001). De

maneira similar Erdem (2004) afirma que o desbalanceamento de cargas, tem sua origem nos tetraedros de SiO_2 e Al_2O_3 pela substituição isomórfica do Si^{+4} por Al^{+3} o qual gera um déficit de carga positiva que por sua vez são compensadas por cátions, sobretudo Na^+ , K^+ , Ca^+ ou Mg^{+2} . Assim sendo, quanto maior a substituição pelo Al^{3+} maior será a quantidade de cargas a compensar para neutralidade, levando ao conseqüente aumento da CTC. Portanto, quanto menor for a relação Si/Al, maior será a capacidade de troca catiônica (ZANZOW *et al.*, 1990).

Além das zeólitas existem outros materiais que apresentam propriedades de troca catiônica, a exemplo das argilas. Nestes materiais a troca acontece no espaço interlamelar (CAVALCANTI *et al.*, 2018). Nas zeólitas a troca de cátions ocorre de modo diferente dos argilominerais, como já explicamos anteriormente, acontece por um cátion estrutural tetravalente. Logo, a capacidade de troca catiônica de uma zeólita chega a ser entre 2 e 4 meq/g., isto corresponde a, aproximadamente, duas vezes a capacidade de troca catiônica da argila bentonita (MUMPTON, 1999); (CAVALCANTI *et al.*, 2018).

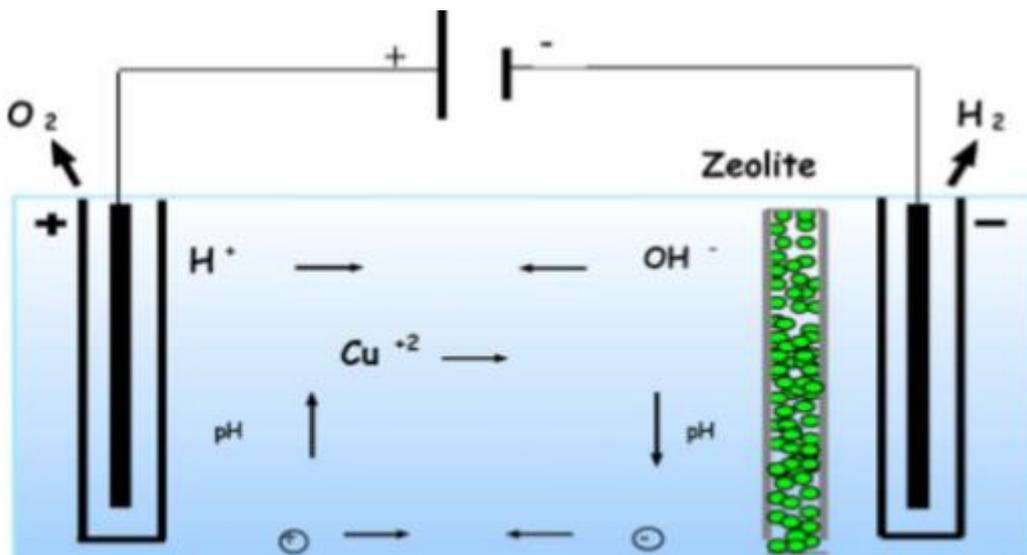
É importante compreender que nas estruturas das zeólitas existem diferentes posições onde cátions trocáveis ficam localizados, as quais diferem na energia de ligação. Esta localização pode interferir tanto na cinética quanto na extensão da troca catiônica, sendo também dependente do volume e tamanho do cátion. Dessa forma, o local a ser ocupado deverá ser compatível ao cátion trocável (DYER, 1988). O processo de troca de íons é estequiométrico podendo ser explorado em sua capacidade total, desde que haja condições experimentais adequadas para a zeólita realizar a troca (BHANDARI *et al.*, 2006). Essas condições experimentais podem ser arranjadas de dois modos: em solução e em sistema eletrocinético.

No sistema em solução aquosa, a mobilidade do íon é mais livre e espontânea e seu potencial de adsorção dependerá da densidade de cargas e da estrutura da zeólita (BARROS *et al.*, 2003). A metodologia de troca catiônica em solução é realizada por meio de agitação mecânica de uma solução aquosa contendo o íon ao qual pretende-se permutar juntamente com a zeólita. Após separação da fase sólida obtêm-se a zeólita com íons trocados. O procedimento pode ser repetido algumas vezes para assegurar que toda a troca foi efetuada (NEGREIROS NETO, 2011).

Por sua vez, no sistema eletrocinético a mobilidade dos íons é induzida por campo elétrico, logo o mecanismo que controla esse procedimento pode influenciar na capacidade de adsorção. Os principais mecanismos que controlam o processo eletrocinético são a eletrosmose, a eletromigração, a eletroforese e a difusão. O

transporte de contaminantes por meio da eletromigração é duas vezes maior que os demais mecanismos citados, logo, a eletromigração é considerado o principal mecanismo de transporte para moléculas iônicas (URSINI *et al.*, 2006). Na Figura 4 é possível observar uma célula eletrocinética, onde está ilustrado todo o sistema de migração dos íons em direção aos eletrodos e a presença da zeólita com a função de aprisionar os íons, que nesse caso, são de Cu^{2+} .

Figura 4 - Esquema de Sistema Eletrocinético para Transporte de Íons Contaminantes.



Fonte: URSINI *et al.*, 2006.

As propriedades relacionadas ao fenômeno da troca catiônica são de interesse na indústria e ao meio ambiente. A propriedade mais importante nessas aplicações é a capacidade de adsorção. Esse parâmetro está diretamente relacionado a sua capacidade de trocar íons, sendo amplamente usada para remoção de poluentes, como alguns metais pesados (REED *et al.*, 1997), compostos de enxofre (BHANDARI *et al.*, 2006) ou mesmo gases, como CO_2 (WALTON *et al.*, 2006). Ainda é possível destacar o uso da propriedade de capacidade de troca catiônica das zeólitas no tratamento de efluentes industriais (DABROWSKI *et al.*, 2004), domésticos (DOULA, 2006), na remoção de substâncias radioativas (DYER, 2000) ou ainda na recuperação de calor e energia solar (TCHERNEV, 2001).

3.3.2 Propriedades Catalíticas

O uso das zeólitas como catalisadores tem sido relatado desde 1960, em substituição a sílica-alumina e a alumina, sendo que a distribuição de tamanhos poros uniforme das zeólitas é um fator importante para o emprego industrial (CSICSERY, 1984).

As zeólitas e as sílicas-aluminas amorfas, de forma geral, apresentam propriedades catalíticas similares, especialmente, nas reações do tipo íon-carbono, porém, com o avanço dos estudos percebeu-se que as zeólitas apresentam atividade catalítica superior a catalisadores amorfos de sílica-alumina. Essa melhor performance resultava de um conjunto de fatores, tais como: maior número de sítios ativos, maior potencial de adsorção devido aos poros mais estreitos das zeólitas, o que aumenta o tempo de permanência das moléculas adsorvidas aumentando a probabilidade de reação, e, maior concentração superficial molecular (MINACHEV; ISAKOV, 1973).

Outros estudos alegam que a eficiência catalítica das zeólitas se deve a características como: i) elevada área superficial; ii) capacidade de adsorção; iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos (tais como sítios ácidos, onde a força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada); iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas utilizadas em matérias-primas industriais e v) distribuição porosa, que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, de produto e de reagente (GIANETTO, 1990).

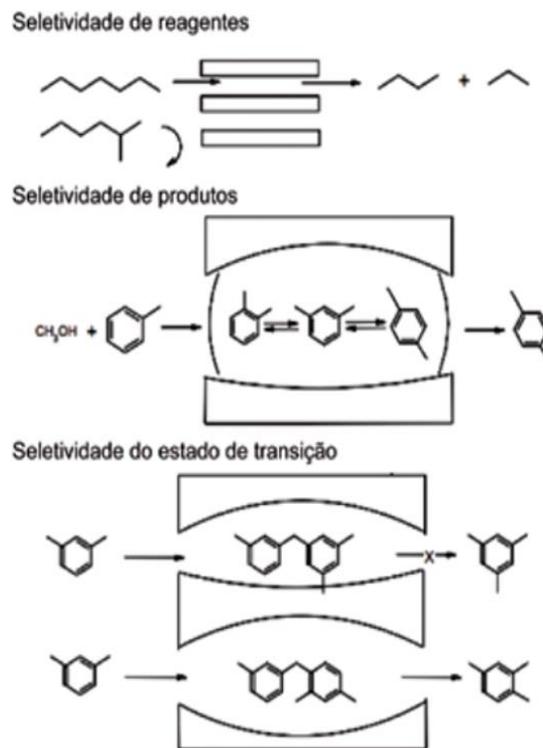
A seletividade de tamanho/forma é uma consideração vital para muitos processos catalíticos industriais. Esta seletividade baseia-se na forma/tamanho das moléculas de reagentes, produtos ou intermediários (ou estado de transição), conforme é mostrado no esquema da Figura 5 (YILMAZ; MULLER, 2009).

Segundo Csicsery (1984) verifica-se diferentes tipos de seletividade de forma, dependendo das limitações do tamanho do poro a entrada da molécula reagente, a saída do produto, ou ainda, a formação de estado de transição. O autor descreve cada uma destas seletividade do seguinte modo: i) A seletividade de reagente ocorre apenas quando parte das moléculas reagente são pequenas suficientemente para difundir-se através dos poros do catalisador; ii) a seletividade do produto ocorre quando alguns dos produtos formados dentro dos poros são muito volumosos para difundirem-se, de modo que estes são convertidos em moléculas menos volumosas, ou ainda, de maneira eventual podem vir a desativar o catalisador por meio do bloqueio dos seus poros; iii) a

seletividade restrita ao estado de transição ocorre quando determinadas reações são evitadas, devido o estado de transição exigir mais espaço do que o disponível nas cavidades.

A seletividade apresentada pelos materiais zeolíticos é preferencialmente a seletividade de tamanho/forma, pois, estruturalmente as zeólitas dispões de uma organização cristalina uniforme, com poros regulares que permite, preferencialmente, a entrada de moléculas menores e excluem maiores, realizando a função de catalisador e peneira molecular (YILMAZ; MULLER, 2009). O acesso por meio do tamanho de poros a locais cataliticamente ativos, certamente expandiria, ainda mais, o êxito das zeólitas no cenário da catálise, contudo, estudos neste sentido ainda não alcançaram todo o potencial industrial (CORMA *et al.*, 1998).

Figura 5 - Diferentes Tipos de Seletividade de Forma em Zeólitas.



Fonte: SILVESTRE *et al.*, 2012.

Atualmente as zeólitas são muito utilizadas para fins catalíticos na indústria de refino de petróleo, petroquímica e outras (GRECCO; RANGEL, 2013), contudo, a distribuição de poros sob escala micro, inerente às zeólitas, mostra-se como fator limitante em algumas aplicações catalíticas. Na intenção de ampliar as aplicações das

zeólitas em processos catalíticos há a necessidade de suprimir as limitações difusionais para moléculas de maiores dimensões. Assim, a geração de mesoporos em zeólitas é, atualmente, aspecto importante da ciência catalítica com materiais zeolíticos. Isto tem sido estudado para diferentes processos industriais, dentre os quais podemos destacar o craqueamento de frações pesadas de petróleo, produção de cumeno, hidroisomerização de alcanos e síntese de produtos químicos finos. Nestes processos, os mesoporos poderiam garantir uma melhor acessibilidade e transporte de reagentes e produtos (DONG *et al.*, 2007).

3.4 Processo de Síntese

As zeólitas sintéticas são muito mais usadas em catálise do que as naturais. A principal vantagem desses materiais sintéticos é a possibilidade de se ajustar as propriedades física e químicas, como: maior estabilidade térmica, distribuição de tamanho de poros mais uniformes, acidez superficial, entre outras (FIGUEIREDO, 2015)

A síntese das zeólitas ocorre quase sempre por meio da cristalização hidrotérmica (DÍAZ *et al.*, 2006). Esse processo é realizado em sistema hidrotermal fechado contendo uma mistura de aluminossilicatos amorfos, submetida a temperaturas entre 100 e 200°C, sob pressão autógena por tempo que variam de algumas horas a alguns dias (GEORGIEV *et al.*, 2009).

Por volta de 1990 outro método de cristalização de zeólitas passou a ser relatado. Esse método de cristalização utiliza radiação micro-ondas para aquecer a mistura reacional, tendo como principal vantagem a redução do tempo de cristalização (ARAFAT *et al.*, 1993) (LI; YANG, 2008).

3.4.1 Processo de Síntese Hidrotérmica

O conceito de síntese hidrotérmica abrange toda a região acima da temperatura ambiente e pressão superior a 1 bar (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

A síntese de zeólitas em condições hidrotérmicas acontece em meio alcalino, contendo materiais precursores, originalmente amorfos, composto por uma fonte de alumínio, outra fonte de silício e um cátion como direcionador de estrutura. A mistura é então colocada em uma autoclave a qual será aquecida em condições de temperatura previamente determinadas. Existem outras variáveis relevantes para a síntese hidrotérmica, tais como o tempo de reação, a composição dos reagentes, o tipo de

direcionador e agitação ou não do meio reacional durante a cristalização. Alguns parâmetros nesse processo são (SZOSTAK, 1989);

- A mistura reacional (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o cátion inorgânico que irá atuar como direcionador estrutural);
- Natureza dos reagentes e possíveis pré-tratamentos realizados;
- Temperatura do processo, visto que a taxa de cristalização é diretamente proporcional a temperatura, enquanto a taxa de nucleação é inversamente proporcional a esta.
- Tempo de reação, onde deve-se prevalecer o tempo mínimo necessário para cristalização do material evitando o aparecimento de outras fases cristalinas.
- Método de síntese, podendo ser contínuo ou descontínuo, tornando-o compatível, ou não, para aplicações comerciais.

A síntese das zeólitas por via hidrotérmica é esquematizada na Figura 6, onde é destacado o processo de transformação, em meio contendo o agente mineralizante, partindo de materiais amorfos e culminando na sua conversão em um material cristalino contendo microporos (CANDY; COX, 2005).

Figura 6 – Esquema da síntese de zeólitas via método hidrotérmal.

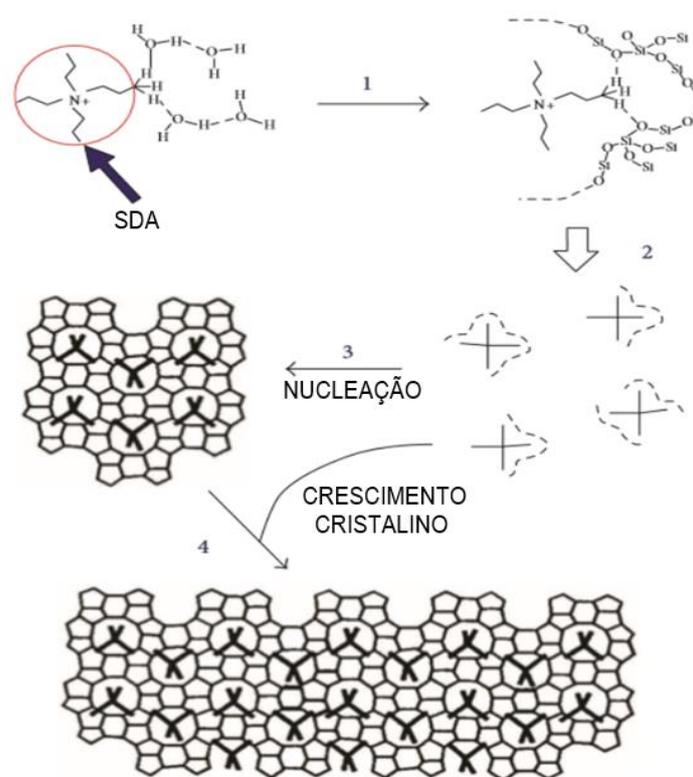


Fonte: Adaptado de CANDY; COX, 2005.

O processo de cristalização em que o gel amorfo é submetido durante a síntese hidrotérmica obedece às seguintes etapas: indução, nucleação e crescimento. Portanto, as extensas alterações morfológicas resultantes da cristalização, são resumidas da seguinte forma: (i) durante o período de indução os núcleos desenvolvem um tamanho crítico e em seguida crescem rapidamente para formar cristais uniformes; (ii) nucleação heterogênea, onde estes núcleos não representam diretamente uma célula unitária, mas, pode consistir de uma unidade básica de construção. (iii) o crescimento dos cristais procede por processo de polimerização e despolimerização (CANDY; COX, 2005).

Na Figura 7 é mostrado de forma esquemática o mecanismo de cristalização de zeólitas com o emprego de direcionadores de estruturas, o qual é subdividido em quatro etapas: (1) formação de ligações de hidrogênio entre o agente direcionador da estrutura e os silicatos presentes na síntese; (2) fase de oligomerização dos silicatos; (3) condensação das espécies de silicato e as moléculas de SDA para gerar os primeiros núcleos cristalinos estáveis e (4) crescimento dos cristais (MURCIA, 2013).

Figura 7 - Esquema de cristalização de zeólitas na presença de agentes direcionadores de estruturas (SDA).



Fonte: Adaptado de MURCIA, 2013.

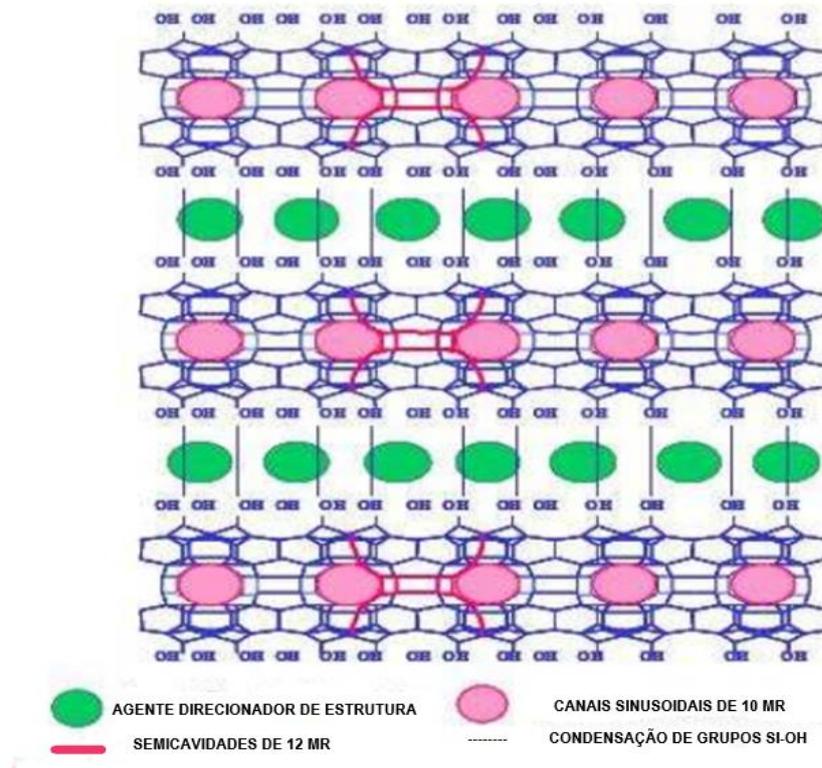
3.5 Família de zeólitas com estrutura MWW

A família MWW é composta por materiais que derivam da estrutura lamelar mostrada de forma esquemática na Figura 8 (PIRES, 2008).

As zeólitas MWW são obtidas a partir destas estruturas lamelares que são formadas por camadas (denominadas de lamelas) que ao se condensarem geram o sistema de canais sinusoidais, constituído por anéis de dez membros. Assim, os grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície de cada lamela, durante a calcinação reagem com grupos de lamelas vizinhas, condensando-se e originando a estrutura tridimensional (LEONOWICZ *et al.*, 1994).

O uso de diferentes técnicas de caracterização, como a difração de raios X, permite identificar a formação de uma estrutura zeolítica lamelar ou tridimensional, ou fases intermediárias (WANG *et al.*, 2011). Dentre os materiais lamelares, com estrutura MWW, podemos destacar: MCM-49, MCM-22, MCM-36, ITQ-2, MCM-50, MCM-56, ITQ-30 e EMM-10 (CORMA *et al.*, 2000) (ROTH; CEJKA, 2011).

Figura 8 - Esquema do precursor lamelar típico dos materiais da família MWW.

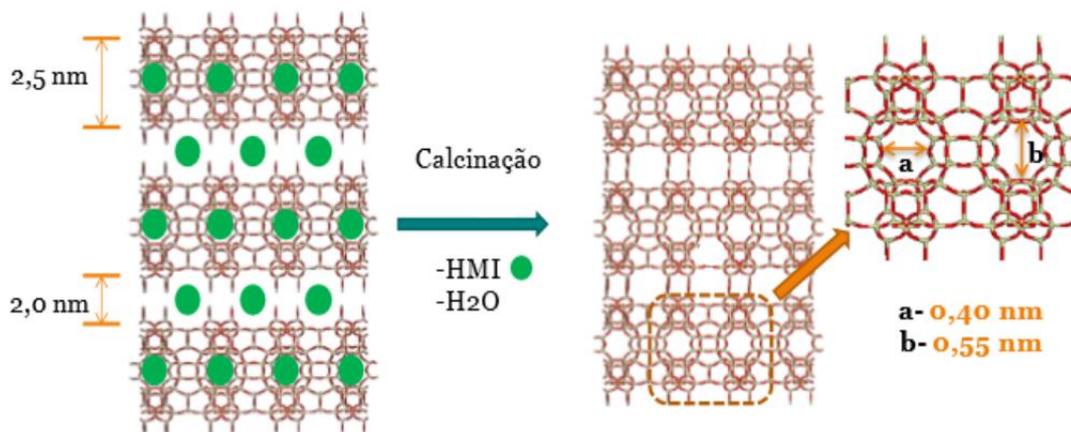


Fonte: PIRES, 2010.

3.5.1 Zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 é um dos membros mais estudados da família de materiais com estrutura MWW. Esta foi sintetizada pela primeira vez em 1990 por pesquisadores da Mobil Oil Corporation (RUBIN; CHU, 1990). O processo de cristalização da MCM-22 ocorre, inicialmente, com a obtenção de um precursor lamelar, denominado MCM-22(P), formado por folhas individuais de espessura de 2,5 nm, as quais são empilhadas na estrutura e intercaladas por moléculas orgânicas do direcionador (DIÁZ *et al.*, 2006). Uma vez submetido à calcinação esse precursor perde as moléculas orgânicas e sofre a desidroxilação entre as camadas, gerando a estrutura tridimensional (KUMAR *et al.*, 2007). Este processo de formação do material tridimensional é mostrado de forma esquemática na Figura 9 (PEGUER *et al.*, 2003).

Figura 9 - Representação esquemática da formação da estrutura tridimensional da zeólita MCM-22 a partir da calcinação do precursor lamelar.

