



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



BRUNO JOSÉ BARROS DA SILVA

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS  
ATRAVÉS DA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22**

MACEIÓ

2017

BRUNO JOSÉ BARROS DA SILVA

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS  
ATRAVÉS DA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

MACEIÓ

2017

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

S586o Silva, Bruno José Barros da.

Obtenção de materiais com estruturas hierárquicas de poros através da Dessilicação da Zeólita ZSM-22 / Bruno José Barros da Silva. ó 2017.  
83 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

Coorientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) ó Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 98-112.

1. Zeólita. 2. ZSM-22. 3. Dessilicação. 4. Organossilano. 5. Mesoporos.  
I. Título.

CDU: 66.065.3:549.67

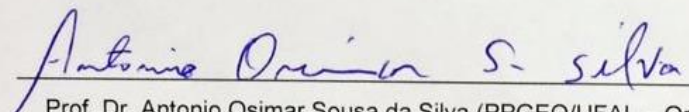
Bruno José Barros da Silva

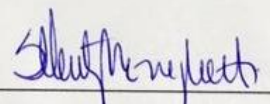
**OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA  
DE POROS ATRAVÉS DA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22**

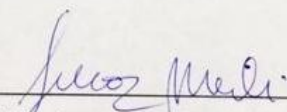
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

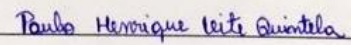
Aprovada em: Maceió, 10 de Março de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**

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

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (PPGEQ/UFAL – Coorientadora)

  
Prof. Dr. Lucas Meiri (PPGEQ/UFAL)

  
Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)

## AGRADECIMENTOS

- A minha família, especialmente a minha avó (*in memorian*), pelo suporte, conforto e carinho;
- A Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRÁS);
- Ao Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, pela orientação, conhecimentos passados, paciência, paciência, paciência....., e apoio acadêmico e pessoal;
- A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simoni Margareti Plentz Meneghetti, pela oportunidade da coorientação;
- Aos Professores Soraya Lira Alencar e Nehemias Rodrigues Alencar Júnior, por toda ajuda e apoio;
- Aos colegas Lenivaldo Valério e Pedro Maciel, pela amizade, auxílio e planejamento de experimentos, análises e discussões técnicas étlicas;
- Ao Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), especialmente a Ramiro Batinga pelo suporte ao laboratório e algumas análises de BET, e Lais Sarmento;
- A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho abordou a geração de mesoporosidade na zeólita ZSM-22 (estrutura TON). Numa primeira parte estudou-se a síntese da ZSM-22 via metodologia similar à apresentada por Valyocsik (1990), seguida por uma adição de um organossilano anfifílico trimetoxifenilsilano (TMPHS) no gel de síntese, e por outra via substituição de 20% da sílica requerida para a síntese por esferas de sílica nanométricas silanizadas por TMPHS. Na segunda parte estudou-se a formação de mesoporosidade por tratamento pós-síntese com solução de NaOH, variando-se a concentração de 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L<sup>-1</sup> à temperatura de 70°C por 1 hora. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio à -196°C, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (ATG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e dessorção de amônia à temperatura programada. Os catalisadores que apresentaram melhores propriedades texturais foram submetidos ao teste catalítico com a reação modelo de craqueamento do n-hexano. Os difratogramas das amostras sintetizadas mostraram que estas apresentaram os principais picos referente à estrutura TON, e que as amostras dessilicadas mantiveram na sua integralidade sua estrutura cristalina. As curvas termogravimétricas apresentaram quatro eventos de perda de massa, obtendo-se valores próximos a 10% de perda total. Os infravermelhos identificaram bandas de absorção características dos materiais zeolíticos. As micrografias da amostra TON-P mostraram aglomerados de cristais em forma cilíndrica com 2 µm de comprimento. A distribuição de diâmetro de poros das amostras dessilicadas apresentaram uma distribuição na faixa de 2 a 100 nm, comprovando-se uma de mesoporosidade adicional devido ao processo de dessilicação, havendo maior formação de mesoporos para as amostras submetidas aos tratamentos com maior concentração de OH<sup>-</sup>, o que provocou um aumento na acidez total pela diminuição da razão Si/Al. As amostras dessilicadas apresentaram uma menor conversão perante a precursora, mas tendo maior estabilidade na taxa de conversão, havendo uma seletividade para formação de propeno e isobutano.