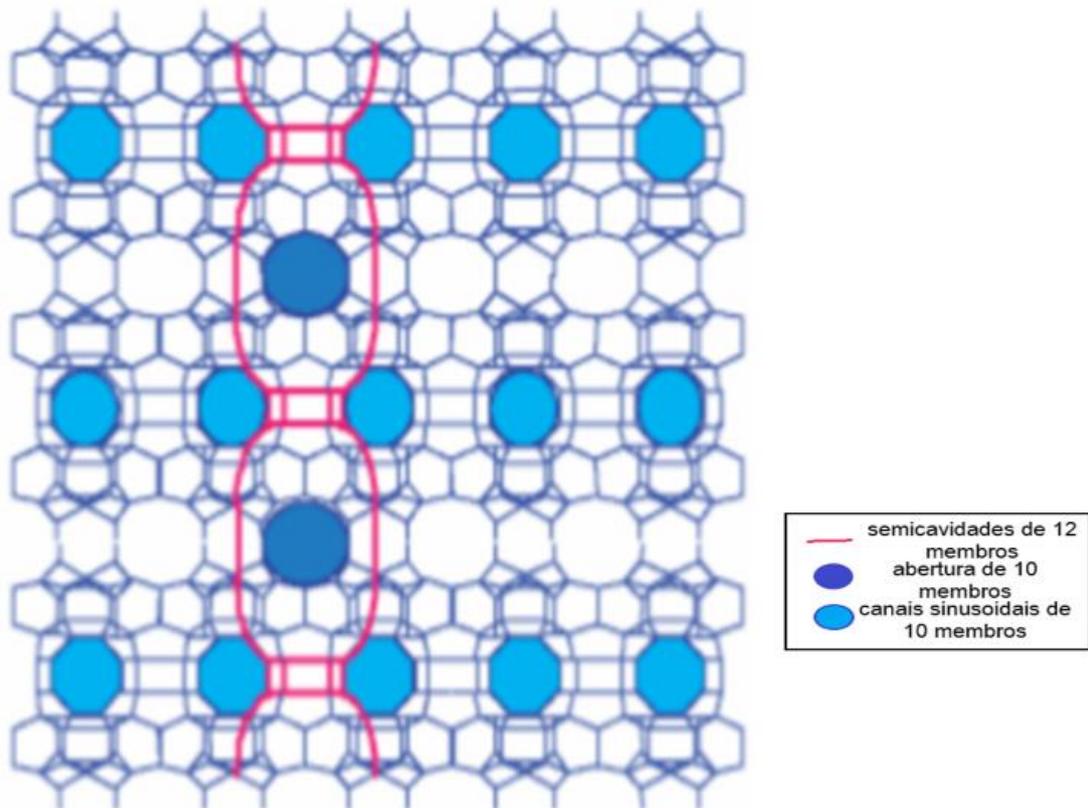


Fonte: PERGUER *et al.*, 2003.

Sua estrutura tridimensional é constituída por dois sistemas de poros independentes que não se interconectam, porém ambos são acessíveis por meio de abertura de 10 membros. Sendo que um destes é formado por canais sinusoidais bidimensionais, presentes no precursor e o outro canal tridimensional é formado pelo empilhamento das camadas lamelares, levando a formação da supercavidades cilíndricas de 12 membros (KUMAR *et al.*, 2007) (JUNG *et al.*, 2007) (CEJKA *et al.*, 2002). Esses canais podem desempenhar papéis importantes nas reações catalíticas (LAWTON *et al.*, 1998). Dentro do sistema de poros há átomos de alumínio tetra-

coordenados que originam sítios ácidos fortes, semelhantes aos sítios ácidos de Brönsted (DU *et al.*, 2000) (JUTTU; LOBO, 2000). A Figura 10 evidencia de forma esquemática a abertura dos dois sistemas de poros e a localização das supercavidades intercalada entre as camadas (XIA *et al.*, 2006).

Figura 10 - Esquema Tridimensional do Sistema de Poros da Zeólita MCM-22.



Fonte: Adptado de GARCIA, 2008.

A presença destes dois diferentes tipos de poros, médios e grandes, atribuirá a MCM-22 características interessantes e incomuns, sobretudo, em seu comportamento catalítico (BERLIER *et al.*, 2005), mais precisamente, esta dupla porosidade promove a MCM-22 um peculiar comportamento na desativação, onde as supercavidades são afetadas diretamente pela deposição do coque, uma vez que as moléculas relativamente pequenas dos produtos podem ficar retidas nesta estrutura (LAFORGE *et al.* 2004), enquanto o sistema de canais sinusoidais aparenta serem menos afetados pela desativação, devido às dimensões de suas interseções serem bem próximas ao tamanho de abertura dos poros, restando assim, poucas moléculas (MELONI *et al.*, 2001). De todo modo, a acidez, isto é, o número a posição e força dos sítios ácidos, bem como o tipo de sítios, se são de Lewis ou Brönsted, podem também interferir no comportamento

catalítico e desativação da MCM-22, contudo a acessibilidade promovida por seu diferente sistema de poros a regiões ativas são características que a tornam uma zeólita cataliticamente ativa para uma variedade de reações (JUTTU; LOBO, 2000).

Assim sendo, a estrutura porosa característica à zeólita MCM-22, em conjunto à presença de sítios ácidos e estabilidade hidrotérmica superior - quando comparada às zeólitas ZSM-5 (WU *et al.*, 1998), são características que oferecem forte relevância a estrutura MCM-22, sobretudo em processos catalíticos. De modo que existe na literatura diferentes relatos sobre as reações catalíticas avaliadas, com êxito, para as estruturas de zeólita MCM-22 (KAMINSKI *et al.*, 2013) (LANDE *et al.*, 2013) (ZHU *et al.*, 2005).

3.6 Materiais Mesoporosos

Em 1992 pesquisadores da Mobil, sintetizaram sílicas amorfas contendo sistema de mesoporos regulares, o processo de síntese ocorria através da formação de um cristal líquido a partir de interação da sílica com um surfactante, num mecanismo conhecido como *Liquid crystal template* (LCT). A partir desse trabalho outras estruturas com mesoporos tem sido preparada usando este mecanismo (SAYARI, 1996) (GRECCO *et al.*, 2013). O entendimento do processo de formação das estruturas mesoporosas é relevante para evolução dessa técnica de síntese. Atualmente há, pelo menos, dois mecanismos diferentes na literatura para a formação de tais materiais (GRECCO *et al.*, 2013). Um destes mecanismos é o já citado LCT, onde se formam agregados de surfactante na solução precursora que geram a mesofase pela incorporação e polimerização dos silicatos na fase aquosa sobre esses agregados (BECK *et al.*, 1992).

Monnier e colaboradores (1993) propuseram um novo modelo para explicar a formação e morfologia das estruturas mesoporosas. Seu estudo identificou três processos, sendo eles: polimerização preferencial de silicato na região da interface, a densidade de carga entre o surfactante e o silicato, e, a interação entre as espécies de silicatos e surfactantes presentes na fase miscelar. Atualmente, sabe-se que a natureza da mesofase pode ser dependente da concentração de surfactante escolhida em seu processo de síntese. A partir desta perspectiva, a proposta de sintetizar zeólitas com tamanhos de poros maiores parecia bastante promissor com esta técnica (ZHAO *et al.*, 1996).

3.7 Zeólitas contendo mesoporos

A presença única de microporos nas zeólitas, em alguns casos, poderá levar a inviabilidade da utilização destes materiais (ZHU, 2013). Diante disto, há necessidade de investigar possíveis formas de alterar a estrutura zeolítica, de modo a produzir poros de diâmetros maiores, por exemplo uma estrutura contendo mesoporos.

Durante os últimos anos, diversas rotas para produção controlada de estruturas zeolíticas contendo mesoporos foram divulgadas na literatura, além disto, uma performance catalítica melhorada destes materiais, comparada as zeólitas microporosas convencionais, foram também demonstradas em diferentes reações catalíticas. Na maioria dos casos, as zeólitas mesoporosas, exibem maior atividade catalítica, mas em alguns a seletividade e o tempo de vida útil destes materiais também são superiores aos das zeólitas convencionais (PÉREZ-RAMIREZ *et al.*, 2007).

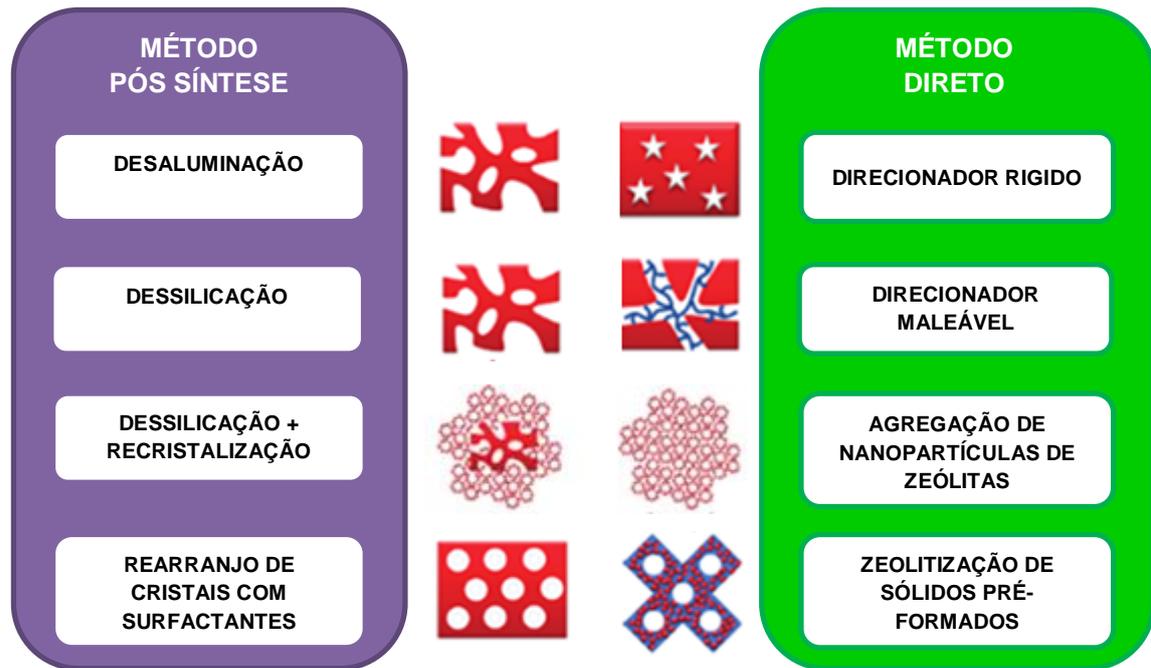
A síntese de zeólitas com mesoporosidade pode ser realizada por diferentes estratégias, as quais podem ser divididas em dois grupos: os métodos pós-síntese, os quais tem por característica modificar as zeólitas após serem sintetizadas, podendo ou não fazer uso de modeladores de estrutura, e os métodos diretos, os quais caracterizam-se pela obtenção do material numa única etapa de síntese, fazendo uso de agentes geradores de mesoporos e surfactantes que são posteriormente removidos para gerar mesoporosidade (ZACOLA, 2016). Cabe ressaltar que nesta técnica é importante que haja uma ótima interação entre o surfactante usado e o direcionador da estrutura, de modo que os mesoporos possam formar-se de maneira adequada. Caso isto não ocorra poderá haver a segregação da fase zeolítica e formação de um material mesoporoso, porém, amorfo (GRAU-ATIENZA *et al.*, 2016). Dessa forma, o método direto é aquele em que o agente direcionador da mesoestrutura é adicionado ao sistema no momento da síntese, enquanto que a rota pós-síntese gera a mesoporosidade na zeólita por meio de um tratamento realizado no material após a sua síntese. Existem diversos modos para se gerar mesoporosidade em materiais por esses métodos conforme destacado por Garcia-Martinez e colaboradores (2015), os principais são mostrados na Figura 11.

3.7.1 Métodos Pós-Síntese

Dentre os processos pós-sínteses, os tratamentos por ataques químicos com soluções são os mais abordados na literatura, com destaque para a lixiviação em meio alcalino (dessilicação) e a lixiviação em meio ácido (desaluminação), sendo estes os

mais discutidos na literatura e mais utilizados comercialmente (GROEN *et al.*, 2008) (ABELLÓ *et al.*, 2009) (KOOHSARYAN & ANBIA, 2016). Além destas técnicas, podemos citar a dessilicação e recristalização e a utilização de surfactantes para rearranjo da estrutura cristalina, como técnicas utilizadas para obtenção de zeólitas mesoporosas pelos métodos pós-síntese (ESPÍNDOLA, 2017) (GARCIA-MARTINEZ & LI, 2015).

Figura 11- Diferentes rotas para síntese de zeólitas mesoporosas pelos métodos pós-síntese e direto



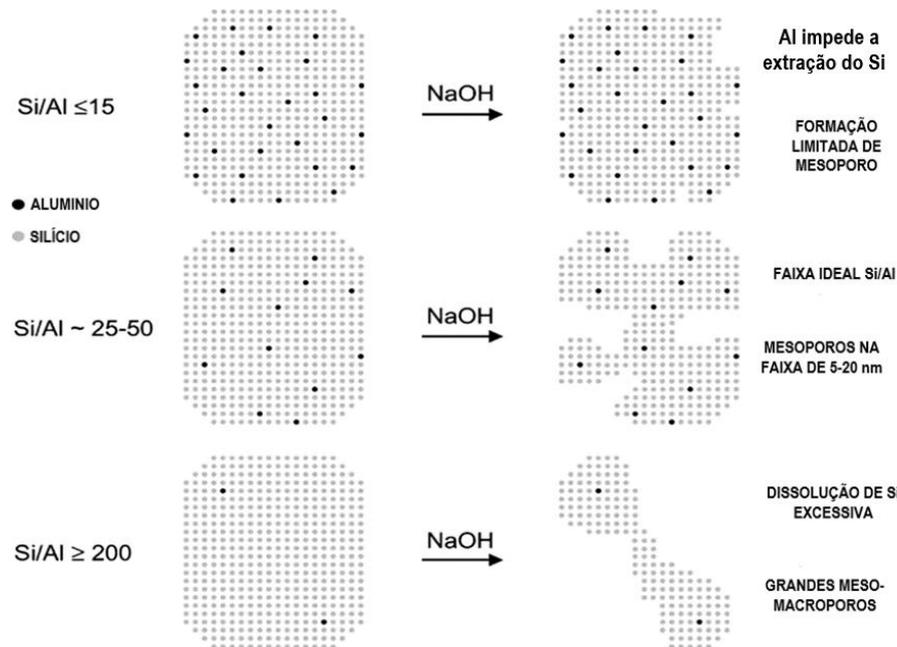
Fonte: Adaptado de GARCIA-MARTINEZ *et al.*, 2015.

3.7.1.1 Dessilicação

Na dessilicação o material zeolítico é tratado com soluções alcalinas, de modo que os átomos de silício são seletivamente extraídos da estrutura cristalina da zeólita (TAO *et al.*, 2006). Esta técnica foi desenvolvida para se produzir zeólitas com sistema de poros combinados, contendo dimensões micro e mesoporosas (GROEN *et al.*, 2007). Estudos posteriores neste campo demonstraram que para o sucesso do processo de síntese de zeólitas com mesoporos por dessilicação em meio alcalino, algumas variáveis como condições de temperatura, tempo de reação, concentração da solução alcalina e razão Si/Al devem ser ajustadas precisamente (WEI; SMIRNIOTIS, 2006). Uma vez que se estes parâmetros não foram configurados corretamente, entre si e com o meio reacional, poderá haver destruição significativa da estrutura microporosa da zeólita (SANTOS *et al.*, 2016) (WEI & SMIRNIOTIS, 2006). Neste sentido, Groen e

colaboradores demonstraram que para a formação ideal de uma zeólitas MFI mesoporosa, há uma faixa ideal da relação de Si/Al onde mesoporos na faixa de 5 a 20 nm podem ser gerados (Figura 12).

Figura 12- Representação do processo de dessilicação em meio alcalino da zeólita ZSM-5 e o mecanismo de formação dos poros em função da razão Si/Al da estrutura.



Fonte: Adaptado de GROEN *et al.*, 2004.

Atualmente há relatos de diferentes estruturas zeolíticas que formam mesoporosidade estrutural por meio da técnica de dessilicação, com destaque para a MFI, MTW, BEA, MOR, FER. Destas zeólitas, as que apresentam estrutura MFI (zeólitas ZSM-5), são as mais amplamente estudadas nesse processo de tratamento em meio alcalino para obtenção de mesoporos (GROEN *et al.*, 2004) (YOO *et al.*, 2012) (RAHMANI; TAGHIZADEH, 2017).

Yoo e colaboradores (2011) reportaram a síntese de zeólitas ZSM-5 com mesoporos secundários por meio de dessilicação alcalina e recristalização de espécies dissolvidas (silicatos e aluminosilicatos) induzida por surfactantes. O produto final exibiu uma dupla mesoporosidade, com mesoporos de cerca de 3 nm, os quais foram atribuídos a formação de micelas induzidas pelo surfactante envolvendo espécie dissolvidas, e mesoporos com escala de cerca de 10-30 nm, resultante do processo de dessilicação em meio alcalino. Os autores relataram que a cristalinidade das amostras mesoporosas de área superficial mais elevada foi preservada. Apresentando valores de 83%, baseado

no volume de microporos e de 77%, com base na intensidade dos picos de difração de raios X, quando comparado ao material original. Tal efeito foi atribuído ao uso de surfactantes.

No trabalho apresentado por Silva (2017) sobre a formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-22, foi adotado o processo de dessilicação com solução de NaOH com concentrações de 0,2, 0,4 e 0,6 mol·L⁻¹ a uma temperatura de 70°C por 1 h. Os resultados de distribuição de tamanho de poros das amostras indicaram o surgimento de poros na faixa entre 2 e 100 nm, comprovando a mesoporosidade adicional resultante do processo de dessilicação, além disso, observou-se uma maior formação de mesoporos para as amostras tratadas com concentração maiores de NaOH. Outro efeito relatado foi o aumento da acidez total das amostras devido a diminuição da razão Si/Al. O autor reportou que a conversão de n-heptano com as amostras dessilicadas foi maior do que a da zeólita precursora, contudo, essas amostras mesoporosas apresentaram maior seletividade para a formação do propeno e isobutano.

Estudos visando a formação de mesoporos em zeólitas beta sintetizada em meios contendo fluoretos via dessilicação foram realizados através do tratamento com solução 0,2 M de NaOH. Os autores sugeriram que a formação de mesoporos na estrutura cristalina da zeólita melhorou substancialmente o transporte molecular, mas impactou negativamente as propriedades microporosas e ácidas das amostras resultantes. Os ensaios de caracterização realizados no trabalho indicaram atividade catalítica na reação de alquilação do benzeno em fase líquida inferior para as amostras dessilicadas em comparação com o material original (GROEN *et al.*, 2007).

Li e colaboradores (2014) realizaram estudos onde uma série de zeólitas do tipo ZSM-5 com mesoporosidade foram sintetizadas via dessilicação com soluções de NaOH de diferentes concentrações (0,1-0,5 M). As amostras de zeólitas dessilicadas apresentaram mesoporos que foram responsáveis pela melhoria na difusão e atividade catalítica na reação de conversão de lignocelulose em hidrocarbonetos. Além disso, as zeólitas dessilicadas produziram mais hidrocarbonetos aromáticos (rendimento de carbono de 26,2 a 30,2%) e menos coque (39,9 a 41,2%). O rendimento mínimo, de 26,2% foi observado para zeólitas dessilicadas em condições mais severas, com a solução 0,5 M de NaOH, sendo este comportamento atribuído à perda considerável da microporosidade da zeólita.

A dessilicação de zeólitas ferrierita comercial da *Zeolyst Co.* para produzir mesoporosidade foi avaliada em um sistema de reatores paralelos preenchido com 10

cm³ de soluções de NaOH com concentrações 0,1 a 1,0 M, em temperaturas de 333-363 K e tempo de 0,5 a 9 h. Nesses experimentos ao se atingir a temperatura desejada a zeólita na forma de pó foi adicionada em cada reator e agitada mecanicamente a 500 rpm. O ataque por NaOH induziu desagregação, esfoliação, fratura e, finalmente, perfuração dos cristais de ferrierita que resultou em mesoporosidade inter e intracristalina. Os benefícios da mesoporosidade induzida foram demonstrados cataliticamente devido ao maior acesso das moléculas de polímeros PEBD aos sítios ativos em virtude do aumento da porosidade e da área superficial externa (BONILLA *et al.*, 2009).

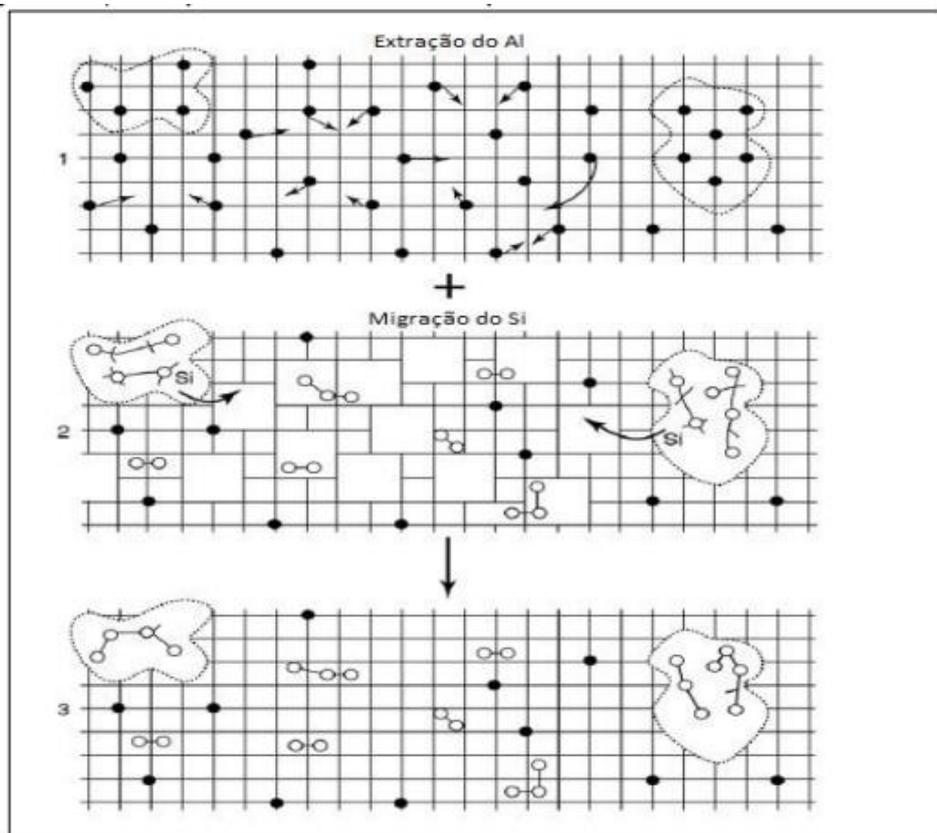
Sadowska e colaboradores (2013) realizou a dessilicação de zeólitas ZSM-5 por meio do tratamento com diferentes concentrações de soluções de NaOH (0,1; 0,2; 0,5 e 1 M) e, também com misturas de NaOH/TBAOH (hidróxido de tetrabutílamônio) com diferentes concentrações e proporções entre as duas bases. As misturas NaOH/TBAOH tinham concentrações globais de 0,1; 0,2 e 0,5 M. Para a mistura 0,1 M, a razão $R = \text{TBAOH}/(\text{NaOH} + \text{TBAOH})$ foi fixada em 0,1 e 0,4. No caso das soluções de 0,2 M as razões R foram 0,1; 0,4 e 0,7 e para a concentração 0,5 M, o R foi 0,1. Os experimentos indicaram que os tratamentos com NaOH produziram mesoporos de tamanhos mais amplos, com diâmetros próximos a 20 nm. Enquanto que a dessilicação com as misturas NaOH/TBAOH produziram materiais mesoporosos maior área superficial e com maior volume de poros, porém o diâmetro do mesoporos formados foram inferiores aos obtidos com apenas NaOH.

A dessilicação de zeólitas EU-1 com diferentes concentrações e tempos foi realizada por Ahmed e colaboradores (2015), ao fim de seus estudos o grupo concluiu que a amostra tratada com a menor concentração de NaOH (0,25 M) por 80°C durante o tempo de 60 minutos apresentou aumento de volume de poros mais representativo em comparação com as amostras tratadas em demais concentrações, tempos e temperaturas. Observou-se ainda que tais amostras não apresentaram mudanças significativas em sua acidez. Os testes catalíticos na reação de conversão de dimetil-éter em olefinas comprovaram que a presença de mesoporos aumentou a seletividade para a formação de propeno.

3.7.1.2 Desaluminação

A desaluminação, por sua vez, refere-se a um tratamento químico que promove a remoção seletiva do alumínio da estrutura de zeólita. Contudo, nem todas as estruturas zeolíticas preservam o arranjo estrutural e estabilidade após a remoção de alguns átomos de alumínio (LUTZ, 2014). Inicialmente o tratamento em meio ácido promove o aparecimento de quatro grupos SiOH para cada átomo de alumínio extraído da estrutura, o que gera certa desorganização, o processo de reorganização estrutural, por sua vez, se dá por meio da migração de Si menos estáveis (GIUDICI, 1999). A ocorrência de mesoporos nas estruturas tratadas por desaluminação decorre deste processo de reorganização, uma vez que os vazios deixados pela retirada do Al na estrutura produzem espaços vazios com diâmetros da ordem meso (WEI *et al.*, 2015). Na Figura 13 é possível observar de modo esquemático, o processo de formação de zeólitas mesoporosas em meio ácido. Segundo Koohsaryan e Anbia (2016) a desaluminação é um método eficiente para sintetizar zeólitas com mesoporos e tem sido usado na indústria até os dias atuais.

Figura 13 - Representação Esquemática do Processo de Desaluminação na Estrutura Cristalina das Zeólitas.



Fonte: Adaptado de Espíndola, 2017.

A desaluminação da zeólita USY por meio de tratamento ácido com dois diferentes agentes acidulantes foi investigada sistematicamente por Yan e colaboradores (2003). Nesse estudo a zeólita tipo USY foi preparada a partir da troca iônica entre a zeólita NaY e uma solução aquosa saturada de NH_4NO_3 a 300 K, seguido de tratamento da amostra NH_4Y sob atmosfera de 100% vapor para se obter a zeólita USY. Esta zeólita passou por tratamento de desaluminação com ácido nítrico e ácido oxálico numa proporção de 1 g de zeólita para 20 mL de solução em diferentes condições de concentração ácida e temperatura. Os ensaios de caracterização revelaram que a remoção de diferentes espécies de alumínio pode ser controlada pelo tipo e concentração do ácido, bem como da temperatura empregada. O ácido oxálico obteve maior sucesso na extração do Al da rede cristalina da zeólita, mesmo quando em baixas concentrações, quando comparado ao ácido nítrico. A ressonância magnética nuclear evidenciou ainda um aumento na acidez de Brønsted induzida pelo tratamento de lixiviação ácida nas amostras USY (YAN *et al.*, 2003).

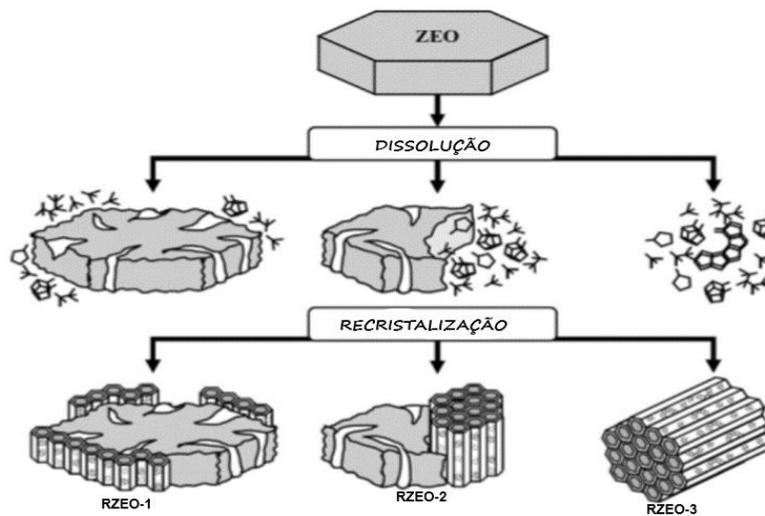
3.7.1.3 Dessilicação e Recristalização

Os processos de despolimerização e recristalização, como o próprio nome já sugere, envolve duas etapas importantes, a primeira ocorre por meio da despolimerização da amostra, que pode ser realizada na presença de diferentes substâncias; e a segunda etapa trata-se da recristalização, isto é, da reorganização da estrutura cristalina da zeólita. Alguns autores referem-se ao processo de despolimerização-recristalização como sendo uma técnica mista, onde a despolimerização é considerada um princípio pós-síntese e a recristalização um método direto (YUE *et al.*, 2015). Porém, como todos os processos envolvidos nos tratamentos de despolimerização-recristalização se dá com a estrutura formada é mais conveniente classifica-la como um método pós-síntese (GARCIA-MARTINEZ; LI, 2015).

O primeiro passo, a dissolução, é a fase que requer maior controle, pois é neste momento em que há destruição parcial do material zeolítico pré-existente e perfuração dos cristais originando os mesoporos. A etapa seguinte envolve a remontagem da espécie em fase uma mesoporosa, que a depender do grau de dissolução, apenas reconstitui parte da zeólita ou gera uma nova fase completamente ocluída dentro zeólita. Deste modo, a variação do grau de dissolução é o parâmetro mais importante a ser ajustado, pois terá influência direta sobre as características estruturais e texturais dos

materiais recristalizados (IVANOVA; KNYAZEVA, 2013). Como é possível observar na Figura 14 a depender do grau da recristalização diferentes tipos de materiais, não apenas micro, como também, mesoporosos podem ser preparados.

Figura 14 – Representação esquemática da recristalização conduzindo a diferentes tipos de estruturas.



Fonte: Adaptado de IVANOVA; KNYAZEVA, 2013.

Determinada pesquisa objetivou gerar mesoporosidade em zeólitas do tipo HY por meio da técnica de despolimerização-recristalização. Deste modo, uma zeólita do tipo HY com baixa relação Si/Al foi inicialmente despolimerizada com glicerina anidra a 200°C durante 3 horas sob forte agitação. A glicerina foi adicionada a zeólita HY a uma temperatura de 80°C. O processo de recristalização se iniciou com a etapa de hidrólise, onde as relações mássicas de zeólitas HY/água de trabalho foi de 1:5, 1:10, e 1:20. Posteriormente seguiu-se com tratamento hidrotermal em uma autoclave sob pressão autógena a 120°C por 15 horas. Os resultados sugeriram que a técnica proporciona determinado controle sob o tamanho dos mesoporos obtidos bem como o aumento de dois diferentes sítios de Brønsted, resultante dos micros e mesoporos da estrutura (ZACOLA, 2011).

Yue e colaboradores (2014) descreveram, em seu trabalho, uma nova estratégia para gerar zeólitas hierárquicas em nanoescala por meio do processo de dessilicação e recristalização de minerais de aluminossilicatos naturais. Sua estratégia envolveu duas etapas, sendo a primeira a dessilicação do caulim, aluminossilicato rico em Al, por meio de um novo sistema de sal inorgânico, e mineral de argila rico em silício, através de

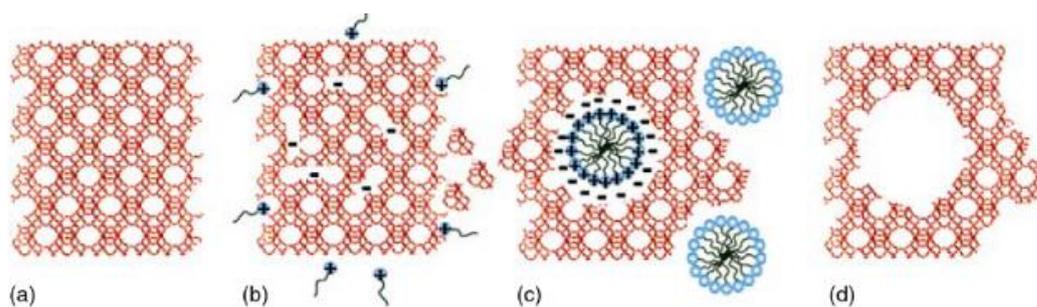
tratamento térmico convencional de construção de blocos em nanoescala, e a segunda etapa envolveu o rearranjo e a reorganização da construção nanoescalar em blocos no sistema de síntese em zeólitas hierárquicas de ZSM-5.

3.7.1.4 Rearranjo de cristais com surfactante

Outro método pós-síntese é o rearranjo cristalino de zeólitas assistido por surfactantes. Método também conhecido como direcionado por surfactantes. O processo de reorganização cristalina com uso de surfactantes assemelha-se a técnica de dessilicação e recristalização. Apesar de que a combinação do uso de surfactantes catiônicos e soluções básicas suaves permite não somente gerar mesoporos em estruturas zeolíticas mas também uma maior versatilidade na formação destes sistemas de poros (PRASOMSRI *et al.*, 2015).

Um simples modelo, baseado no processo de reorganização dos cristais para mesoestruturação pelo mecanismo de rearranjos com surfactantes, é proposto na Figura 15. Onde o mecanismo é retratado por etapas: (a) zeólita antes da mesoestruturação, (b) defeitos gerados por sítios carregados negativamente por CTA^+ , (c) autoagregação de micelas de CTA^+ dentro da estrutura cristalina das zeólitas, e finalmente (d) mesoporos criados dentro do cristal após a remoção do surfactante (GARCIA-MARTINEZ & LI, 2015).

Figura 15 - Mecanismo de reorganização cristalina de zeólitas por surfactantes.



Fonte: GARCIA-MARTINEZ; LI, 2015.

O uso de surfactantes como geradores de porosidade numa zeólita, tem como princípio a formação de zeólita com mesoporos bem organizados, isto é, busca-se neste contexto não apenas tamanhos de poros mais convenientes à aplicação em catálise, mas também, uma distribuição que permita melhor acesso molecular (GARCIA-MARTINEZ; LI, 2015).

Em 1990 o grupo de Yanagisawa relatou a síntese de sílica com poros de dimensões 2-4 nm e área de superfície de $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Neste trabalho foi misturado uma forma de sílica lamelar denominada kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) com uma solução contendo o surfactante cloridrato de alquiltrimetilamônio. Os resultados de DRX apontaram vários picos na região de baixo ângulo, atribuíveis, segundo os autores, a formação de uma rede mesoporosa ordenada, além disto, os resultados de RMN e MET permitiram observar uma forte dependência do tamanho dos poros com o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos do surfactante.

3.7.2 Método direto.

A síntese de zeólitas mesoporosas pelo método direto é realizada por processos hidrotérmicos e através da conversão assistida por vapor. Nessas rotas, além do agente direcionador de estrutura, normalmente presente na síntese de zeólitas microporosas, é necessária a adição de um composto adicional capaz de formar poros na estrutura cristalina com diferentes escalas, podendo ser meso ou mesmo macroporos. O grupo de metodologia de síntese por método direto pode ser sumarizado em: (a) a montagem de nanopartículas de zeólitas, onde é estimulado o crescimento destas nanopartículas de forma agregada e posteriormente estes agregados juntam-se em uma rede mesoporosa (b) processo de zeolitização de sólidos pré-formados, obtendo ao final do processo material micro e mesoporoso e (c) estratégias que fazem uso de agentes responsável por gerar mesoporos com natureza mais ou menos rígida, adicionados ao gel de partida (MOLLER; BEIN, 2013).

3.7.2.1 Síntese de zeólitas mesoporosas por agregação de nanopartículas

O processo de síntese de zeólitas por agregação de nanopartículas apresenta-se como um processo eficiente para criação de mesoporosidade por meio de uma única etapa que permite o controle do volume e do tamanho dos poros gerados (MOLLER *et al.*, 2011). Alguns géis de maior densidade, hidrogéis e soluções contendo precursores apropriados podem ser utilizados para a agregação das nanopartículas de zeólitas, contudo o controle das condições de reação é um fator chave neste tipo de síntese. Pois, a formação das nanozeólitas é possível apenas se a taxa de nucleação for maior que velocidade de crescimento dos cristalitos (VALTCHEV; TOLCHEVA, 2013).

A síntese de uma zeólita Y pelo processo de agregação de nanopartículas foi estudada para se obter estruturas mesoporosas. As amostras foram sintetizadas hidrotérmicamente a partir de um gel com composição molar de $\text{Al}_2\text{O}_3 / 14,4\text{Na}_2\text{O} / 9,8\text{SiO}_2 / 590\text{H}_2\text{O}$, que foi agitado durante 20 horas, após isto foi submetido a cristalização a 75°C em autoclave. O tempo de cristalização de 16 h apresentou melhores resultados nas imagens de MET e MEV, mostrando mesoporos intersticiais nos agregados de nanopartículas (TANG *et al.*, 2017).

Zeólitas beta foram preparadas por transformação direta de nanopartículas de sílica, nesse processo foi usado a conversão assistida por vapor (SAC) a partir de partículas amorfas de sílica porosa em solução com fonte de alumina e um direcionador orgânico. A formação da zeólita beta ocorreu na forma de monocristais uniformes que apresentam tamanho e morfologia característicos da fonte de sílica utilizada. O autor concluiu que o grau de cristalinidade e homogeneidade da fase zeolítica dependem da temperatura e tempo de tratamento por SAC, bem como do teor de alumínio introduzido inicialmente nas partículas de sílica. Os dados de sorção de N_2 evidenciam que as amostras obtidas por conversão de nanopartículas através de SAC apresentaram micro e mesoporos bem organizados, resultando em maior adsorção de nitrogênio, indicando maior área superficial quando comparada a amostras de zeólita beta convencional formadas por partículas coloidais (MAJANO *et al.*, 2005).

Yin e colaboradores (2013) sintetizaram também uma zeólita beta tendo como princípio o método de agregação de nanopartículas, contudo, por uma rota diferente da descrita pelo grupo de Majano (2005), citado anteriormente. Esta síntese foi realizada por meio da organização de nanocristais, onde o gel de síntese partiu da mistura 0,2 g de NaAlO_2 , 0,1 g de NaOH com 25 mL de hidróxido de tetraetilamônio e sílica (3 g). O gel foi agitado por 1,5 horas a temperatura ambiente. Em seguida 1,0 g do polímero dimetildiallylamônio cloreto de acrilamida foi adicionado a mistura e cristalizada a 140°C durante 4 dias. As análises de MEV evidenciaram que as amostras são monocristais de zeólitas empilhadas hierarquicamente. As imagens de MET, por sua vez, evidenciaram estrutura mesoporosa com alta cristalinidade, enquanto que as isotermas de adsorção de N_2 corroboraram estes resultados com a presença de um *loop* de histerese evidenciando a presença da mesoporosidade.

3.7.3.2 Síntese de Zeólitas Mesoporosas por Meio de Sólidos Pré-Formados

A síntese de zeólitas a partir da formação de sólidos pré-formados trata-se, em síntese, da formação de nanopartículas de zeólitas e posterior junção destas nanopartículas para a formação estrutural da zeólita propriamente dita, onde este processo resulta no aparecimento de uma rede mesoporosa (MOLLER; BEIN, 2013).

Ao se diminuir o tamanho das partículas e, portanto, aumentar a superfície de contato das zeólitas resulta em uma maior taxa de difusão e maiores sítios ativos expostos destes materiais, todavia, a preparação de nanocristais de zeólitas é em verdade um processo complexo, quando em comparado com as zeólitas de tamanho micrométrico, tornando-se em alguns casos inviável sob escala industrial (SONG *et al.*, 2006). Talvez por tais inconvenientes relacionados a este processo que seja tão escasso os relatos literários que abordem deste tema.

Na década de 90 Xu e colaboradores desenvolveram uma nova rota para a síntese hidrotérmica de zeólitas ZSM-5. Este novo procedimento baseou-se no processo de cristalização de um gel seco e inicialmente amorfo, tratado com vapor d'água e aminas, de modo que o gel seco entra em contato com a mistura vaporizada dos agentes direcionadores e o vapor d'água. Esta técnica foi considerada relevante não apenas por ser uma rota inédita, mas também, por apresentar algumas variáveis relevantes, como, taxa de cristalização mais acelerada e menor consumo dos agentes direcionadores, além de não haver mais necessidade do tratamento de águas residuais, visto que, o tratamento por vapor contém apenas água, implicando numa significativa economia. Surgiram a partir de então técnicas que usavam materiais pré-existentes para a síntese de zeólitas mesoporosas por meio da rota do gel seco. Desde então este método passou a ser estudado e modificado dando origem a dois procedimentos gerais:

(a) Transporte de fase de vapor, onde a mistura de água e os agentes direcionadores vaporizados são colocados em contato com o gel seco.

(b) Conversão de vapor assistida, onde apenas a água é vaporizada e os agentes direcionadores de estrutura estão incluídos no gel seco (SERRANO *et al.*, 2013).

Uma estrutura mesoporosa de zeólita beta foi obtida por meio de um gel denso utilizando conversão de vapor assistida na intenção de aumentar a taxa de nucleação. Na primeira fase da síntese há formação de nanopartículas de zeólitas beta, na subsequência, estas nanopartículas se organizam em uma rede agregada de nanopartículas dando origem a mesoporos regulares. O material zeolítico resultante de

estrutura mesoporosa apresentou tamanho de poros em cerca de 13 nm, com alta superfície externa entre 630 e 750 m²/g e volume total de poro de até 0,9 mL/g. O material demonstrou um ótimo rendimento de síntese, apresentando uma conversão completa do gel inicial em zeólita beta mesoporosa em algumas horas a 170-180°C (MOLLER *et al.*, 2011).

Outro estudo reportou um método, o qual o autor denominou como sendo simples e inovador, para a síntese de zeólitas com mesoporos hierarquizados através da transformação de um material pré-concebido, neste caso, a sílica diatomácea, por meio do método de transporte de fase de vapor (WANG *et al.*, 2002). Inicialmente a sílica submetida ao tratamento hidrotérmico deu origem a nanopartículas, esta sílica nanoparticulada foi posteriormente utilizada como sementes. Em seguida as partículas de diatomáceas foram semeadas juntamente as sementes nanozeotilizadas de sílica-1 em cápsulas de autoclave, este material foi então submetido ao transporte de fase de vapor e deram origem a uma estrutura automontada com poros em mesoescala, demonstrando que o método VPT é um método capaz de zeotilizar diatomáceas naturais com o devido incentivo das sementes de zeólitas em nano dimensão de partículas. O material obtido demonstrou ser termicamente estável, apresentando ainda, boa estabilidade mecânica e hidrotérmica, características que atendem as necessidades de materiais destinados a aplicações em catálise, adsorção e separação (WANG *et al.*, 2002).

Embora várias estratégias, para síntese de zeólitas com mesoporos, tenham sido propostas com sucesso, a síntese dirigida por moldes direcionadores é atualmente o método mais utilizado devido sua versatilidade (TAO *et al.*, 2006). O uso de agentes geradores de mesoporos é especialmente conveniente, uma vez que permite o melhor controle do tamanho de poros. Podemos citar ao menos dois diferentes grupos de direcionadores utilizados para auxiliar na formação de poros em dimensão meso: direcionadores flexíveis e direcionadores rígidos (CARRILO *et al.*, 2008).

3.7.3.3 Síntese de Zeólitas Mesoporosas Utilizando Direcionadores Rígidos.

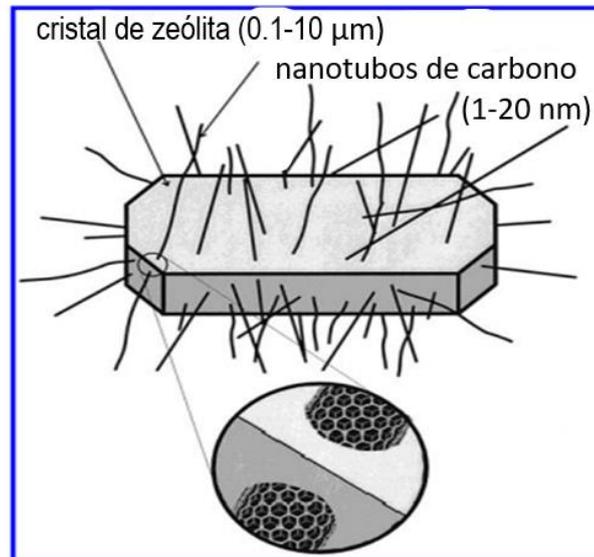
Os direcionadores rígidos são utilizados como uma espécie de suporte para o crescimento dos cristais da zeólita em seu entorno. Os compostos rígidos mais representativos são sólidos com nanopartículas formadas por espécies carbonáceas. Esses agentes são capazes de gerar mesoporos nas zeólitas após sua remoção, que

ocorre de modo geral, via decomposição térmica (XIAO *et al.*, 2006). Dessa forma, esses agentes geradores de mesoporos podem consistir de diferentes materiais, a citar, nanopartículas de óxidos metálicos, materiais de origem vegetal, resinas ou aerogéis (MOLLER; BEIN, 2013).

Num estudo com direcionadores rígidos a zeólita ZSM-12 foi sintetizada utilizando o negro de carbono (*carbono black*) como agente gerador de mesoporos na estrutura. Nessa síntese, o hidróxido de tetraetilamônio foi utilizado como agente direcionador de estrutura, que juntamente com a fonte de sílica e fonte de alumínio e o carbono negro com partículas médias de 12 nm como direcionador rígido. O gel de síntese contendo o negro de carbono foi cristalizado a 160 °C. Os resultados demonstraram que após a queima do negro de carbono surgiu um volume de mesoporos entre 0,15 – 0,19 cm³ nas amostras. Sendo que os materiais sintetizados com as maiores proporções de H₂O/Si e de C/Si apresentaram maior volume de mesoporos (WEI; SMIRNIOTIS, 2006).