**Palavras-chave:** Zeólita. ZSM-22. Dessilicação. Organossilano. mesoporos.

## ABSTRACT

The present work deals with the generation of mesoporosity in ZSM-22 zeolite (TON structure). In a first part the synthesis of ZSM-22 was studied through a methodology similar to that presented by Valyocsik (1990), followed by an addition of an amphiphilic trimethoxyphenylsilane organosilane (TMPHS) in the synthesis gel, and by another substitution of 20% of the silica required for the synthesis by silanized silica beads by TMPHS. In the second part, the formation of mesoporosity by post-synthesis treatment with NaOH solution was studied, varying the concentration of 0.2, 0.4 and 0.6 mol.L<sup>-1</sup> at a temperature of 70 °C per 1hour. The zeolites obtained were characterized by X-ray diffractometry (XRD), nitrogen adsorption at -196 °C, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (ATG), absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FT-IR) and desorption of ammonia at the programmed temperature. The catalysts that presented the best textural properties were submitted to the catalytic test with the n-hexane cracking model reaction. The diffractograms of the synthesized samples showed that they presented the main peaks referring to the TON structure, and that the desilicated samples maintained in their entirety their crystalline structure. The thermogravimetric curves presented four mass loss events, reaching values close to 10% of total loss. Infrared identified absorption bands characteristic of zeolitic materials. The micrographs of the TON-P sample showed crystal agglomerates in cylindrical form 2 µm in length. The pore diameter distribution of the desilicated samples presented a distribution in the range of 2 to 100 nm, proving one of additional mesoporosity due to the desilication process, with a higher formation of mesopores for the samples submitted to the treatments with higher OH<sup>-</sup> concentration, which caused an increase in the total acidity by the reduction of the Si/Al ratio. The desilicated samples presented a lower conversion compared to the precursor, but with higher stability in the conversion rate, with selectivity to formation of propene and isobutane.

**Keywords:** Zeolite. ZSM-22. Desilication. Organosilane. Mesoporous.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Unidades de construção secundária (SBU).....	18
Figura 2	Unidades primárias e secundárias de construção, forma e diâmetro do sistema poroso.....	19
Figura 3	Seletividade ao reagente.....	21
Figura 4	Seletividade ao produto.....	22
Figura 5	Seletividade por restrição ao estado de transição.....	22
Figura 6	Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.....	25
Figura 7	Estrutura da ZSM-22: (a) Representação dos anéis de 10 membros; (b) Canais de 5, 6 e 10 anéis da estrutura da ZSM-22 e (c) Dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22.....	26
Figura 8	Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.....	30
Figura 9	Esquema representativo da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.....	32
Figura 10	Formação de mesoporos através da dessilicação em zeólitas MFI com diferentes razões Si/Al.....	33
Figura 11	Difratogramas comparativos entre as amostras sintetizadas de ZSM-22 com o padrão da literatura: (a) TON-P, (b) TON-S, (c) TES e (d) Treacy e Higgins, 2007.....	49
Figura 12	Difratogramas comparativos entre as amostras dessilicadas com o padrão da literatura: (a) TON-PD0,2, (b) TON-PD0,4, (c) TON-PD0,6, (d) TON-SD0,2, (e) TON-SD0,4, (f) TON-SD0,6, (g) TESD0,2, (h) TESD0,4, (i) TESD0,6 e (j) Treacy e Higgins, 2007.....	49
Figura 13	Análise térmica da amostra TON-P.....	51
Figura 14	Análise térmica da sílica nanométrica após secagem.....	52
Figura 15	Análise térmica da sílica nanométrica silanizada após secagem.....	53
Figura 16	Análise térmica da amostra TES.....	54
Figura 17	Análise térmica da amostra TON-S.....	55
Figura 18	Espectros de absorção no infravermelho das zeólitas ZSM-22, (a) TON-P, (b) TON-S e (c) TES.....	56
Figura 19	Micrografia da amostra TONP com ampliação de 2.000 vezes.....	57
Figura 20	Micrografia da amostra TONP com ampliação de 6.000 vezes.....	57
Figura 21	Micrografia da amostra TONP com ampliação de 10.000 vezes.....	58
Figura 22	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras precursoras de ZSM-22.....	59
Figura 23	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com NaOH 0,2 mol.L <sup>-1</sup> .....	60
Figura 24	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com NaOH 0,4 mol.L <sup>-1</sup> .....	60
Figura 25	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com NaOH 0,6 mol.L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 26	Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as amostras precursoras de ZSM-22.....	62
Figura 27	Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas TON-P modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L <sup>-1</sup> .....	63
Figura 28	Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para	