Além das nanopartículas de negro de carbono outros compostos de carbono têm sido investigados para a formação de mesoporosidade. Schmidt e sua equipe (2001) propôs o uso de nanotubos de carbono para a formação de zeólitas mesoporosas. O gel de partida foi preparado por adição de 1,0 g de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) em 1,0 g de solução aquosa a 40% em peso de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e 1,0 g tetraetilortosilicato (TEOS). A amostra permaneceu por 3 h em repouso, e depois transferida para uma autoclave e cristalizada a 175°C durante 24 h. Após a cristalização hidrotérmica, isolou-se o composto por filtração, lavado com água e etanol e seco a 110°C. Os nanotubos de carbono foram completamente removidos por meio de calcinação em ar a 600°C durante 20 h. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciam o crescimento de um monocristal zeolítico circundado por nanotubos de carbono, estes são parcialmente encapsulados pelo cristal de zeólita durante seu crescimento de maneira a penetrar na estrutura. Após a remoção dos nanotubos é possível visualizar mesoporos deixados pela retirada deste material. Na Figura 16 é ilustrado o cristal de zeólita contendo os nanotubos de carbono. Esse trabalho indicou que a quantidade de mesoporos nos cristais de zeólita é determinada pela proporção de nanotubos de carbono adicionado ao gel de partida.

Figura 16- Esquema da cristalização de zeólitas com nanotubos de carbono encapsulados na estrutura gerando mesoporosidade após a remoção.



Fonte: Adaptado de Schimdt *et al.*, 2001.

Uma outra abordagem sugere o uso de nanopartículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) como direcionador rígido para a formação de zeólitas com mesoporosidade secundária intracristalina. Numa síntese típica com essa metodologia foi utilizada 1,6 g de nanopartículas de CaCO_3 adicionada a uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio, água e hidróxido de sódio sob agitação até que o carbonato de cálcio estivesse totalmente disperso. Foi adicionada a mistura 4 g de sílica Aerosil-200 de forma lenta. A mistura resultante foi submetida agitação ultrassônica durante 10 min para que as partículas de CaCO_3 estivesse homogeneizada no gel de partida, sendo em seguida submetida a cristalização a 140°C durante 7 dias. Após isto a fase sólida resultante foi tratada com ácido para dissolver as nanopartículas de CaCO_3 formando poros secundários dentro do cristal. O uso combinado de difração de raios X, imagem de MET e MEV e a adsorção/dessorção de N_2 indicaram que o material sintetizado exibe organização porosa em escala meso. Os poros intracristalinos correspondem bem à morfologia do CaCO_3 , confirmando a eficácia de utilização de nanopartículas como um direcionador rígido na criação de poros secundários dentro do cristal de zeólita (ZHU *et al.*, 2007).

O primeiro estudo usando direcionadores rígidos para síntese de zeólitas da família MWW foi relatado apenas em 2010, de modo que é possível considerar tais pesquisas como sendo relativamente recente. No procedimento foram utilizados micropartículas de carbono, com dimensões entre 4-8 μm , as quais foram adicionadas diretamente ao gel de síntese. As amostras permaneceram em autoclaves a 160°C durante 14 dias. De acordo com os autores a estrutura resultante (MCM-22) com distribuição hierárquica de poros foi conseguida a partir de uma combinação de diferentes variáveis no processo, tais como: i) rotação das autoclaves, que garantiu uma dispersão adequada das partículas de carbono, ii) interações entre as partículas de carbono e o direcionador de estrutura; iii) temperatura e iv) tempo de cristalização. O comportamento catalítico das zeólitas mesoporosas foram superiores aos apresentados pela MCM-22 microporosa, alcançando maior taxa de conversão e maior estabilidade (CHU *et al.*, 2010).

Muito embora as zeólitas mesoporosas sintetizadas a partir de determinados direcionadores rígidos, tenham apresentado excelentes propriedades de difusão e atividade catalítica as suas aplicações industriais ainda se mostram limitadas dada a complexidade do processo de síntese. Deste modo, alguns pesquisadores defendem o uso de agentes geradores de mesoporos do tipo flexíveis, sob a prerrogativa de que estes materiais, quando utilizados como precursores de mesoporos, no processo de síntese de zeólitas são fáceis de homogeneizar-se com aluminossilicatos (MENG *et al.*, 2009).

3.7.3.4 Síntese de zeólitas mesoporosas utilizando direcionadores flexíveis.

O uso de direcionadores flexíveis como precursores de mesoporos em estruturas zeolíticas vem sendo muito estudado nos últimos anos, com destaque para utilização de diversos tensoativos e polímeros catiônicos que tem mostrado capacidade no direcionamento da formação de mesoporos (MOLLER *et al.*, 2011).

A escolha do composto a ser usado como um direcionador de mesoporos em estruturas de zeólitas não é algo simples, e alguns fatores devem ser cuidadosamente considerados, tais como: (i) estabilidade das moléculas em meio alcalino, inclusive sob altas temperaturas, de modo a evitar a decomposição durante o processo de síntese; (ii) Interação do direcionador com a sílica, isto porque, é conhecido que a sílica sob condições alcalinas apresenta uma maior força de Coulomb, dessa forma é preferível

que a molécula do direcionador a ser escolhido apresente carga positiva; (iii) a morfologia da molécula deve ser semelhante a de uma fibra quando em solução; e (iv) o composto deve ser de baixo custo, sendo este fator de grande relevância, sobretudo quando se há intenção em produzir as zeólitas mesoporosas em escala industrial (MENG *et al.*, 2009).

Neste sentido os materiais poliméricos, sobretudo os polímeros neutros e catiônicos, são compostos orgânicos capazes de direcionar a formação de mesoporos na estrutura da zeólitas e apresentam muitos dos requisitos necessários para essa aplicação.

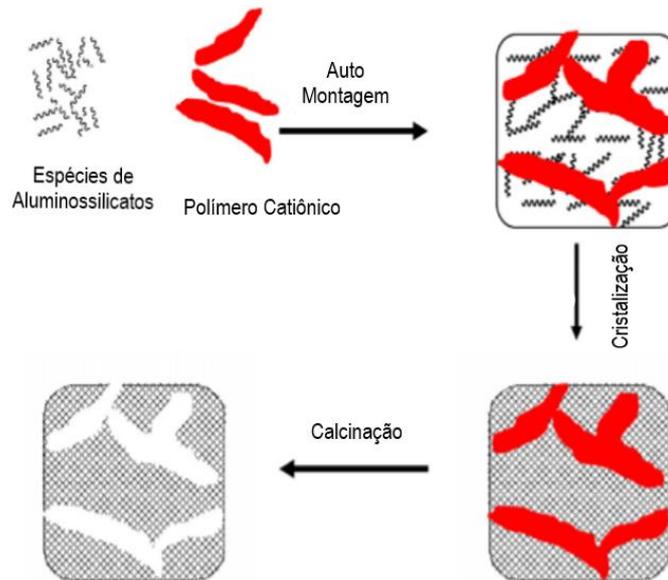
Uso de polímeros como direcionadores de mesoporos.

A síntese de zeólitas mesoporosas a partir da adição de alguns sólidos pré-formados, a exemplo, do aerogel ou mesmo compostos nanoestruturados como os nanotubos de carbono apresentam limitações quanto a sua aplicação em larga escala devido à complexidade de obtenção desses materiais, além disto, os sólidos à base de carbono apresentam hidrofobicidade (MENG *et al.*, 2009).

Devido a importância das zeólitas mesoporosas para a indústria, sobretudo, para a catálise, o uso de polímeros catiônicos para gerar mesoporos em zeólitas apresenta um enorme potencial prático. Alguns desses polímeros apresentam vantagens óbvias devido a características, tais como: boa estabilidade hidrotérmica, forte interação coulumbiana com sílicas de cargas negativas em meio alcalino, baixo custo e tamanho mesoescalar (WANG *et al.*, 2006).

O processo para obtenção de estrutura mesoporosa com a adição de polímeros ocorre na fase de preparação do gel, isto é, o polímero é adicionado aos demais reagentes por meio de mistura física. A cristalização da zeólita segue sua rota normal, já que a mistura reacional contendo o polímero tem propriedades similares a dos géis convencionais usados na formação da estrutura microporosa. Posteriormente, as moléculas de polímeros são removidas da estrutura zeolítica formada por meio de calcinação em temperaturas acima de 500°C, promovendo a formação de porosidade mesoescalar (MENG *et al.*, 2009). Na Figura 17 é possível observar esquematicamente como ocorre este processo dentro da estrutura.

Figura 17- Esquema da síntese de zeólitas mesoporosas a partir de polímeros catiônicos.



Fonte: Adaptado de MENG *et al.*, 2009.

A técnica de utilizar polímeros como direcionadores flexíveis com o objetivo de gerar mesoporosidade em sólidos zeolíticos tem sido avaliada em diferentes estruturas cristalinas. Em 2006 foi relatada, de forma pioneira, a síntese de uma zeólita Hbeta mesoporosa, de modo simples e controlável, a partir do uso do polímero catiônico cloreto de polidialildimetilamônio (PDADMAC). Estes polímeros apresentam cargas positivas, boa estabilidade térmica (até 200°C) e baixo custo. O polímero foi adicionado a mistura reacional de síntese e a cristalização da zeólita foi realizada sob condições hidrotérmicas. O polímero foi totalmente incorporado a estrutura e posteriormente removido por calcinação a 550°C, dando origem assim, aos mesoporos da estrutura zeolítica (XIAO *et al.*, 2006).

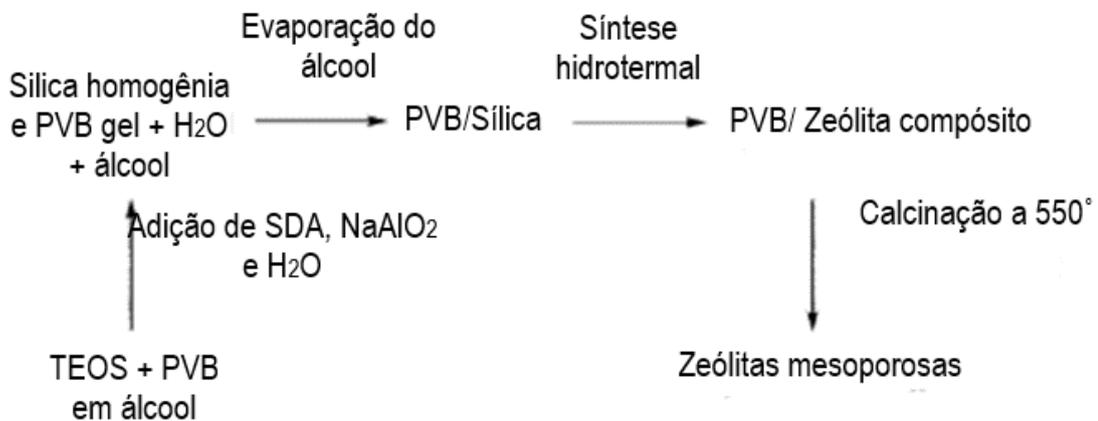
Em outro estudo zeólitas Beta e ZSM-5 foram sintetizadas hidrotermicamente adicionando ao gel de partida diferentes quantidades de polímeros. A amostra da zeólita Beta foi sintetizada com o polímero catiônico PDADMAC, a partir de um gel envelhecido entre 12 e 24 h sob temperatura ambiente e cristalizado a 140°C por períodos de 130-168 h. O sólido resultante foi recuperado por filtração e calcinado a 550°C. A amostra ZSM-5 foi sintetizada de modo semelhante, porém o direcionador de mesoporos adicionado ao gel de partida foi o copolímero cloreto de dimetildialilamônio de acrilamida

(PDD-AM). A cristalização foi a 180°C durante 144 horas. Ambas as amostras apresentaram um perfil de histerese nas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ característico de materiais hierárquicos, enquanto que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a presença de microporos ordenados e mesoporos hierárquicos (WANG *et al.*, 2010).

Em 2016, Pan e colaboradores sintetizaram amostras mesoporosas de zeólitas EU-1 a partir de um gel aluminossilicato, com adição do polímero catiônico PDADMAC, pelo método hidrotérmico. A caracterização das amostras obtidas por diversas técnicas indicou que as zeólitas obtidas apresentam boa cristalinidade, porosidade em escala micro e meso, além de alta área superficial e volume de poros elevados. Os testes catalíticos demonstraram que estas amostras apresentam maior estabilidade que as amostras convencionais, sintetizadas sem o polímero. Pan e sua equipe concluiu ainda que seria possível controlar a mesoporosidade da amostra a partir da quantidade de polímero adicionada ao gel de partida.

Zeólitas mesoporosas com topologia BEA e MEL foram sintetizadas utilizando um gel de polivinil butiral (PVB) como agente gerador de mesoporos. O composto PVB/sílica foi preparado pela técnica sol-gel e posteriormente usado como precursor para a síntese hidrotérmica de zeólita mesoporosa. Após a cristalização hidrotermal a sílica foi transformada em zeólita, enquanto o gel de PVB foi incorporado aos cristais do material, sendo retirado por calcinação, como mostrado esquematicamente na Figura 18, este processo resultou no aparecimento de micro e mesoporos na estrutura (ZHU *et al.*, 2008). As caracterizações realizadas nas amostras confirmaram que o material obtido consistia em zeólitas com microporosidade bem definida e mesoporosidade irregular. Estas zeólitas apresentaram uma atividade catalítica superior quando comparada as zeólitas sintetizada sem o polímero. Para a zeólita mesoporosa, a conversão permanece em um nível estável (cerca de 66%) por um tempo entre 14-42 h, enquanto na zeólita convencional a conversão cai gradativamente de 70 a 24%, indicando que este catalisador desativa mais rapidamente (ZHU *et al.*, 2008).

Figura 18- Síntese de zeólita mesoporosa pelo método direto usando PVB.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*, 2008.

Wang e colaboradores (2011) realizaram a síntese da zeólita TS-1 com adição de polímeros catiônicos como geradores de mesoporos. Nesse trabalho foram utilizados os polímeros catiônicos de uso comercial poliquatérnio-6 e poliquatérnio-7, com a adição do polímero ao gel de síntese da zeólita. As amostras de TS-1 contendo os polímeros foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura e apresentaram a presença de mesoporos. O desempenho catalítico foi avaliado na oxidação do benzotiofeno (uma molécula volumosa) e do tiofeno (molécula pequena), estes testes indicaram que os canais mesoporosos reduziram a limitação difusional do benzotiofeno. Enquanto que os resultados de DRX, MEV e espectroscopia UV-VIS mostraram que a adição de poliquatérnio-7 teve pouca interferência sobre a cristalização e morfologia dos cristais da zeólita. No entanto, a adição do poliquatérnio-6 causou a formação de grandes cristais retangulares da zeólita TS-1 (WANG *et al.*, 2011)

Os diversos trabalhos sobre a síntese hidrotérmica de zeólitas na presença de polímeros com a finalidade de gerar mesoporos indicaram que a técnica é viável. Contudo, é necessário realizar estudos mais detalhados do processo de cristalização da zeólita selecionada para diminuir o tempo de síntese. Já que dependendo da zeólita e do polímero utilizado o processo de cristalização ocorre em temperaturas altas (superior a 150 °C) por período de dezenas a centenas de horas, o que tende a inviabilizar qualquer aplicação industrial desse tipo de material. Assim, é preciso maiores avanços

nessa etapa do processo, talvez com a utilização de novos polímeros ou mesmo novas técnicas de síntese, para melhorar as condições de cristalização desse tipo de zeólita mesoporosa. Com base nessas premissas, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a síntese da zeólita MCM-22 na presença dos polímeros catiônicos disponíveis comercialmente LUVIQUAT; DADMAC e PDADMAC em diferentes concentrações. A rota de síntese escolhida para a MCM-22 utiliza como direcionador o hexametilenoinima e como fonte de sílica o silicato de sódio, que são formas disponíveis comercialmente em larga escala. Além disso, a cristalização foi realizada em reator agitado mecanicamente do tipo Parr com volume de 1 L, que apresenta uma configuração muito similar aos grandes reatores de síntese de zeólitas de uso industrial, facilitando as operações de ampliação de escala. O foco do estudo foi a variação dos parâmetros de síntese para se obter amostras da zeólita MCM-22 mesoporosa com grau de cristalinidade elevada.

METODOLOGIA

4 MATERIAIS E METODOS

Nesta seção são apresentadas a metodologia e os principais materiais aplicados para o estudo da síntese de zeólita MCM-22 com e sem adição de polímeros catiônicos.

4.1 Reagentes utilizados

Na Tabela 1 está descrita a procedência, teor de pureza e função dos reagentes empregados nos experimentos de síntese e modificação dos materiais estudados.

Tabela 1 – Características e procedência dos reagentes empregados nos experimentos.

Reagente	Função	Fabricante	Pureza
Hexametilenimina	Direcionador Estrutural	Sigma-Aldrich	99%
Hidróxido de Sódio	Fonte de Na	Cinética	97%
Sulfato de Alumínio hidratado	Fonte de Al	Merck	99%
Silicato de Sódio	Fonte de Sílica	Quimesp	29,6% SiO ₂ e 9,2% Na ₂ O
Ácido Sulfúrico	Ajuste de Ph	Merck	99%
Co-polímero LUVIQUAT ¹ FC550	Agente formador de mesoporos	Sigma-Aldrich	40%
Polímero PDADMAC ²	Agente formador de mesoporos	Sigma-Aldrich	20%
Co-polímero DADMAC ³	Agente formador de mesoporos	Sigma-Aldrich	10%
Água Destilada	Solvente
NH ₄ NO ₃	Troca iônica	Merck	99%

Fonte: Autor, 2021.

¹Solução aquosa de Poli[(cloreto de 3-metil-1-vinilimidazólio)-co-(1-vinilpirrolidona)] ou Polyquaternium D16

² Solução aquosa de Poli(cloreto de dialildimetilamônio)

³ Solução aquosa de Poli(acrilamida-co-cloreto de dialildimetilamônio) ou P(AAmco-DADMAC)

4.2 Síntese dos Materiais

4.2.1 Síntese da MCM-22 padrão

A síntese da amostra padrão da zeólita MCM-22 (sem adição de polímeros) foi realizada hidrotérmicamente considerando as seguintes proporções molares dos reagentes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,225$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,303$; $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,200$ (PUPPE *et al.*, 1984). Isto corresponde a uma composição global de:

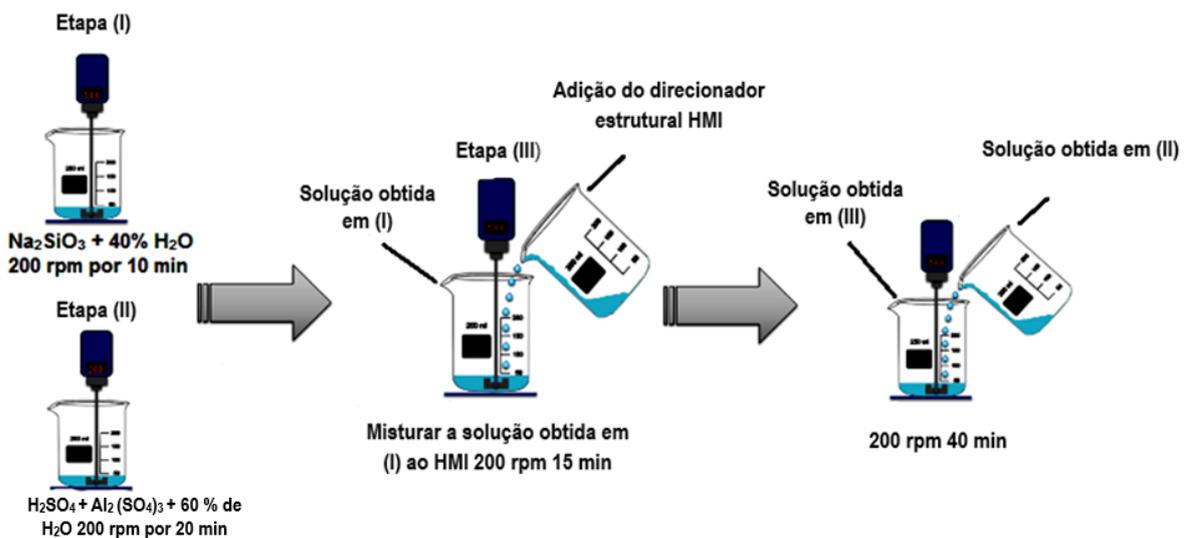


O procedimento de mistura dos reagentes foi adaptado do método proposto por Wu e colaboradores (2008) e consistiu das seguintes etapas:

- (i) Diluição com auxílio de agitação mecânica do silicato de sódio em 40% da água a ser usada na síntese;
- (ii) Diluição do ácido sulfúrico em 60% da água a ser utilizada na síntese e mais o sulfato de alumínio;
- (iii) Adição do direcionador orgânico (HMI) a solução de silicato de sódio obtida em (i), e agitação até completa diluição;
- (iv) Adição lenta da solução do item (ii) na suspensão do item (iii) e homogeneização através de agitação mecânica por 40 minutos;

Este procedimento é apresentado de forma esquemática na Figura 19.

Figura 19 - Procedimento de preparação de mistura reacional para síntese da zeólita MCM-22.



Fonte: Autor, 2021.

Após a preparação da mistura de síntese, esta foi transferido para um reator Parr modelo 4520 de 1 litro e aquecida a 170°C por 21 horas sob agitação de 300 rpm. Ao término deste período, o reator foi resfriado com água corrente até atingir a temperatura ambiente. O sólido resultante foi recuperado por meio de filtração a vácuo e lavado com água destilada até pH do filtrado próximo a 8. Em seguida o material sólido foi seco em estufa a 100°C por 24 horas. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 60\% \text{ de H}_2\text{O}$ 200 rpm por 20 min

4.2.2 Síntese de MCM-22 com adição de polímeros

Nestes experimentos a síntese padrão para obtenção da zeólita MCM-22 com hexametilenoimina apresentada no item 4.2.1 foi modificada pela adição dos polímeros LUVIQUAT, PDADMAC e DADMAC. Esses compostos foram adicionados com a finalidade de gerar porosidade secundária na faixa de mesoporos no interior dos cristais da MCM-22. Nesta fase inicial do trabalho a quantidade de polímeros catiônico foi fixada como 2% da massa de sílica presente no meio reacional. Os demais parâmetros relacionados a composição da mistura reacional foram mantidos nas seguintes proporções molares: $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,225$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$; hexametilenoimina (HMI)/ $\text{SiO}_2 = 0,2$ (PUPPE *et al.*, 1984).. O que pode ser resumida na seguinte composição de mistura reacional:

0,20 HMI : 0,3 Na₂O: (1/30) Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 0,19 H₂SO₄ : 20 H₂O : x Polímero

Onde o valor de x foi ajustado para que a massa de polímero adicionada corresponda a 2% da massa de SiO₂.

O procedimento para mistura dos reagentes foi padronizado para todo o estudo e teve como base o processo utilizado na síntese da zeólitas MCM-22 padrão (Ver seção 4.2.1), porém, foi acrescentado mais uma etapa relacionada a adição do polímero, conforme detalhado a seguir:

- (i) Diluição com auxílio de agitação mecânica do silicato de sódio em 40% da água a ser usada na síntese;
- (ii) Diluição de ácido sulfúrico e sulfato de alumínio em 60% da água a ser utilizada na síntese;
- (iii) Adição do direcionador orgânico (HMI) a solução de silicato de sódio, e agitação até completa homogeneização;

(iv) Adição lenta da solução do item (ii) na suspensão do item (iii) e homogeneização através de agitação mecânica por 40 minutos;

(v) Adição lenta da suspensão contendo o polímero ao sistema, seguida de agitação mecânica por 40 min.