	as zeólitas TON-S modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L <sup>-1</sup> .....	63
Figura 29	Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas TES modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L <sup>-1</sup> .....	64
Figura 30	Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> das amostras TONP, TONPD0,6, TONSD0,6 e TESD0,6.....	66
Figura 31	Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550°C para as amostras TON-P, TON-PD0,6, TON-SD0,6 e TESD0,6.....	68
Figura 32	Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> das amostras após 121 minutos de reação.....	69
Figura 33	Difratogramas de raios X das amostras antes e após 121 minutos de reação (a) TON-P-antes da reação, (b)TON-P-pós-reação, (c) TESD0,6-antes da reação e (d) TESD0,6-pós-reação.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas..	17
Tabela 2	Classificação de algumas zeólitas em relação aos seus poros.....	20
Tabela 3	Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede.....	23
Tabela 4	Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas de ZSM-22.....	39
Tabela 5	Código das amostras e condições de tratamento.....	40
Tabela 6	Condições iniciais de operação previstas para o cromatógrafo.....	46
Tabela 7	Resultados obtidos das sínteses e tratamento alcalino das amostras de ZSM-22.....	48
Tabela 8	Resultados das análises de DRX.....	50
Tabela 9	Resultados das análises térmicas da sílica nanométrica seca.....	52
Tabela 10	Resultados das análises térmicas da sílica nanométrica após a silanização.....	53
Tabela 11	Resultados das análises térmicas das amostras precursoras.....	55
Tabela 12	Propriedades texturais das zeólitas ZSM-22 precursoras e modificadas.....	65
Tabela 13	Resultados da caracterização de acidez obtidos por DTP-NH <sub>3</sub> .....	67
Tabela 14	Acidez total obtida por DTP-NH <sub>3</sub> das zeólitas TON-P e TESD0,6 antes e após 121 minutos de reação.....	69
Tabela 15	Distribuição dos produtos da reação do craqueamento do n-hexano após 121 minutos.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ALER	➤ Alumínio extra-rede
ATG	➤ Análises termogravimétricas
[Al]-MSU-S	➤ Estrutura desenvolvida pela Universidade Estadual do Michigan (MSU-S significa <i>Michigan State University Structure</i> )
APTMS	➤ 3-aminopropil-trimetoxissilano
BEA	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Beta)
BJH	➤ Barret, Joyner e Halenda
CTAB	➤ Brometo de cetiltrimetilamônio
DTP-NH <sub>3</sub>	➤ Dessorção de amônia à temperatura programada
DRX	➤ Difractometria de raios x
FAU	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Faujasita)
FCC	➤ Craqueamento catalítico com leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i> )
FER	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Ferrierita)
FT-IR	➤ Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier
HDMA	➤ 1,6-diaminohexano
IBTES	➤ isobutil-trietoxissilano
IZA	➤ Associação Internacional de zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i> )
ITQ-2	➤ Zeólita deslaminada desenvolvida no Instituto de Tecnología Química da Universidad Politécnica de Valencia
LTA	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Zeólita A)
MCM-22	➤ Tipo de estrutura zeolítica (MCM-22)
M41S	➤ Família de materiais mesoporosos, que inclui a MCM-41, MCM-48 e MCM-50
MEV	➤ Microscopia eletrônica de varredura
MFI	➤ Tipo de estrutura zeolítica (ZSM-5)
MOR	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Mordenita)
MTW	➤ Tipo de estrutura zeolítica (ZSM-12)
ODTMS	➤ Octadecil-trimetoxissilano
PHAPTMS	➤ Fenilaminopropil-trimetoxissilano
SAR	➤ Razão Sílica/Alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (do inglês: <i>silica/Alumina Ratio</i> )
SBA	➤ Estrutura mesoporosa na Universidade de Santa Bárbara (do inglês; <i>Santa Barbara Amorphous</i> )
SBU	➤ Unidades secundárias de construção (do inglês: <i>Secondary building units</i> )
SSU	➤ Subunidades estruturais (do inglês: <i>Subunits structure units</i> )
TEOS	➤ Tetraetilortossilicato
TON	➤ Tipo de estrutura zeolítica (ZSM-22)
TPHMS	➤ Trimetoxifenilsilano
TS-1	➤ Tipo de estrutura zeolítica (titanossilicalita-1)