Após a preparação da mistura de síntese com polímeros, ela foi cristalizada por um procedimento similar ao utilizado para a MCM-22 padrão mostrado no item 4.2.1. O processo de recuperação da fase sólida, lavagem e secagem, também foram idênticos aos utilizadas no item 4.2.1.

4.2.3 Sínteses com cristalização estática (sem agitação)

Um método comum de síntese da zeólita MCM-22 consiste na cristalização em condições estáticas (sem agitação). Este método tem sido reportado na literatura em vários trabalhos (por exemplo, MARQUES *et al.*, 1999; WU *et al.*, 2008), com base neles foi realizado um estudo de cristalização da MCM-22 com adição de 2% dos polímeros LUVIQUAT, PDADMAC e DADMAC. A temperatura de cristalização foi de 170°C por períodos de 92, 140 e 164 h.

O processo de recuperação da fase sólida, lavagem e secagem foi idêntico ao utilizado no item 4.2.1.

4.2.4 Síntese com a adição tardia do polímero

Nestas sínteses os polímeros não foram adicionados na etapa de preparação da mistura reacional, mas após decorrido algum tempo de síntese. Especificamente, foi realizada uma síntese análoga a descrita no item 4.2.1 e após 15 h de cristalização a 170°C sob agitação de 300 rpm, o reator Parr foi desligado. Sendo em seguida, resfriado, aberto e adicionada a quantidade adequada da suspensão contendo os polímeros LUVIQUAT, PDADMAC e DADMAC para se atingir a concentração 2% em relação a massa de SiO₂. Na etapa final da cristalização, o reator foi fechado e aquecido novamente a 170 °C, sob agitação de 300 rpm, por períodos de 80 e 114 horas.

O processo de recuperação da fase sólida, lavagem e secagem foi idêntico ao utilizado no item 4.2.1.

Este procedimento de adição tardia dos polímeros teve como finalidade minimizar o efeito das moléculas catiônicas dos polímeros sobre o processo de nucleação da

zeólita MCM-22, melhorando o processo de formação dos cristais no meio com material polimérico.

4.2.5 Síntese com envelhecimento do gel

Nestes experimentos o preparo da mistura reacional foi similar ao descrito no 4.2.2, porém o processo de cristalização sofreu algumas modificações: i) envelhecimento da mistura reacional no reator de síntese sob agitação de 300 rpm a 60°C por 24 horas; ii) seguido de aumento da temperatura 160°C, sob agitação de 300 rpm, por períodos de 92, 116, 120, 140 e 164 horas. Os polímeros LUVIQUAT, PDADMAC e DADMAC foram adicionados na concentração 2% em relação a massa de SiO₂.

O processo de recuperação da fase sólida, lavagem e secagem foi idêntico ao utilizado no item 4.2.1.

Segundo Wang colaboradores (2018) para determinadas composições químicas o processo de envelhecimento do gel exerce forte impacto na síntese da zeólita, sobretudo, no tempo de cristalização. O processo de envelhecimento da mistura reacional consiste num tratamento antes da cristalização que permite uma melhor nucleação e por consequência, uma diminuição no tempo necessário para a formação de amostras com alto grau de cristalinidade;

4.2.6 Síntese otimizada com variações no teor LUVIQUAT

Os resultados dos experimentos de sínteses com envelhecimento do gel descritos na seção 4.2.5 usando o polímero LUVIQUAT, a 160 °C, com tempo de cristalização de 116 h foram bastantes promissores. A partir dessa metodologia, avaliou-se o papel da concentração do polímero LUVIQUAT realizando-se sínteses com concentrações de 2, 4 e 6% em relação a massa de SiO₂. Os demais parâmetros de sínteses foram mantidos idênticos.

4.3 Nomenclatura das amostras

A nomenclatura das amostras e a descrição do método de síntese e o polímero adicionada como gerador de mesoporosidade estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Código e descrição das amostras sintetizadas no trabalho.

Código da Amostra	Descrição
Sintetizadas na seção 4.2.1	
MCM22	Método padrão; 21 h a 170°C e 300 rpm; sem polímero.
Sintetizadas na seção 4.2.2	
C1-MCM22	Método padrão; 21 h a 170°C e 300 rpm; 2% LUVIQUAT .
C2-MCM22	Método padrão; 21 h a 170°C e 300 rpm; 2% DADMAC .
C3-MCM22	Método padrão; 21 h a 170°C e 300 rpm; 2% PDADMAC .
Sintetizadas na seção 4.2.3	
E1-MCM22	Cristalização estática; 92 h a 170°C; 2% LUVIQUAT
E2-MCM22	Cristalização estática; 140 h a 170°C; 2% LUVIQUAT
E3-MCM22	Cristalização estática; 164 h a 170°C; 2% LUVIQUAT
E4-MCM22	Cristalização estática; 92 h a 170°C; 2% DADMAC
E5-MCM22	Cristalização estática; 140 h a 170°C; 2% DADMAC
E6-MCM22	Cristalização estática; 164 h a 170°C; 2% DADMAC
E7-MCM22	Cristalização estática; 92 h a 170°C; 2% PDADMAC
E8-MCM22	Cristalização estática; 140 h a 170°C; 2% PDADMAC
E9-MCM22	Cristalização estática; 164 h a 170°C; 2% PDADMAC
Sintetizadas na seção 4.2.4	
T1-MCM22	Adição de 2% LUVIQUAT após 15 h + 80 h a 170°C e 300 rpm;
T2-MCM22	Adição de 2% LUVIQUAT após 15 h + 114 h a 170°C e 300 rpm;
T3-MCM22	Adição de 2% DADMAC após 15 h + 80 h a 170°C e 300 rpm;
T4-MCM22	Adição de 2% DADMAC após 15 h + 114 h a 170°C e 300 rpm;
T5-MCM22	Adição de 2% PDADMAC após 15 h + 80 h a 170°C e 300 rpm;
T6-MCM22	Adição de 2% PDADMAC após 15 h + 114 h a 170°C e 300 rpm;
Sintetizadas na seção 4.2.5	
M1-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 92 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT
M2-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT
L1-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 120 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT
L2-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 140 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT
L3-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 164 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT

M6-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 92 h a 160°C c/300 rpm; 2% DADMAC
M7-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 2% DADMAC
L4-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 120 h a 160°C c/300 rpm; 2% DADMAC
L5-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 140 h a 160°C c/300 rpm; 2% DADMAC
L6-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 164 h a 160°C c/300 rpm; 2% DADMAC
M8-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 92 h a 160°C c/300 rpm; 2% PDADMAC
M9-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 2% PDADMAC
L7-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 120 h a 160°C c/300 rpm; 2% PDADMAC
L8-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 140 h a 160°C c/300 rpm; 2% PDADMAC
L9-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 164 h a 160°C c/300 rpm; 2% PDADMAC
Sintetizadas na seção 4.2.6	
M2-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 2% LUVIQUAT
M4-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 4% LUVIQUAT
M6-MCM22	Envelhecimento 24 h a 60°C c/300 rpm + 116 h a 160°C c/300 rpm; 6% LUVIQUAT

Fonte: Próprio Autor, 2021.

4.4 Calcinação das amostras

Os materiais obtidos após a secagem em estufa foram submetidos a calcinação em um forno do tipo mufla microprocessado Tecnal EDG 3000-10P, com o objetivo de eliminar o agente direcionador da estrutura da zeólita e o polímero (quando adicionado), sob fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ até atingir 550 °C e mantendo-se nessa temperatura por 6h.

4.5 Obtenção da zeólita na forma ácida

A MCM-22 padrão e algumas amostras contendo mesoporos selecionadas foram submetidos a troca iônica para conversão na forma ácida. Esse procedimento consiste em tratar os materiais calcinados (que se encontram na forma sódica) com uma solução de 0,1 molar de nitrato de amônio mantida por 2h a 80°C sob agitação mecânica, usando a proporção de 1g de zeólita para cada 100 mL de solução. Este processo foi realizado por 3 vezes seguidas para se atingir um alto grau de troca dos cátions Na⁺ compensando cargas na estrutura por cations NH₄⁺. Ao término da troca o material foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com água destilada, seco em estufa a 100°C por 24 horas. Finalmente, o material resultante foi submetido a novo tratamento térmico, sob fluxo de ar sintético de 100 mL·min⁻¹, e uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ até 550 °C por 6 h, para decompor os cátions amônios e consequente formação de sítios ácidos na zeólita.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.6.1 Difractometria de Raios X

As medidas de difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados e modificados no trabalho. Em alguns casos foram também utilizadas para estimar o grau de cristalinidade relativa das amostras que exibiram picos de difração característicos da fase MCM-22 (estrutura MWW).

Os perfis de difração de raios X foram obtidos no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas num equipamento XRD-6000 Shimadzu, com radiação de CuK α , usando um tubo de Cu com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 3-40 graus, com velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02 graus, num foi realizada em

O grau de cristalinidade dos materiais foi estimado a partir da Equação (1), usando a metodologia de Mascarenhas (2004). Os picos usados nestas estimativas foram selecionados no intervalo de 2 θ entre 24-28 graus.

$$Cristalinidade(\%) = \left[\frac{\sum \text{Área dos picos característicos (amostra)}}{\sum \text{Área dos picos característicos (padrão)}} \right] \cdot 100\% \quad \text{Eq (1)}$$

Onde:

A_{amostra} = Área dos picos da amostra em análise

$A_{\text{padrão}}$ = Área dos picos da amostra padrão

4.6.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva

Para determinar a composição química dos materiais em termos quantitativo e qualitativo, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX-720. As amostras foram analisadas em recipientes cobertos com polipropileno, sob vácuo e colimador de 5 mm. A análise de EDX foi realizada no laboratório GCar da Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

4.6.3 Adsorção Dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das amostras foram medidas por meio da adsorção-dessorção de nitrogênio na faixa de pressão parcial (P/P_0) entre 0,01 e 0,99, num equipamento Micromeritics ASAP 2020, a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram degasificadas por 12 h, sob vácuo de $2\text{ }\mu\text{mHg}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ para remover quaisquer moléculas previamente fisissorvidas na superfície do material. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET. Enquanto que a área superficial externa (A_{Ext}) e volume microporoso (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (V_{T}) foi obtido a partir da quantidade de nitrogênio adsorvida em $P/P_0 = 0,975$, enquanto que o volume de mesoporos foi estimado pela diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso ($V_{\text{Meso}} = V_{\text{T}} - V_{\text{Micro}}$) (VERBOEKEND *et al.*, 2011).

4.6.4 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG) das amostras da MCM-22 padrão e dos materiais sintetizadas com adição de LUVIQUAT foram realizadas numa termobalança Shimadzu modelo DTG-60H no Laboratório de Síntese de Catalisadores da UFAL. As medidas foram realizadas com cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de material, usando uma taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de ambiente até $800\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Estes experimentos foram utilizados para avaliar o comportamento térmico das amostras, estimando as quantidades de água, hexametilenoimina (direcionador orgânico para se obter a MCM-22) e LUVIQUAT (quando adicionado na síntese).

4.6.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

As medidas de dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) foram realizadas em um sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica da Termolab. Estes experimentos tiveram como objetivo determinar a quantidade (concentração em $\mu\text{mol/g}$ de zeólita) e a força relativa (faixa de temperatura de dessorção de NH₃). Nestes experimentos, aproximadamente, 50 mg de amostra na forma ácida foram submetidos a um pré-tratamento a 500 °C, sob atmosfera de hélio com vazão de 30 mL·min⁻¹ por 1 h. Em seguida, o reator foi resfriado até 100 °C e a amostra foi tratada com corrente gasosa contendo 2 %_{vol} de amônia diluída em hélio por 40 min, para adsorver as moléculas de NH₃ sobre os sítios ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de NH₃ fracamente adsorvidas (fisissorvidas) através do tratamento por 1 h a 100 °C, sob vazão de hélio de 30 mL·min⁻¹. As curvas de dessorção foram obtidas aquecendo-se as amostras saturadas com amônia de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL·min⁻¹.

4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e o tamanho dos cristais da amostra padrão e dos materiais sintetizados com adição de LUVIQUAT foram observados utilizando-se microscopia eletrônica de varredura, com auxílio do equipamento Tescan, modelo LMU - Vega 3. O procedimento de preparo das amostras para as análises consistiu da preparação de suspensão com uma pequena quantidade do material sólido em 1 mL de acetona, seguida de 30 minutos em banho ultrassônico, para melhorar a dispersão dos cristais. Algumas gotas dessa suspensão foram colocadas numa fita de carbono fixada no porta-amostra, após a evaporação da acetona, submetida a um processo de metalização por 4 minutos com alvo de platina e mais 6 minutos com alvo de ouro, ambas com corrente de 10 mA. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Química do Instituto Federal de Alagoas - Campus Maceió.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

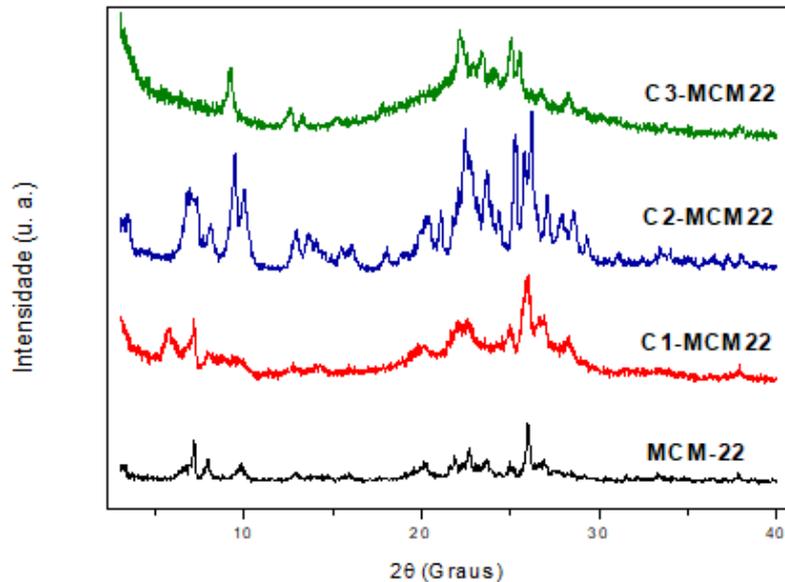
5.1 Difractometria de raios X

5.1.1 Síntese da MCM-22 padrão e com adição de polímeros

Na Figura 20 são mostrados os perfis de difração de raios X da amostra padrão da zeólita MCM-22 (sintetizada sem polímeros) e dos materiais obtidos com adição dos polímeros. A comparação desses difratogramas com dados da literatura (LAWTON *et al.*, 1998; RUBIN & CHU, 1990 e PERGUER *et al.*, 2003) possibilitou confirmar que a síntese padrão resultou na formação da zeólita MCM-22 com alta cristalinidade e sem a presença de fases concorrentes ou materiais amorfos. A intercalação do direcionador de estrutura HMI, entre as camadas das amostras é evidenciada pelo pico com índice de Miller [002], localizado na faixa de 2θ entre $6,56 - 7,78^\circ$, que indica uma morfologia lamelar que é típica das zeólitas de estrutura MWW (RAVISHANKAR *et al.*, 2005). Este pico relacionado a estrutura lamelar, juntamente com o pico em [001] tende a desaparecer após o processo de calcinação indicando a condensação de suas camadas e a formação da estrutura cristalina tridimensional da MCM-22 (LEITE, 2011; PERGUER *et al.*, 2003).

Na Figura 20 também são mostrados os difratogramas das amostras C1-MCM22, C2-MCM22 e C3-MCM2 que foram sintetizadas com adição de 2% dos polímeros LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC, respectivamente. Esses perfis indicam que os materiais formados apresentam fases contaminantes e/ou materiais amorfos, sendo um indicativo de que a presença dos polímeros afeta os processos de nucleação e de crescimento dos cristais da zeólita MCM-22 nas condições avaliadas.

Figura 20 - Difratoograma de raios X da MCM-22 padrão e das amostras sintetizadas com adição dos polímeros LUVIQUAT (C1), DADMAC (C2) e PDADMAC (C3).

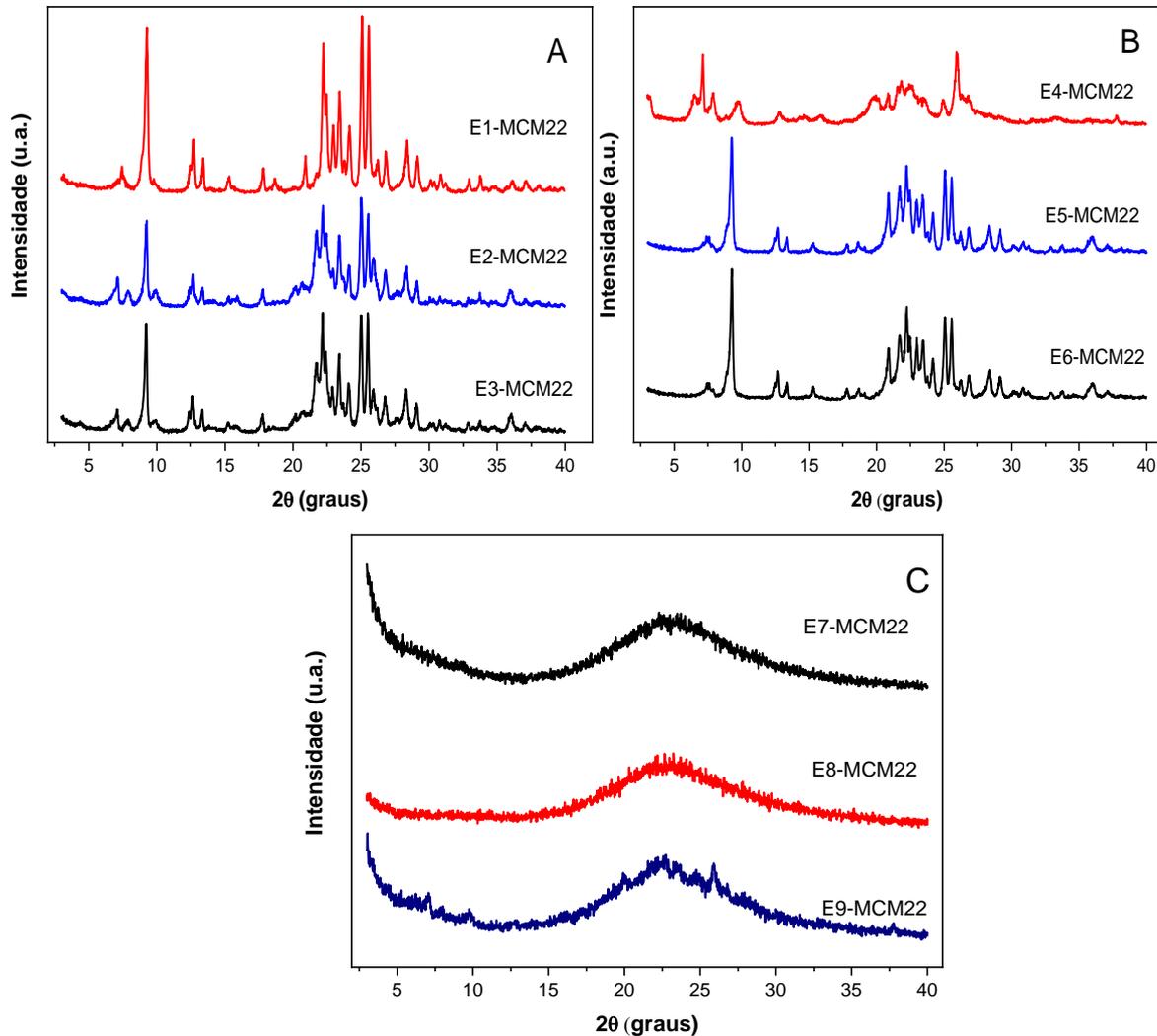


Fonte: Autor, 2021.

5.1.2 Síntese com cristalização estática

Na Figura 21 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras cristalizadas em condições estáticas com adição dos polímeros. Na síntese da zeólita dependendo dos valores de algumas variáveis-chave, como uso de determinados reagentes, temperatura e tempo de síntese, poderá ser favorecido o aparecimento de fases contaminantes (RAVISHANKAR *et al.*, 1994; CORMA *et al.*, 1995). O processo de cristalização da MCM-22 em condições estáticas pode favorecer a formação de fases zeolíticas mais estáveis ao invés da MCM-22, principalmente em maiores tempos de síntese (GURAY *et al.*, 1999).

Figura 21 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição de polímeros e cristalizadas em condições estáticas a 170°C por 92, 140 e 164 h, com: (A) LUVIQUAT, (B) DADMAC e (C) PDADMAC.



Fonte: Autor, 2021.

Na Figura 21(A) é possível observar perfis de difração com picos característicos similares, mas que não são da MCM-22. Uma comparação com difratogramas da literatura (ZOSTAK, 1989), indicou que a fase predominante na amostra E1-MCM22 obtida com 92 h é a FER (zeólita ferrierita). Enquanto que nas amostras com 140 e 164h, a intensidade dos picos da fase FER começaram a diminuir e houve o surgimento de picos adicionais (como aqueles localizados em 7,2 e 9,8 graus) que, através de comparação com padrões, foram associados a fase MOR (zeólita mordenita).

Na Figura 21(B) o difratograma da amostra E4-MCM22 cristalizada por 92 h apresenta picos correspondente a zeólita MCM-22, mas ainda há evidências de material

amorfo (devido a elevação da linha de base entre 15 e 30 graus). Nas amostras com maiores tempos de síntese (140 e 164 h), surge um perfil de difração típico de uma zeólita ferrierita.

Na Figura 21(C), para tempos de cristalização de 92 e 140 h não há a formação de fases cristalinas. No tempo de 164 h, surge picos de baixa intensidade acima do halo de espalhamento causado pelas fases amorfas, indicando o início da formação de fases cristalinas. Estes resultados evidenciam que o polímero PDADMAC parece causar a maior interferência na química do gel quando comparado com o LUVIQUAT e DADMAC. O motivo desse comportamento não está claro, mas pode estar associado ao grupamento acrilamida, que está presente no monômero de PDADMAC e ausente no DADMAC.

5.1.3 Síntese com adição tardia dos polímeros

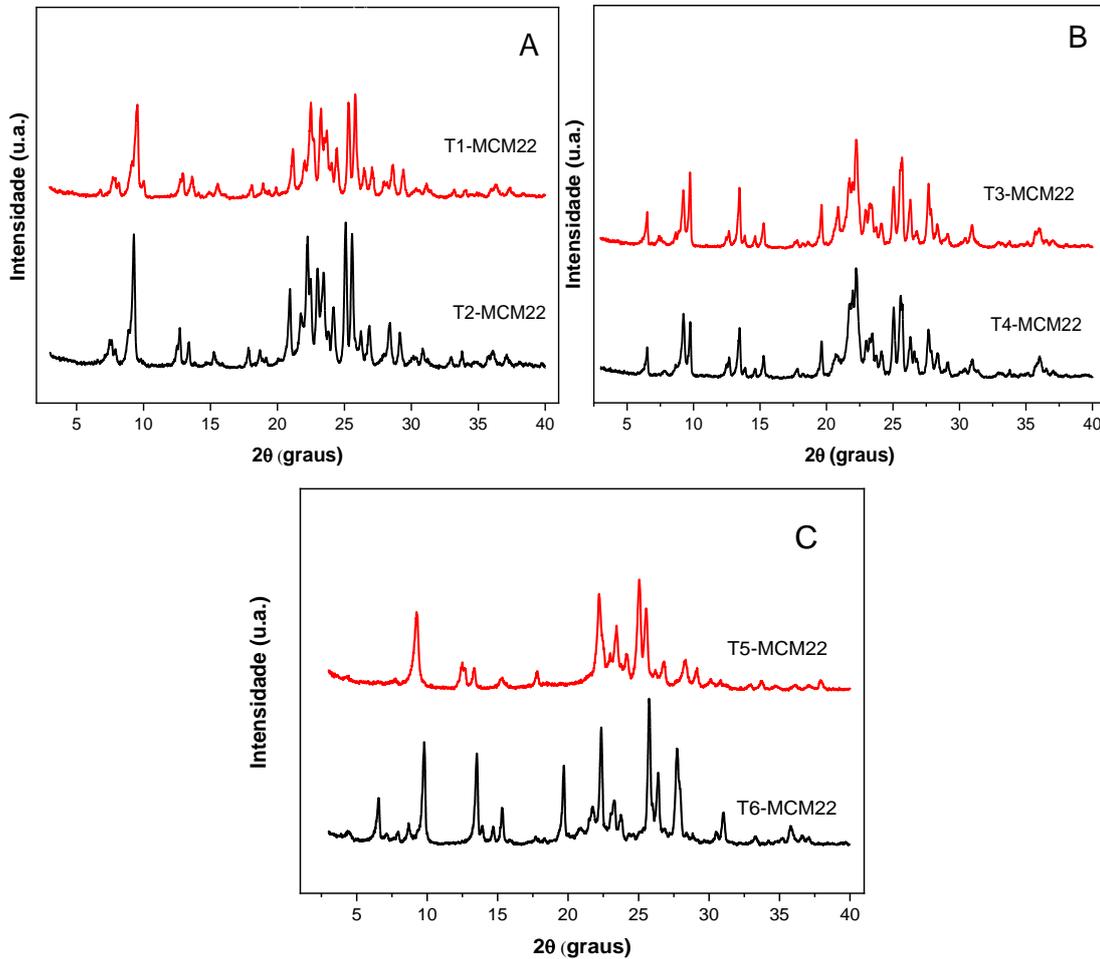
Na tentativa de evitar a interferência dos polímeros na química do gel de síntese de MCM-22 foram realizados experimentos com adição destes compostos após 15 h de cristalização. Na Figura 22(A) são mostrados os difratogramas de raios X das amostras obtidas após 80 e 114 h de tratamento hidrotérmico depois de adicionado o polímero LUVIQUAT. As duas amostras exibem um perfil de difração com predomínio da fase FER e traços da zeólita modernita. As pequenas variações nos perfis devido ao tempo de síntese indicam que o sistema apresenta uma boa estabilidade e está reagindo lentamente nessa temperatura.

Na Figura 22(B) são mostrados os perfis de difração das amostras com DADMAC obtidas com 80 e 114 h. Nesse caso, as amostras tem difratogramas similares formadas pela mistura das fases FER e MOR em proporções equivalentes.

Na Figura 22(C) são mostrados os difratogramas das amostras com PDADMAC. Nesse caso, com o tempo de cristalização de 80 h há a formação de uma única fase cristalina que foi identificada como a zeólita ferrierita (FER), mas a amostra, também possui fases amorfas, conforme indicado pela elevação da linha de base. No material obtido com 114 h, as fases amorfas e a maior parte da fase FER parece ter sido convertido na zeólita mordenita (MOR). Esta mudança é surpreendente devido a diferença de tempo e, também, porque esse comportamento de alteração rápida das fases já formadas, não foi observado nas amostras com LUVIQUAT e DADMAC. Isto é

mais uma evidência da grande diferença entre o polímero PDADMAC e os polímeros LUVIQUAT e DADMAC.

Figura 22 – Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição tardia dos polímeros: (A) LUVIQUAT, (B) DADMAC e (C) PDADMAC.



Fonte: Autor, 2021.

5.1.4 Síntese com envelhecimento do gel

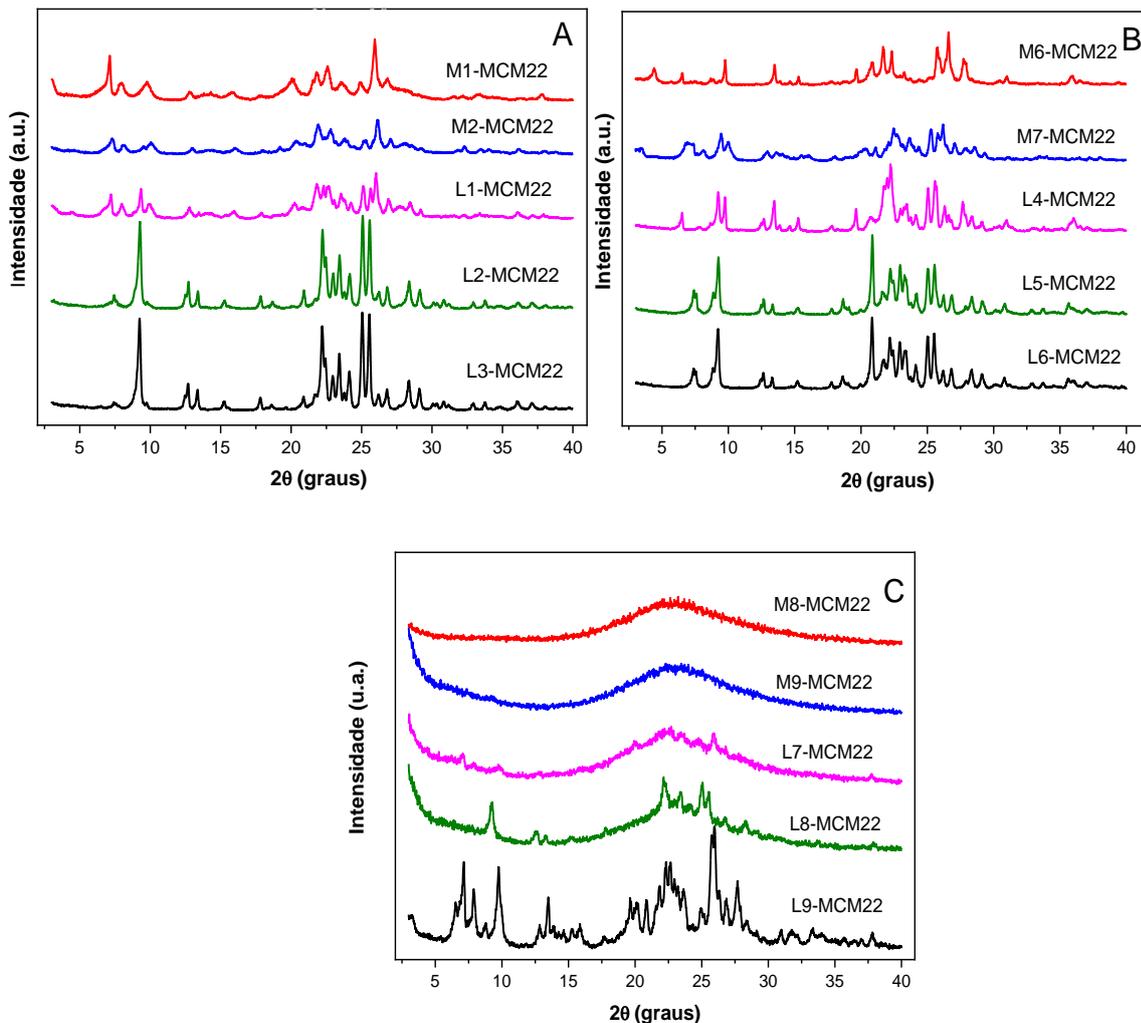
A Figura 23 mostra os difratogramas das amostras obtidas nas sínteses da zeólita MCM-22 com adição de polímeros e envelhecimento do gel por 24 h a 60 °C, sob agitação mecânica de 300 rpm, seguido de cristalização a 160 °C por diversos períodos.

Na Figura 23(A), observa-se que em tempos de cristalização de 92, 116 e 120 h a formação da MCM-22 pura, sem a presença de fases cristalinas concorrentes e nem de materiais amorfos. Contudo, quando o tempo de síntese é maior (140 e 160 h) há a conversão da MCM-22 em zeólita ferrierita. Portanto, essa metodologia de síntese com

adição de 2% de LUVIQUAT é adequada para a cristalização da zeólita MCM-22 desde que cristalização seja realizada com agitação a 160 °C por períodos de 92 a 120 h.

Na Figura 23(B) observa-se que em tempos de cristalização menores (92, 116 e 120 h) há formação da MCM-22 juntamente com traços de outras fases cristalinas não identificada (picos localizados em 4 e 27 graus, aproximadamente, para a amostra cristalizada por 92 h). De forma similar a que ocorreu nas sínteses com LUVIQUAT, o aumento do tempo de cristalização para 140 e 160 h ocasionou a conversão das fases formadas em tempos menores em ferrierita. Dessa forma, fica evidenciado que o polímero DADMAC não permite a formação da MCM-22 pura quando ele é adicionado ao gel de síntese.

Figura 23 - Padrões de DRX de amostras sintetizadas com o envelhecimento do gel polímero Luviquat (A), polímero dadmac (B) e pdadmac (C).



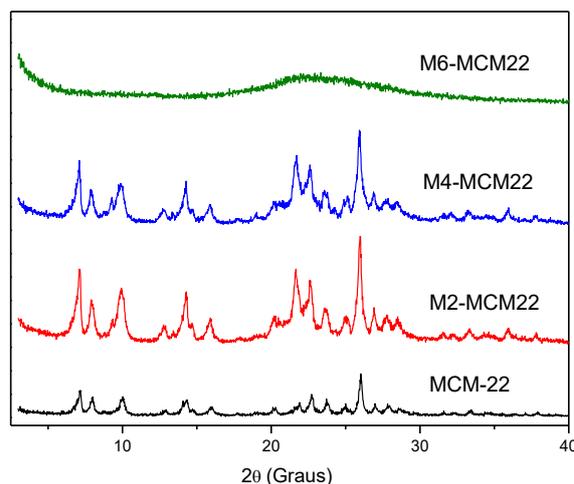
Fonte: Autor, 2021.

Na Figura 23(C), observa-se que em tempos menores de 92, 116 e 120 h não há formação de fases cristalinas. Enquanto que na amostra cristalizada por 140 h, há o surgimento de picos de baixa intensidade acima do halo típico de fases amorfas, indicando o início da formação de fases cristalinas. O DRX do material obtido com 160 h de síntese apresenta picos de intensidade média que foram identificados como sendo uma mistura das fases MWW e FER, evidenciando que o polímero PDADMAC não é adequado para ser incorporado nos cristais da zeólita MCM-22 por essa rota com envelhecimento do gel a 60 °C.

5.1.5 Síntese com variações no teor do polímero LUVIQUAT

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos nas sínteses com variações na concentração de LUVIQUAT adicionado a mistura reacional são mostrados na Figura 24. A formação da zeólita MCM-22 com LUVIQUAT só foi possível nas concentrações de 2 e 4%. A amostra com adição de 6% não formou fases cristalinas, indicando que o teor elevado do polímero alterou de forma significativa as propriedades física e/ou químicas da mistura reacional e não houve a nucleação de nenhuma fase cristalina.

Figura 24 - Difratogramas das amostras com variação do teor do molde mesoporoso e do padrão da estrutura MCM-22.



Fonte: Autor, 2021.

A partir dos difratogramas foi estimado o grau de cristalinidade dos materiais em comparação com a amostra sintetizada sem adição do polímero (MCM-22 padrão). Os

resultados dessas estimativas estão indicadas na Tabela 3, onde é possível constatar que o aumento da concentração de LUVIQUAT no gel, tem um forte impacto sobre a formação da fase zeolítica. Por exemplo, a amostra com 2% apresentou um grau de cristalinidade 89%, enquanto que o material sintetizado com 4% exibiu apenas 71% de cristalinidade. Mas, é importante destacar, que a diminuição na cristalinidade das amostras não resultou na formação de outras fases cristalinas, indicando que provavelmente o polímero retarda a incorporação dos precursores de sílica e alumina nos cristais de zeólita em crescimento e possivelmente, quando a cristalização é interrompida, esses precursores permanecem como compostos amorfos. Essa contaminação por fases amorfas é menos problemática para aplicações dos materiais como catalisadores do que a presença de contaminações por fases cristalinas.

Tabela 3 - Resultados de cristalinidade relativa obtidos a partir das análises de DRX.

Amostra	^aCristalinidade relativa (%)
M2-MCM22	89
M4-MCM22	71
MCM-22	100

Fonte: Autor, 2021.

^aCalculado a partir da Equação 1.

5.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva

Os resultados da análise química por EDX das amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e MCM-22 são mostrados na Tabela 4. A partir das estimativas semi-quantitativas fornecidas por esta técnica foram calculados os valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) fase sólida recuperada após a cristalização. Esses resultados se destacam pela maior quantidade de alumínio nas amostras sintetizadas com adição do LUVIQUAT, sendo quase o dobro da MCM-22 padrão. Isto pode indicar que o polímero interage fortemente com os precursores de Al da solução, elevando a sua quantidade no sólido final. Porém, são necessárias medidas adicionais por outras técnicas, como ressonância magnética de Al^{27} para identificar o ambiente de coordenação ocupado pelo alumínio no material (em posição tetraédrica dentro da rede da zeólita ou em posição octaédrica fora da rede).

Tabela 4 - Composição química das amostras na forma de óxidos.

AMOSTRA	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mols) Final ^a	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mols) Teórico
M2-MCM22	89,2	10,8	14	30
M4-MCM22	84,6	15,4	9	30
MCM-22	92,0	8,0	20	30

Fonte: Autor, 2021.

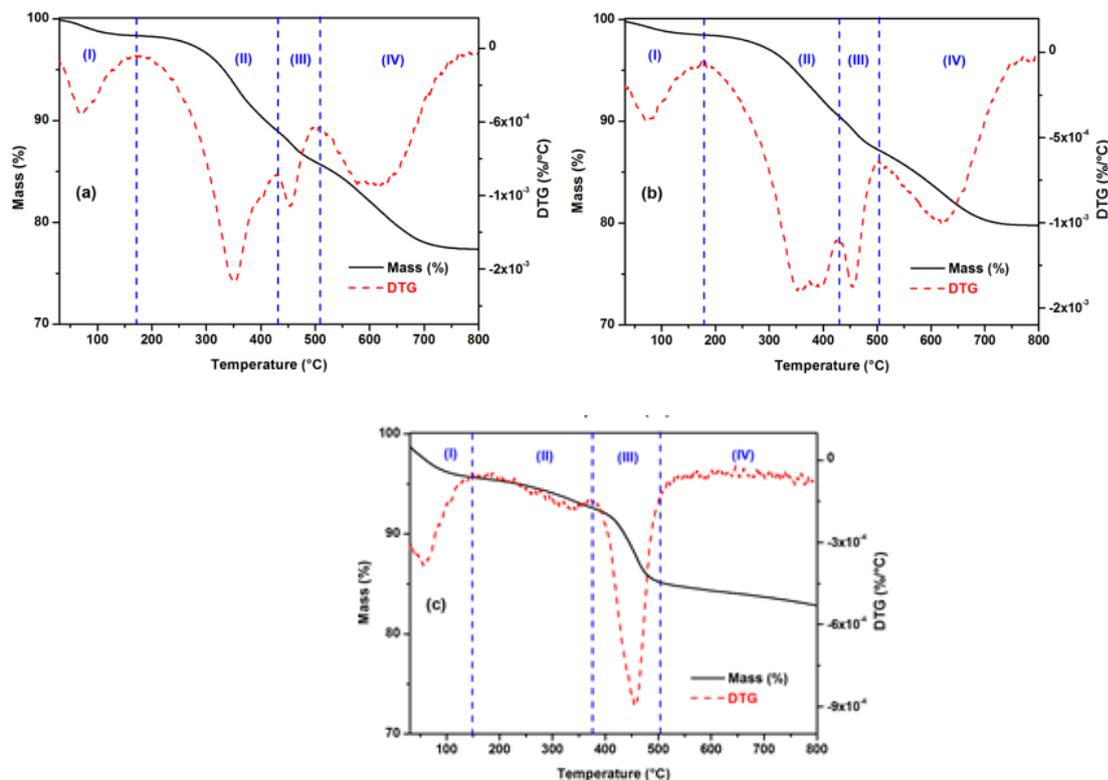
^aMedido por EDX

Em zeólitas mais ricas em sílica os valores de SAR medidos são quase sempre menores do que os especificados nas misturas reacionais, isto ocorre devido a maior solubilidade da sílica em meio alcalino quando comparada a alumina. Assim, durante a síntese parte da sílica é solubilizada e sai no sobrenadante ao final da síntese, enquanto a maior parte do alumínio se incorpora a fase sólida elevando o SAR em relação ao gel de síntese. No caso das amostras de MCM-22, principalmente as sintetizadas com adição de polímero, o SAR da fase sólida foi muito baixo (por volta de 70% do valor do material padrão no caso da amostra com 2%), sendo indicativo que parte do alumínio está fora da rede, pois algumas estruturas cristalinas de zeólitas tem restrições para teores elevados de Al devido ao acúmulo de cargas negativas próximas (WRIGHT *et al.*, 2011).

5.3 Análises Termogravimétricas

A Figura 26 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras de MCM-22 sintetizadas com e sem adição do polímero catiônico LUVIQUAT. A partir das curvas DTG foi possível identificar quatro eventos principais de perda de massa, mas o evento que ocorre em maiores temperaturas apresenta uma pequena perda de massa para as amostras com adição do polímero. Sendo um indício de que esse evento está associado a presença do polímero nas amostras. Na Tabela 5 são mostrados os dados de perda de massa dos eventos com base nas curvas TG/DTG.

Figura 25 - Curvas TG/DTG das amostras; (a) M2-MCM22 (b) M4-MCM22 (c) MCM-22.



Fonte: Autor, 2021.

A partir de dados da literatura para amostras de zeólita MCM-22 pura, o primeiro evento de perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de ambiente até 150 °C foi atribuído à dessorção da água de hidratação (MARQUES *et al.*, 1999). O segundo evento está relacionado a decomposição do direcionador orgânico (HMI) oculto nas semicavidades da superfície externa e na região interlamelar (MASCARENHAS, 2004). O terceiro evento também está associado a remoção das moléculas do direcionador orgânico, porém são atribuídas as moléculas/cátions de HMI que estão interagindo fortemente com a estrutura dentro dos canais sinusoidais intralamelares 10 MR e 12 MR ou mesmo compensando carga da rede cristalina da MCM-22 (RODRIGUES *et al.*, 2015) (WANG *et al.*, 2015). O quarto evento está associado, no caso da amostra de MCM-22 padrão, a lenta remoção de coque formado pela decomposição do direcionador HMI e/ou a desidroxilação da superfície do material. No caso das amostras sintetizadas com adição de 2 e 4% de LUVIQUAT, além dos eventos inerentes da zeólita MCM-22 padrão já descritos, a maior parte da massa envolvida no evento foi atribuída a remoção de fragmentos da decomposição das moléculas do polímero. Inclusive os valores de perda de massa desse evento são muito próximos para as amostras com 2 e 4% adicionado

na síntese, indicando que pode haver um limite de incorporação de moléculas de polímero nos cristais de MCM-22. Mesmo, após dobrar a quantidade de LUVIQUAT no gel (amostra com 4%), não houve um aumento correspondente no material final, na verdade houve um pequeno decréscimo (passou de 8 para 7%), que pode está relacionada a perda de cristalinidade da amostra obtida nesta condição mais severa.

Tabela 5 - Valores de perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG das amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT.

Amostra/ Evento	(I)	(II)	(III)	(IV)	Perda Total
M2-MCM22	(27-166°C) 2%	(166-380°C) 9%	(380-484°C) 4%	(484-800°C) 8%	23%
M4-MCM22	(32-168°C) 2%	(168-452°C) 8%	(452-482°C) 3%	(482-800°C) 7%	20%
MCM-22	(34-150°C) 4%	(150-465°C) 4%	(465-512°C) 7%	(512-800°C) 2%	17%

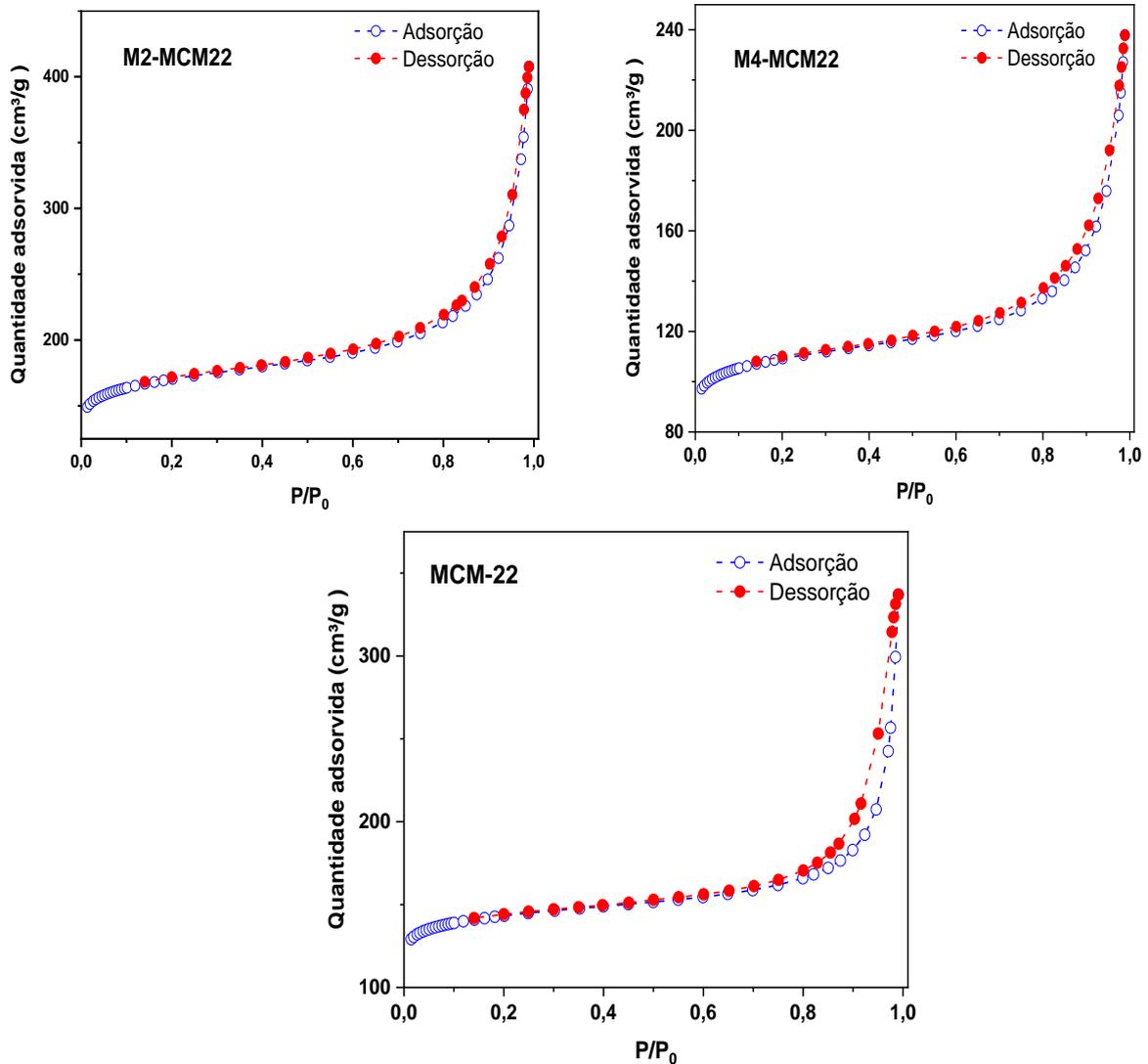
Fonte: Autor, 2021.