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	16
<b>1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades</b> .....	17
<b>2.2</b>	<b>Síntese de Zeólitas pelo Método Hidrotérmico</b> .....	24
<b>2.3</b>	<b>ZSM-22</b> .....	26
2.3.1	Estrutura e Aplicações.....	26
2.3.2	Síntese da Zeólita ZSM-22.....	27
<b>2.4</b>	<b>Materiais Zeolíticos com Estrutura Hierárquica de Poros</b> .....	27
2.4.1	Dessilicação.....	32
<b>2.5</b>	<b>Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo</b> .....	34
<b>2.6</b>	<b>Técnicas de Caracterização</b> .....	35
2.6.1	Difratometria de Raios X.....	35
2.6.2	Análises Termogravimétricas.....	36
2.6.3	Adsorção de Nitrogênio a -196°C.....	36
2.6.4	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada.....	37
2.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
2.6.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	38
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	39
<b>3.1</b>	<b>Reagentes Utilizados</b> .....	39
<b>3.2</b>	<b>Nomenclatura das Amostras</b> .....	39
<b>3.3</b>	<b>Síntese das Zeólitas ZSM-22</b> .....	40
3.3.1	Síntese da ZSM-22 Convencional.....	40
3.3.2	Síntese da ZSM-22 na presença de Organossilano.....	41
3.3.3	Síntese da ZSM-22 na presença de Esferas de Sílica Nanométricas Silanizadas.....	41
<b>3.4</b>	<b>Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura</b> .....	42
<b>3.5</b>	<b>Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-22</b> .....	42

<b>3.6</b>	<b>Troca Iônica seguida de Tratamento Térmico para a Obtenção da Forma Ácida.....</b>	<b>42</b>
<b>3.7</b>	<b>Caracterização das Amostras.....</b>	<b>42</b>
3.7.1	Difratometria de Raios X.....	43
3.7.2	Análises Termogravimétricas.....	43
3.7.3	Adsorção de Nitrogênio a -196°C.....	44
3.7.4	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada.....	44
3.7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
3.7.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	45
<b>3.8</b>	<b>Avaliação Catalítica.....</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese das Amostras de ZSM-22 e Dessilicação.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização das Amostras.....</b>	<b>47</b>
4.2.1	Difratometria de raios X.....	48
4.2.2	Análises Termogravimétricas.....	50
4.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	55
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.2.5	Adsorção de nitrogênio a -196°C.....	58
4.2.6	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada.....	65
<b>4.3</b>	<b>Atividade Catalítica.....</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

## INTRODUÇÃO

Devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas, tais como acidez, seletividade de forma, estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas têm o seu uso consolidado como catalisadores heterogêneos nos processos de craqueamento catalítico (FCC), isomerização e alquilação (EGEBLAD; CHRISTENSEN; KUSTOVA, 2008). Entretanto, apesar dessas propriedades desejáveis, a presença apenas de microporos na estrutura das zeólitas impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos. Embora a limitação difusional seja usada, em alguns casos, para controlar a seletividade a um determinado tipo de reação, uma difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas nos microporos da zeólita limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis (MAJANO et al., 2005). Em processos envolvendo hidrocarbonetos, a limitação difusional contribui para a formação do coque, que provoca a desativação da zeólita por obstrução dos canais ou envenenamentos dos sítios ativos (RANGEL et al., 2003).

No início dos anos de 1990, foram sintetizadas as peneiras moleculares mesoporosas da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50), materiais que contêm poros distribuídos de maneira regular, na faixa de 2 a 50 nm, os quais proporcionaram a superação da limitação à difusão de moléculas volumosas envolvidas em importantes reações, sendo que estes materiais não possuem ordenamento cristalino, apresentando baixa estabilidade térmica e hidrotérmica, e reduzida atividade catalítica, limitando a sua aplicação em processos industriais (MARTENS et al., 2011). Assim, diversos estudos vêm sendo realizados no desenvolvimento de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros, em que haja a sinergia das propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão resultante da geração de mesoporosidade.