Analisando o IV evento, observa-se que este foi muito mais intenso para as amostras M2-MCM22 e M4-MCM22. Uma etapa de perda de massa similar foi observada na mesma região de temperatura nas curvas TG/DTG do polímero LUVIQUAT (mostrado no Apêndice I). Isto corrobora a atribuição do evento a decomposição das moléculas de LUVIQUAT.

5.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e para a amostra de MCM-22 padrão são mostradas na Figura 27. Essas isotermas apresentam um aspecto que é típico de zeólitas MCM-22, com a formação de uma região quase horizontal em baixos valores de P/P_0 , seguido de uma região de aumento brusco da quantidade adsorvida em valores de P/P_0 próximo a saturação (LIMA, 2015; QUINTELA, 2016; DIÁZ *et al.*, 2006).

Figura 26 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras sintetizadas com (M2-MCM22, M4-MCM22) e sem adição (MCM-22) do polímero LUVIQUAT.



Fonte: Autor, 2021.

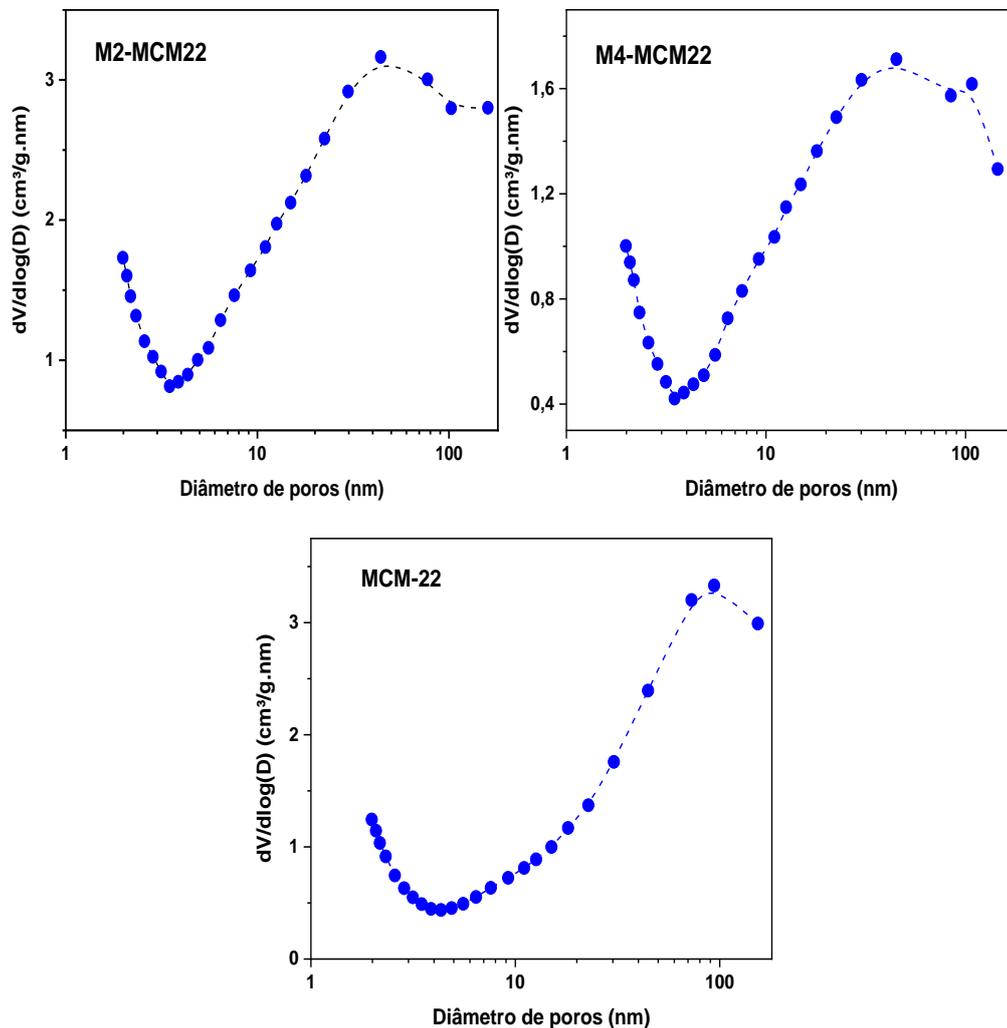
As isotermas das amostras MCM-22, M2-MCM22 e M4-MCM22 (Figura 26) apresentam um pseudopatamar na região de P/P_0 entre 0,1 a 0,4 que está relacionado ao preenchimento de microporos largos nos materiais (MACHADO *et al.*, 2012). Na faixa de pressão relativa $P/P_0 = 0,6-0,98$ foi identificado, em todas as amostras um loop de histerese que é causado pelo fenômeno de condensação capilar nos mesoporos, indicando assim a presença de mesoporos nos materiais. A zeólita MCM-22 naturalmente já possui mesoporos intercrystalinas devido aos seus cristais possuírem, na maioria das vezes um formato lamelar (CHU *et al.*, 2010). Este aspecto dificulta a identificação do efeito formador de mesoporos causado pela adição de polímero neste

tipo de material. Contudo, se o polímero for efetivo na geração de porosidade secundária é esperado um aumento no volume de mesoporos nas amostras sintetizadas na presença de polímeros em relação a MCM-22 padrão.

Nas isotermas da Figura 26 observa-se que a pressões relativas mais elevadas (P/P_0 entre 0,9 e 1,0) ocorre um aumento abrupto da quantidade de N_2 adsorvida, que é atribuída ao preenchimento dos meso e macroporos presentes nas amostras (QUINTELA, 2016; HUIYONG *et al.*, 2009 e CORMA *et al.*, 2000). Esta porosidade secundária, no caso das amostras M2-MCM22 e M4-MCM22 que foram sintetizadas com adição de LUVIQUAT, pode ter duas origens, os poros devido aos contatos interpartículas, formando meso e macroporos em forma de cunha, que são o resultado da natureza lamelar dos cristais das zeólitas da família MWW. Além disto, nessas amostras pode haver uma contribuição da adsorção nos meso e macroporos gerados após a remoção das moléculas de polímero por calcinação. Obviamente, é quase impossível separar esses efeitos neste tipo de material, mas é esperado que ele cause uma elevação no volume total de poros e uma pequena diminuição no volume de microporos (devido aos defeitos gerados nos cristais pela presença das moléculas de polímeros), resultando num aumento do volume de mesoporos nas amostras.

Na Figura 27 são mostradas as curvas de distribuição do volume de poros em função do seu diâmetro obtida pelo método do Barret, Joyner e Halenda (BJH), que é aplicado para caracterizar materiais mesoporosos. O método se aplica para faixa de poros com diâmetro maior que 2 nm, não sendo possível sua utilização para observar os microporos das amostras de MCM-22. Analisando essas curvas, é possível verificar que todas as amostras (com e sem adição do polímero) apresentam uma quantidade considerável de mesoporos com diâmetros na faixa de 4 a 100 nm, sendo que os poros com diâmetro inferior a 50 nm são classificados pela IUPAC como mesoporos, enquanto que poros maiores que 50 nm são considerados como macroporos. Uma análise mais criteriosa das curvas BJH, indicam que para as amostras M2-MCM22 e M4-MCM22 sintetizadas com LUVIQUAT o máximo da curva ocorre em valores de diâmetros de poros próximos a 40 nm. Enquanto que para a amostra padrão da zeólita MCM-22 esse máximo ocorre em 90 nm. Essa diferença na distribuição dos diâmetros de poros dos materiais deve ter sido induzida pelas moléculas de LUVIQUAT incorporadas nos cristais da zeólita MCM-22, que após remoção formam poros com diâmetros menores do que os originados pelos contatos dos cristais lamelares do material.

Figura 27 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e MCM-22



Fonte: Autor 2021.

As propriedades texturais das amostras calculadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio estão indicadas na Tabela 6. A amostra M2-MCM22 apresentou volume de mesoporos de $0,320 \text{ cm}^3/\text{g}$, expressivamente maior do que os valores obtidos para a amostra padrão de MCM-22 ($0,194 \text{ cm}^3/\text{g}$), além disto, esta amostra apresentou um pequeno ganho no volume de microporos em relação a MCM-22 padrão ($0,201 \text{ cm}^3/\text{g}$ contra $0,181 \text{ cm}^3/\text{g}$), demonstrando que a estrutura cristalina não foi afetada pela adição do polímero catiônico. É importante destacar que a área externa da amostra M2-MCM22 apresentou um incremento de cerca de 45% em relação a área externa apresentada pela MCM-22 padrão. Isto indica que a amostra M2-MCM22 apresentou um aumento expressivo na sua mesoporosidade sem afetar o volume microporoso, sendo

este comportamento ideal para uma metodologia eficiente de síntese de zeólita com porosidade secundária na região de mesoporos.

A amostra M4-MCM22 apresentou um volume de mesoporos de 0,185 cm³/g, um valor um pouco inferior ao apresentado pela amostra MCM-22 padrão. Este resultado parece inconsistente, quando correlacionado com a quantidade de LUVIQUAT incorporado na amostra medido por termogravimetria. As medidas de TG indicam quantidades próximas de LUVIQUAT nas amostras M2-MCM22 e M4-MCM22, mas elas possuem volumes de mesoporos diferentes. Comparando-se a razão entre o volume de mesoporos e o volume de microporos (última coluna da Tabela 6) nas amostras, torna-se evidente que esses materiais apresentam proporção semelhantes de micro e mesoporos que são bem distintas das exibidas pela amostra de MCM-22 padrão. Então, a diferença no volume de mesoporos é explicada pelo menor volume microporoso da amostra M4-MCM22, indicando que essa amostra possui um grau de organização mais baixo, com contaminação por fases amorfas. Essa constatação é corroborada pela estimativa do grau de cristalinidade dessa amostra medido por DRX (Tabela 3), que é de apenas 71% contra o valor de 89% da amostra M2-MCM22.

Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras de MCM-22 com o molde mesoporoso obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio.

Amostra	A_{bet} (m²/g)	A_{externa} (m²/g)	A_{micro} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	Razão V_{meso}/V_{micro}
M2-MCM22	640	141	498	0,521	0,201	0,320	1,59
M4-MCM22	411	80	330	0,318	0,133	0,185	1,39
MCM-22	542	91	450	0,375	0,181	0,194	1,07

Fonte: Autor, 2021.

5.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

Os perfis de dessorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) permitem obter informações sobre o número total de sítios ácidos e a distribuição relativa de suas forças. Contudo, não é possível determinar a natureza dos sítios, se são do tipo Brønsted (de natureza protônica) ou Lewis (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; TEKETEL et al. 2012). Segundo a literatura o primeiro pico mais intenso na região de baixa temperatura, entre 100 e 350 °C, pode ser atribuído aos sítios de acidez fraca, enquanto o segundo pico, normalmente de menor intensidade, acima de 350 °C, é associado aos sítios de acidez forte (KATADA *et al.*, 1997).

As curvas de TPD- NH_3 das amostras de MCM-22 com e sem adição de LUVIQUAT são mostradas na Figura 28. Essas análises exibem um pico mais intenso na região de baixa temperatura (100-350°C) o qual corresponde à remoção da amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, como grupos silanóis terminais (Si-OH), ou espécies de alumínio extra-rede. Contudo, em todas as amostras foi observado que há um alargamento (ombro) no pico nas regiões de 350 a 500 °C, que indica a dessorção de amônia em temperaturas mais elevadas, sendo normalmente associada a dessorção de amônia protonada sobre a superfície da zeólita (KARGE, 1991; ALBUQUERQUE, 2006; YIN et al., 2014). Este primeiro pico também pode estar associado à dessorção das moléculas de amônia (NH_3) fisissorvidas por meio da ligação de hidrogênio a cátions de amônia (NH_4^+), os quais são resultantes da quimissorção da amônia em sítios ácidos de Brønsted (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015).

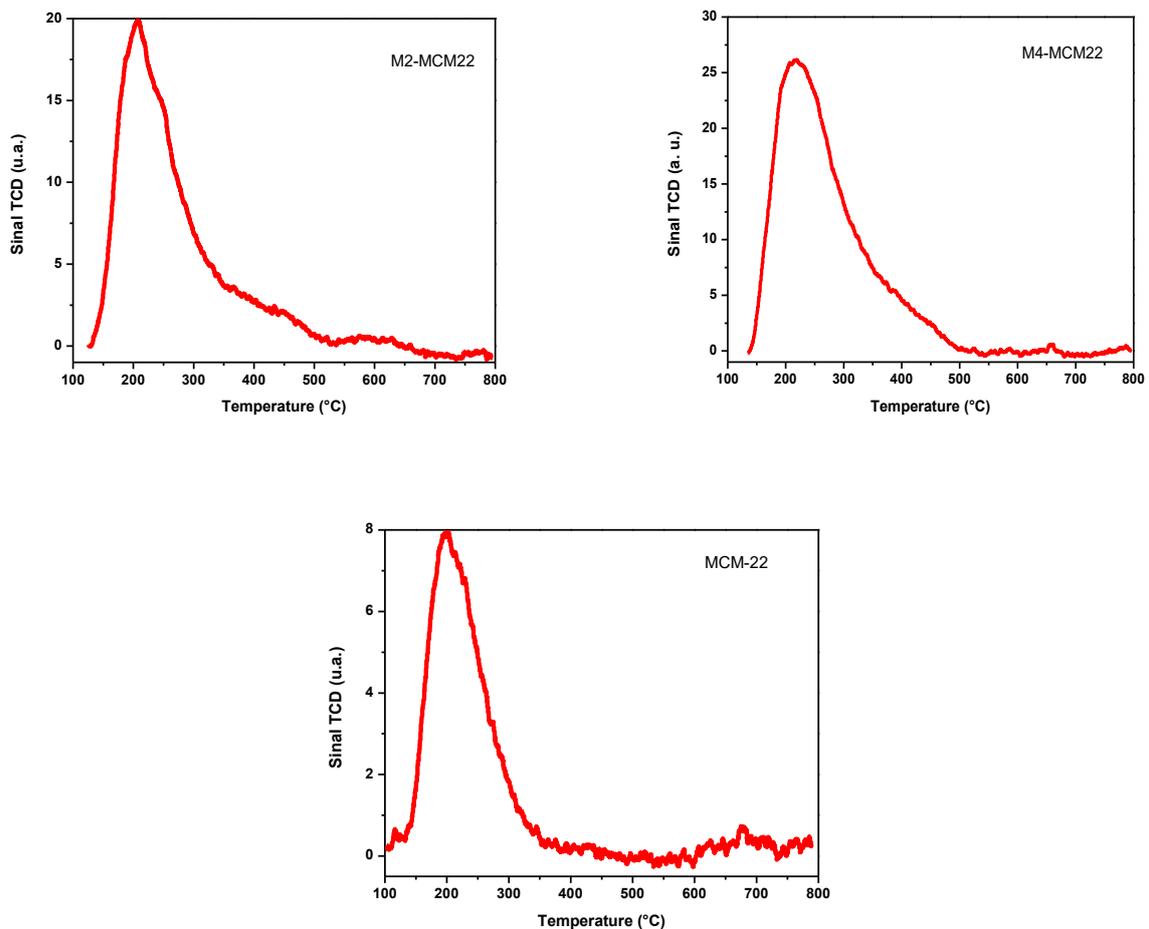
Na Tabela 7 são apresentados os resultados da quantificação dos perfis de dessorção para estimar a concentração de sítios ácidos nas amostras. Aparentemente todas as amostras apresentam acidez predominante fraca.

Tabela 7- Acidez das amostras M2-MCM22, M4-MCM22 e MCM-22 padrão estimada por TPD-NH₃.

Amostra	Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Fraca	Forte	Total
M2-MCM22	202	36	238
M4-MCM22	137	0	137
MCM-22	158	0	158

Fonte: Autor, 2021.

Figure 29 - Curvas de TPD-NH₃ para as amostras M2-MC22, M4-MCM22 e MCM-22 convencional.



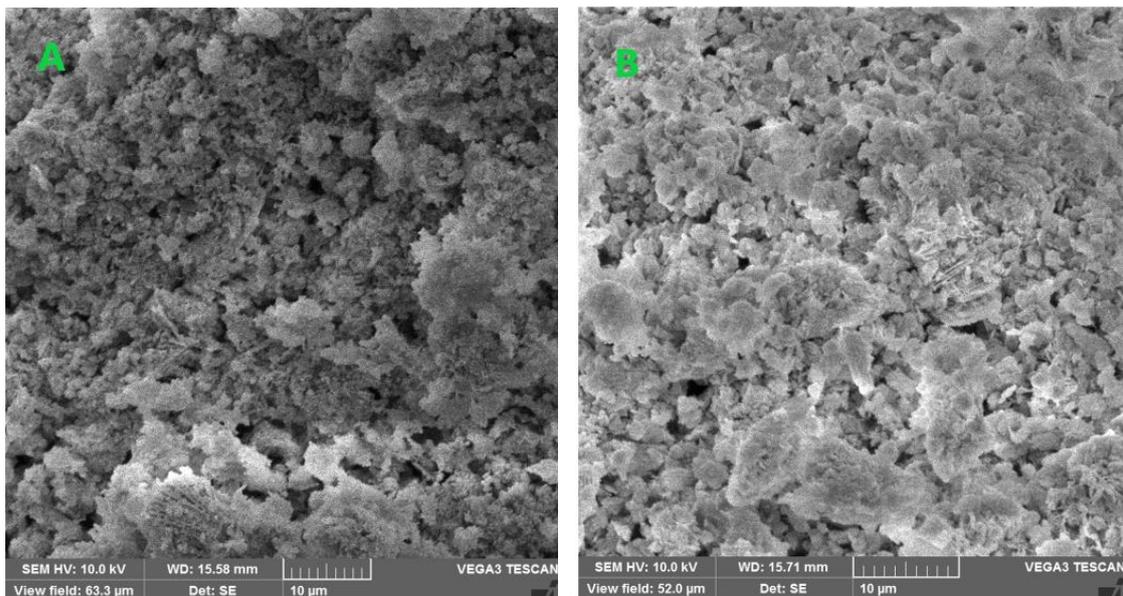
Fonte: Autor, 2021.

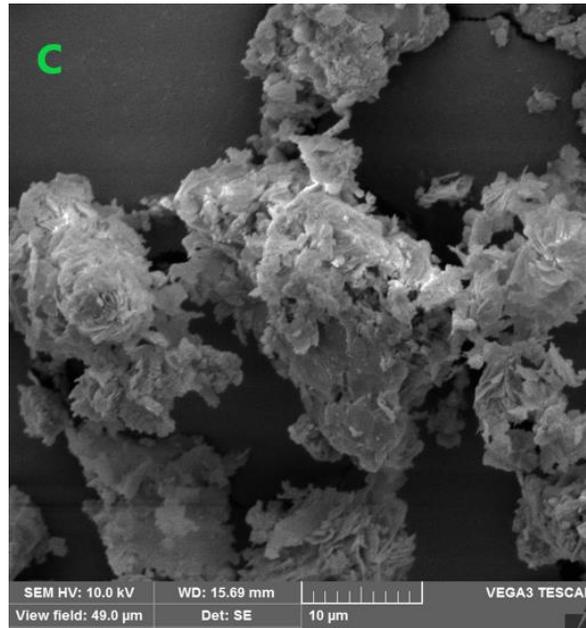
5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 30 apresenta a micrografia das amostras M2-MCM22 e M4-MCM22, com polímero LUVIQUAT e da MCM-22 padrão obtida sem polímero.

Nas micrografias das amostras M2-MCM22 e M4-MCM22 sintetizadas com LUVIQUAT mostrada nas Figuras 26(A) e (B), pode ser observado um material com morfologia irregular sem a presença de cristais com formas regulares aparentes. No caso da amostra de MCM-22 padrão, mostrada na Figura 26(C), é possível observar regiões com aglomerados de cristais lamelares de formato arredondados. Este tipo de morfologia é comumente observado em amostras de MCM-22 reportadas na literatura (SANTO *et al.*, 2011; CARRIÇO, 2012).

Figura 30 - Micrografias das zeólitas calcinadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (A) M2-MCM22, (B) M4-MCM22, (C) MCM-22.





Fonte: Autor, 2021.

As diferenças nas propriedades das amostras sintetizadas com adição de 2 e 4% de LUVIQUAT permitem concluir que há uma quantidade ideal de polímero no meio reacional para a formação de porosidade secundária na MCM-22 é cerca de 2% da massa de sílica na mistura reacional. A adição de maiores quantidades, altera a química do gel, resultando em amostras de menor grau de cristalinidade.

CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

A partir do estudo de diversos parâmetros relacionados a síntese da zeólita MCM-22 com adição dos polímeros catiônicos LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

- A adição dos polímeros catiônicos causa alterações nas propriedades químicas e físicas do gel utilizado para a cristalização da zeólita MCM-22, dificultando a nucleação e o crescimento dos cristais da fase zeolítica MWW;
- Nas sínteses com adição dos polímeros LUVIQUAT, DADMAC e PDADMAC só foi possível a formação da MCM-22 com LUVIQUAT, empregando uma metodologia especial de síntese com envelhecimento da mistura reacional antes da cristalização hidrotérmica;
- A presença dos polímeros aumenta o tempo necessário para a cristalização da zeólita MCM-22. Nos experimentos com LUVIQUAT foi necessário cerca de 120 h, enquanto que a amostra padrão pode ser formada entre 24 e 48 h;
- As análises termogravimétricas indicam que há um limite para a quantidade de LUVIQUAT incorporado nos cristais da zeólita MCM-22 por síntese hidrotérmica, independentemente da concentração de polímero disponível no meio reacional;
- Existe uma concentração ideal de polímero no meio reacional para a formação de porosidade secundária na zeólita MCM-22. No caso do polímero LUVIQUAT foi cerca de 2% da massa de sílica na mistura reacional. A adição de maiores quantidades altera a química do gel, resultando em amostras de baixa cristalinidade ou amorfas;
- Os valores de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) das zeólitas MCM-22 sintetizadas com LUVIQUAT são muito inferiores aos da mistura reacional indicando que o polímero interage fortemente com os precursores de Al da solução, elevando a sua quantidade no sólido final.

- As amostras de MCM-22 sintetizadas com LUVIQUAT possui volumes de mesoporos maiores do que os zeólita MCM-22 padrão, indicando que o polímero induz a formação de mesoporos;
- As medidas de distribuição de diâmetros de poros indicam que o polímero LUVIQUAT induz a geração de mesoporos com diâmetros menores do que os originados pelos contatos dos cristais lamelares da MCM-22 padrão.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função da execução desse trabalho foram identificadas diversas possibilidades de estudos para dar sequência ou mesmo esclarecer aspectos importantes dessa pesquisa, dentre estes podemos destacar:

- Avaliar outros polímeros hidrossolúveis para melhor compreender a relação entre as propriedades dos polímeros, com destaque para propriedades como: massa molecular média da cadeia, carga da molécula, viscosidade em solução, solubilidade e estabilidade em meios alcalinos, entre outras;
- Avaliar a síntese de outras zeólitas com os polímeros testados nesse trabalho, de forma a identificar se as principais características observadas na síntese da MCM-22 podem ser estendidas para outras zeólitas;
- Estudar a síntese de zeólitas MCM-22 na presença dos mesmos polímeros solúveis estudados no trabalho, porém usando a metodologia de síntese por conversão de gel seco;
- Estudar a síntese da MCM-22 na presença dos mesmos polímeros solúveis estudados no trabalho, mas com adição de cristais sementes de MCM-22 como método para facilitar a cristalização da fase zeolítica;
- Realizar a síntese de MCM-22 na presença dos mesmos polímeros solúveis estudados no trabalho, porém usando diferentes materiais precursores como fontes de Al e Si, de forma a se obter amostras com maior grau de cristalinidade ou com tempos de cristalização menores;
- Avaliar o emprego de moléculas aminoácidos como gerador de mesoporosidade na zeólita MCM-22 em comparação com os polímeros catiônicos estudados neste trabalho;

- Estudar técnicas alternativas de remoção de parte dos polímeros após o processo de cristalização da zeólita MCM-22, tais como: extração com solventes, soluções alcalinas, ou soluções oxidantes contendo peróxidos de hidrogênio, entre outras;
- Avaliar a síntese da zeólita MCM-22 na presença dos mesmos polímeros solúveis estudados no trabalho, porém com agentes direcionadores de estruturas diferentes do hexametilenoimina empregado em todos os experimentos desse estudo;
- Estudar a síntese da zeólita MCM-22 na presença biopolímeros, como: celulose, amido, lignina, quitosana, entre outros;

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

ARAFAT, A., JANSEN, J. C., EBAID, A. R., & VAN BEKKUM, H. (1993). Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5. **Zeolites**, 13(3), 162-165.

ABELLO, S.; BONILLA, A.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1-2, p. 191-198, 2009.

ALBUQUERQUE, Angela. [V,Al]-MCM-22 - um catalisador redox bifuncional. 2006. 110p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP (2018).

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.

AMGARTEN, Dione Rodrigues. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP (2006).

AHMED, M. H. M. et al. Development of desilicated EU-1 zeolite and its application in conversion of dimethyl ether to olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 207, p. 9-16, 2015

BARROS, M. A. S. D. et al. Binary ion exchange of metal ions in Y and X zeolites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 413-421, 2003.

BECK J. S. *et al.*, *US. Patent* 5.108.725 (1992).

BECK, J. S. et al. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chemistry of materials**, v. 6, n. 10, p. 1816-1821, 1994.

BERLIER, G. et al. Behavior of extraframework Fe sites in MFI and MCM-22 zeolites upon interaction with N₂O and NO. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22377-22385, 2005.

BERENQUER-MURCIA, Á. et al. Binderless thin films of zeolite-templated carbon electrodes useful for electrochemical microcapacitors with ultrahigh rate performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 25, p. 10331-10334, 2013.

JACOBS, P. A., FLANIGEN, E.M., JANSEN, J.C., & VAN BEKKUM, H. (2001). **Introdução à Ciência e Prática Zeolite**. Elsevier, 2ªEd, p 261.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170-180, 2009.

BHANDARI, V. M. et al. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2599-2608, 2006.

BRAGA, A.A.C. & MORGAN, N.H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, 30: 178-188.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites in Handbook Of Hydrothermal Technology. 2001.

BRECK, D. W. **Crystalline zeolite s**. U.S. Patent n. 3,054,657, 18 set. 1962.

CAVALCANTI, R. K. B. C. et al. Mineral make up developed from natural and organophilic bentonite clays. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 266-275, 2018.

CABRAL, R. P. B. et al. Síntese dos suportes zeólita beta e SAPO-5 destinados a reação de HCC. In: **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. 2005.

CALSAVARA, V. et al. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1179-1184, 2000.

CARRIÇO, C. S. et al. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and mesoporous materials**, v. 181, p. 74-82, 2013

CUNDY, C. S., & COX, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical reviews**, 103(3), 663-702.

COX, S. M.; CANDY, B.H. Class-D audio amplifiers with negative feedback. **SIAM Journal on Applied Mathematics**, v. 66, n. 2, p. 468-488, 2005.

CHU, N. et al. Nestlike hollow hierarchical MCM-22 microspheres: synthesis and exceptional catalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 9, p. 2757-2763, 2010.

CARRILO, A.I. *et al.*, Introduction of Mesoporosity in Zeolites Using Nanoparticles as hard Template. NSTI-Nanotech 2008, ISBN 978-1-4200-8503-7. Vol 1.

ČEJKA, J. et al. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. **Microporous and mesoporous materials**, v. 53, n. 1-3, p. 121-133, 2002.

CSICSERY, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. **Zeolites**, v. 4, n. 3, p. 202-213, 1984.

CORMA, A. et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, n. 6709, p. 353, 1998.

CHRISTENSEN, C. H. et al. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3-4, p. 117-122, 2007.

DĄBROWSKI, A. et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 91-106, 2004.

DELITALA, C. et al. (2009). Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, 118(1-3), 1-10.

DI RENZO, F.; CAMBON, H.; DUTARTRE, R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. **Microporous Materials**, v. 10, n. 4-6, p. 283-286, 1997.

DYER, A. An introduction to zeolite molecular sieves p. 68. 1988.

DONG, Y. et al. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. **Journal of colloid and interface science**, v. 348, n. 2, p. 585-590, 2010.

DYER, A. et al. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 12, p. 3798-3804, 2000.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and mesoporous materials**, v. 90, n. 1-3, p. 73-80, 2006.

DU, H. et al. Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite. **Microporous and mesoporous materials**, v. 40, n. 1-3, p. 305-312, 2000.

DÍAZ, U.; VIDAL-MOYA, J. A.; CORMA, A. Synthesis and characterization of hybrid organozeolites with high organic content. **Microporous and mesoporous materials**, v. 93, n. 1-3, p. 180-189, 2006.

DOULA, M. K. Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe oxide system. **Water research**, v. 40, n. 17, p. 3167-3176, 2006.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of colloid and interface science**, v. 280, n. 2, p. 309-314, 2004.

EGEBLAD, K. et al. Templating mesoporous zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 946-960, 2007.

ESPINDOLA, Henrique Silva. Análise dos processos de formação de mesoporos em zeólitas do tipo ZSM-5 comercial. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS, Porto Alegre (2017).

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of colloid and interface science**, v. 280, n. 2, p. 309-314, 2004.

FREIRE, V. A. Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: síntese e caracterização. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós

Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande (2016).

GARCIA-MARTINEZ, J. et al. Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction. **ChemCatChem**, v. 6, n. 11, p. 3110-3115, 2014.

GARCIA, Luciene Stivanin. Influência dos Parâmetros de Síntese nas Propriedades da Zeólita MCM-22. **Mestrado (Dissertação)**. Rio de Janeiro, 2008.

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

GIANETTO, A. et al. Theoretical and practical aspects of circulating fluidized bed reactors (CFBRs) for complex chemical systems. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2219-2225, 1990.

GROEN, J. C. et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 2, p. 355-360, 2007.

GIUDICI, Roberto. **Synthesis, dealumination, and adsorption behavior of mordenite extrudates**. 1999. Tese de Doutorado. ETH Zurich.

GEORGIEV, D. et al. Synthesis of NaA zeolite. In: **Proc. of 12th Int. Conf. on Mechanics and Technology of Composite Materials**. 2009. p. 22-24.

GÜRAY, I., WARZYWODA, J., BAC, N., & SACCO JR, A. (1999). Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. **Microporous and mesoporous materials**, 31(3), 241-251.

GRAU-ATIENZA, A. et al. Magnetically separable mesoporous Fe₃O₄/silica catalysts with very low Fe₃O₄ content. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 138-143, 2016.

GROEN, J. C. et al. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Microporous and mesoporous materials**, v. 114, n. 1-3, p. 93-102, 2008.

GROEN, J. C. et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, n. 1-2, p. 29-34, 2004.

IVANOVA, I. I.; KNYAZEVA, E. E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3671-3688, 2013.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M.. **Zeolite, clay, and heteropoly acid in organic reactions**. Tokyo: Kodansha, 1992.

- JUNG, H. J. et al. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 1, p. 65-74, 2007.
- JUTTU, G.G.; LOBO, R. F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, n. 1-3, p. 9-23, 2000.
- JI, Y. J., XU, H., WANG, D. R., XU, L., JI, P., WU, H., & WU, P. (2013). Mesoporous MCM-22 zeolites prepared through organic amine-assisted reversible structural change and protective desilication for catalysis of bulky molecules. **ACS Catalysis**, 3(8), 1892-1901.
- KARGE, H. G. In: G. ÖHLMANN, H. PFEIFER, FRICKE, R. (eds), **Catalysis and adsorption by zeolites**. Stud. Surf. Sci. Catal., v. 65, Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 13.
- KANG, M. et al. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures. **Applied catalysis A: general**, v. 327, n. 2, p. 261-269, 2007.
- KATADA, N., SUZUKI, K., NODA, T., SASTRE, G., & NIWA, M. (2009). Correlation between Brønsted acid strength and local structure in zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(44), 19208-19217.
- KAMINSKI, P. et al. Zeolite MCM-22 modified with Au and Cu for catalytic total oxidation of methanol and carbon monoxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 5, p. 2147-2159, 2013.
- KUMAR, G. S. et al. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, n. 1-2, p. 38-44, 2007.
- KOLLÁR, M. et al. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. **Microporous and mesoporous materials**, v. 99, n. 1-2, p. 37-46, 2007.
- KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447-467, 2016.
- LAWTON, S. L. et al. Zeolite MCM-49: a three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3788-3798, 1996.
- LAWTON, S. L. et al. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 1-2, p. 109-117, 1998.
- LANDE, S. V. et al. Zinc-modified MCM-22 as potential solid acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation reaction. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 11, n. 1, p. 407-415, 2013.
- LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISET, M. m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite. 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems. **Microporous and mesoporous materials**, v. 67, n. 2-3, p. 235-244, 2004.

LEITE, R. C. N. **Síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio**. 2011. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado. UFCG.

LEONOWICZ, M. E. et al. MCM-22: a molecular sieve with two independent multidimensional channel systems. **science**, v. 264, n. 5167, p. 1910-1913, 1994.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.

LEITE, R. C. N.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Static synthesis and characterization of MCM-22 zeolite applied as additive in fluid catalytic cracking operations. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 3, n. 2, 2009.

LI, J. et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 115-122, 2014.

LILGA, M. A. et al. Metal ion separations using electrically switched ion exchange. **Separation and purification technology**, v. 11, n. 3, p. 147-158, 1997.

LI, Y.; YANG, W.. Microwave synthesis of zeolite membranes: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 316, n. 1-2, p. 3-17, 2008.

LIU, Z., SHEN, S., TIAN, B., SUN, J., TU, B., & ZHAO, D. (2004). Static synthesis of high-quality MCM-22 zeolite with high SiO₂/Al₂O₃ ratio. **Chinese Science Bulletin**, 49(6), 556-561.

Li, K., BEAVER, M., SPERONELLO, B. e GARCÍA-MARTÍNEZ, J., Surfactant-Templated Mesosstructuring of Zeolites: From Discovery to Commercialization, In: García-Martínez, J. e Li, K. (Eds.). **Mesoporous Materials**. Weinheim: Wiley-VCH. 2015, p. 321-345.

LI, W.; ZHAO, D. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. **Chemical Communications**, v. 49, n. 10, p. 943-946, 2013.

LIU, S. et al. Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1-3, p. 269-274, 2008.

LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. 1994.

LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties—A case revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.

LIMA, W. S. Desenvolvimento de catalisadores Co/Ru suportados na Zeólita MCM-22 destinado à aplicação na síntese de Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande (2015).

- LUNA, F. J. et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química nova**, 2001.
- LUQMAN, M. et al. (Ed.). **Ion exchange technology II: applications**. Springer Science & Business Media, 2012.
- MARTINS, L. **Combinação de direcionadores estruturas e de poros na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol**. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.
- MAJANO, G. et al. Zeolite Beta nanosized assemblies. **Microporous and mesoporous materials**, v. 80, n. 1-3, p. 227-235, 2005.
- MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1-2, p. 131-145, 1999.
- MEIER, W.; OLSON, D. Atlas of Zeolite Structure Types, Eds.: Structure Commission of the IZA. **Zeolites**, v. 12, p. 449, 1992.
- MELONI, D. et al. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, n. 1-2, p. 55-66, 2001.
- MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F.-S.. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, v. 4, n. 4, p. 292-301, 2009.
- MINACHEV, K. M.; ISAKOV, Y. I. CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITES-GENERAL REVIEW. **ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES**, n. 121, p. 451-460, 1973.
- MONNIER, A. et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science**, v. 261, n. 5126, p. 1299-1303, 1993.
- MÖLLER, K. et al. One-step synthesis of hierarchical zeolite beta via network formation of uniform nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 14, p. 5284-5295, 2011.
- MÖLLER, K.; BEIN, T.. Mesoporosity—a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689-3707, 2013.
- MUMPTON, F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceeding of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3463-3470, 1999.
- NAKANO, T.; IKEMOTO, Y.; NOZUE, Y. Electron Spin Resonance Study and Orbital Degeneracy of Potassium Clusters in Zeolite LTA. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 71, n. Suppl, p. 199-201, 2002.
- PABALAN, R. T.; BERTETTI, F. P. Cation-exchange properties of natural zeolites. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 45, n. 1, p. 453-518, 2001.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530-2542, 2008.

PAN, S. et al. Mesoporous EU-1 zeolite synthesized in the presence of cationic polymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 235, p. 246-252, 2016.

PIRES, C. T. G. V. M. Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas-SP (2010).

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y caracterización de la zeólita mcm-22 y de su precursor laminar. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 795-802, 2003.

PETROV, I.; MICHALEV, T. Synthesis of zeolite A: A review. **НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ**, v. 51, p. 30-35, 2012.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. **Embrapa Instrumentação-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2009.

PRASOMSRI, T. et al. Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41. **Chemical Communications**, v. 51, n. 43, p. 8900-8911, 2015.

PUPPE, L.; WEISSER, J. **Crystalline aluminosilicate PSH-3 and its process of preparation**. U.S. Patent n. 4,439,409, 27 mar. 1984.

QUINTELA, P. H. L. Síntese da zeólita MCM-22 a partir de sistema reacional contendo sódio e potássio e desenvolvimento de catalisadores ácidos com topologia MWW modificada. **Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande**. Campina Grande (2016).

ROTH, W. J.; ČEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43-53, 2011.

RUBIN, M. K., CHU, P. U.S. patent 4,954,325 (1990)

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use**. U.S. Patent n. 4,954,325, 4 set. 1990.

ROLAND, E. et al. **Method of preparing zeolite Y**. U.S. Patent n. 5,223,240, 29 jun. 1993.

REED, M. A. et al. Conductance of a molecular junction. **Science**, v. 278, n. 5336, p. 252-254, 1997.

REN, X. LIANG, J. WANG, J. H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene. **Journal of Porous Materials**, v. 13, n. 3-4, p. 353-357, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

ROBSON, H. **Verified synthesis of zeolitic materials**. Gulf Professional Publishing, 2001.

RAHMANI, M.; TAGHIZADEH, M. Synthesis optimization of mesoporous ZSM-5 through desilication-reassembly in the methanol-to-propylene reaction. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 122, n. 1, p. 409-432, 2017.

RAVISHANKAR, R.; LI, M. M.; BORGNA, A. Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis today**, v. 106, n. 1-4, p. 149-153, 2005.

RIBEIRO, C. G. et al. Estudo sobre a Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 3, p. 1-4, 2004.

REIS, D. C. N. S. P. Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico. Monografia apresentada ao curso de especialização- Tecnologia Industrial Farmaceutica, Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ (2013).

SADOWSKA, K. et al. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 195-205, 2013.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229– 243, 2015.

SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite MCM-22 tetraethyl orthosilicate using alternative as source of silica; Síntese da zeólita MCM-22 utilizando o tetraetilortossilicato como fonte alternativa de sílica. 2011.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1996. p. 1-46.

SENA, R. S. F. Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da Região Amazônica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém (2013).

SERRANO, D. P. et al. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.

SILVA, B. J. B. Obtenção de materiais com estrutura hierárquica de poros através da dessilicação da Zeólita ZSM-22. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Maceió (2017).

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and applied chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SILVA, D. L. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós graduação em engenharia de materiais -UFPB, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (2013).

SILVA, E. D. Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5: avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos UFSCar – São Carlos/SP (2012).

SMITH, Joseph V. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 1, p. 149-182, 1988.

SZOSTAK, R.; THOMAS, T. L.; SHIEH, D. C. Comparative study of dipropylamine-directed synthesis of SAPO molecular sieves. **Catalysis letters**, v. 2, n. 1, p. 63-69, 1989.

SONG, J. et al. Stable, porous, and bulky particles with high external surface and large pore volume from self-assembly of zeolite nanocrystals with cationic polymer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 23, p. 8609-8613, 2008.

SCHMIDT, I. et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 12, p. 4416-4418, 2001.

SCHMAL, M. et al. Synthesis and characterization of Pt/Fe–Zr catalysts for the CO selective oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1-2, p. 1-10, 2011.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. **Adsorption**, v. 12, n. 5-6, p. 309-316, 2006.

TOWNSEND, R. P.; COKER, E. N. Ion exchange in zeolites. In: **Studies in surface science and catalysis**. Elsevier, 2001. p. 467-524.

TCHERNEV, D. I. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, n. 1, p. 589-617, 2001.

TAO, Y. et al. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. **Chemical reviews**, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.

TANG, T. et al. Organic template-free synthesis of zeolite Y nanoparticle assemblies and their application in the catalysis of the Ritter reaction. **RSC Advances**, v. 7, n. 13, p. 7711-7717, 2017.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K.. Synthesis of mesoporous zeolite A by resorcinol-formaldehyde aerogel templating. **Langmuir**, v. 21, n. 2, p. 504-507, 2005.

VAN BEKKUM, H.; KOUWENHOVEN, H. W. Zeolites and fine chemicals. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1988. p. 45-59.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, p. 1515-1524, 2014.

VALTCHEV, V.; TOSHEVA, L. Porous nanosized particles: preparation, properties, and applications. **Chemical reviews**, v. 113, n. 8, p. 6734-6760, 2013.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. I. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, 1995.

NETO, V. N. et al. Variabilidade espacial de atributos físico-químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico em sistema plantio direto. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 1, 2014.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. Structural Chemistry and Properties of zeolites. **Zeolites and ordered porous solids**, p. 1, 2011.

WENNERBERG, J.; OLOFSSON, C.; FREJD, T. Zeolite β -Induced Rearrangement of Alkoxybenzyl Allyl Ethers to Aldehydes and Ketones. 5.1 Variation of the Allylic Moiety. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 11, p. 3595-3598, 1998.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D.. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1-3, p. 78-84, 2006.

WANG, J. et al. Acidity and porosity modulation of MWW type zeolites for Nopol production by Prins condensation. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1131-1135, 2011.

WANG, B. et al. Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 15, n. 4, p. 334-338, 2008.

WU, P.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T. Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 22, n. 1-3, p. 343-356, 1998.

WENDLANDT, W. W. Em *Thermal Analysis in Chemical Analysis*; Ewing, P. J.; Winefordner, J. D., eds.; 3rd ed., John Wiley: New York, 1986, vol. 19).

WANG, Y. et al. Zeolitization of diatomite to prepare hierarchical porous zeolite materials through a vapor-phase transport process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1812-1818, 2002.

- WEI, X.; SMIRNIOTIS, P. G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Microporous and mesoporous materials**, v. 97, n. 1-3, p. 97-106, 2006.
- WANG, H.; PINNAVAIA, T. J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 45, p. 7603-7606, 2006.
- WANG, L. et al. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 58-67, 2010.
- WANG, X. et al. Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite using cationic polymer as mesoporous template. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 10, 2011.
- WANG, Y. et al. A DFT study on isomorphously substituted MCM-22 zeolite. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 32, p. 6730-6734, 2004.
- WENDLANDT, W. W. Thermal analysis. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.1. (Chemical analysis, v.19)
- WEI, Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7234-7261, 2015
- WU, P.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T. Micropor. **Mesopor. Mater.**, v. 22, p. 343, 1998.
- XIAO, F.-S. et al. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 19, p. 3090-3093, 2006.
- YANG, Z. X.; XIA, Y. D.; MOKAYA, R. Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template. **Advanced Materials**, v. 16, n. 8, p. 727-732, 2004.
- YILMAZ, B.; MÜLLER, U. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 6-7, p. 888-895, 2009.
- YAN, Z. et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, n. 1-2, p. 153-167, 2003.
- YUE, Y. et al. From natural aluminosilicate minerals to hierarchical ZSM-5 zeolites: A nanoscale depolymerization–reorganization approach. **Journal of catalysis**, v. 319, p. 200-210, 2014.
- YANAGISAWA, T. et al. The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 63, n. 4, p. 988-992, 1990.

YANAGISAWA, T. et al. Trimethylsilyl derivatives of alkyltrimethylammonium–kanemite complexes and their conversion to microporous SiO₂ materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 63, n. 5, p. 1535-1537, 1990.

YIN, C. et al. One-step synthesis of hierarchical mesoporous zeolite Beta microspheres from assembly of nanocrystals. **Journal of colloid and interface science**, v. 397, p. 108-113, 2013.

YOO, W. C. et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 147-157, 2012.

ZAMZOW, M. J. et al. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. **Separation science and technology**, v. 25, n. 13-15, p. 1555-1569, 1990.

ZHU, X. et al. Post-treatment with ammonium hexafluorosilicate: An effective way to synthesize high silica MCM-22 zeolite. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 11, p. 742-746, 2005.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstroms pores. **science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

ZOCOLA, María Evangelina. Generación de mesoporosidad en zeolita HY mediante la técnica de despolimerización-recristalización. 2015. Proyecto: "Mecanismos de reacción en la formación de aromáticos en productos del FCC. Modificaciones al co-procesar bio-oils" CAID 2011 # 501 201101 00329 LI - Disponible em <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/1491/8.8.3.pdf>

ZHU, H. et al. Nanosized CaCO₃ as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 1134-1139, 2007.

ZHU, J. et al. Highly mesoporous single-crystalline zeolite beta synthesized using a nonsurfactant cationic polymer as a dual-function template. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 6, p. 2503-2510, 2014.

ZHU, H. et al. Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17257-17264, 2008.