Um número significativo de procedimentos experimentais, pré ou pós-síntese, vem sendo sugeridos para a obtenção de zeólitas hierarquicamente estruturadas (BORGES e RANGEL, 2012; CHOI et al., 2006; CORMA et al., 1998; JANSSEN et al., 2003; LIU e PINNAVAIA, 2000; MADSEN e JACOBSEN, 1999; SAKTHIVEL et al., 2004; SCHMIDT et al., 2001; TAO; KANOY e KANEKO 2003; WANG et al., 2004; XIAO et al., 2006; YANG; XIA e MOKAYA, 2004). As metodologias de síntese mais bem sucedidas envolvem o uso de agentes geradores de mesoporosidade (agentes orgânicos e nanopartículas) ou nanomoldes (moldagem em nanoespaços), que geram sólidos com mesoporosidade intracristalina com uma estreita distribuição de tamanho de poros; isto resulta em sólidos contendo mesoporos,

além dos microporos intrínsecos das zeólitas. Além disso, pode ser gerada uma mesoporosidade intercrystalina, resultante da aglomeração dos cristais de zeólita com tamanhos nanométricos.

Uma das técnicas que tem sido utilizada extensivamente nos últimos anos como tratamento pós-síntese de diversas estruturas de zeólitas (MFI, MOR, FER, MTW, BEA), a fim de se obter mesoporosidade intracrystalina é a extração de silício da estrutura zeolítica, num processo denominado de dessilicação, o qual ocorre através de lixiviação com soluções alcalinas (GROEN; MOULIJN e PÉREZ-RAMIREZ, 2005). Em contraste com os tratamentos ácidos, o tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de Si da estrutura zeolítica sem alterar significativamente suas propriedades ácidas intrínsecas (TAO et al., 2006). A aplicação desta metodologia em zeólitas (principalmente em materiais com alto teor de silício) possibilita a formação de mesoporos, sendo que cada estrutura requer condições específicas de tratamento, tais como: concentração da base, temperatura, razão entre a massa de zeólita e o volume de solução alcalina, tempo de tratamento, intensidade de agitação, entre outras.

Dentre as várias zeólitas de interesse industrial, encontra-se a ZSM-22 (estrutura TON), a qual possui propriedades ácidas e seletividade que são particularmente desejáveis na indústria do petróleo. Algumas das suas aplicações estudadas incluem: isomerização de xilenos (MOBIL, 1984), metilação de tolueno a p-xileno, alquilação de hidrocarbonetos aromáticos (HOGAN; STEWART e WHITTAM, 1984) e isomerização de 1-butenos (MARK; SIMON e CHI, 1994). Por outro lado, a ZSM-22 por possuir uma estrutura de microporos unidimensionais, apresenta a difusão intracrystalina altamente limitada, o que afeta fortemente o desempenho catalítico nessas reações. Assim, a geração de mesoporos em zeólitas unidimensionais como a ZSM-22 é uma interessante alternativa para promover o seu uso efetivo como catalisador.

Neste contexto o presente trabalho propôs o estudo de três diferentes metodologias de síntese da zeólita ZSM-22, (i) síntese convencional; (ii) síntese com adição do organossilano trimetoxifenilsilano (TPHMS); (iii) síntese com adição de esferas de sílica nanométricas silanizadas, e posterior tratamento pós-síntese com NaOH para obtenção de mesoporosidade intracrystalina. As zeólitas HZSM-22 obtidas foram avaliadas na reação modelo de craqueamento do n-hexano. Foram verificados os efeitos na conversão do reagente e seletividade a produtos em função da presença de mesoporos e das propriedades ácidas e texturais dos catalisadores.

# 1 OBJETIVOS

## 1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral o estudo de três diferentes metodologias de síntese da zeólita ZSM-22 seguido de tratamento pós-síntese com soluções alcalinas para obtenção de mesoporosidade intracristalina.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Síntese da zeólita ZSM-22 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$  através do método convencional, com adição do organossilano trimetoxifenilsilano (TPHMS) e com adição de esferas de sílica nanométricas silanizadas no gel de síntese;
- Preparação das amostras de ZSM-22 (micro-mesoporosas), através de tratamento pós-síntese das amostras com NaOH, utilizando concentrações de 0,2, 0,4 e 0,6 M à temperatura 70 °C por 1 hora;
- Caracterização das amostras obtidas pelas técnicas: difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (ATG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e adsorção de nitrogênio a -196 °C;
- Submeter as amostras que obtiveram melhores resultados de propriedades texturais, a partir da adsorção de nitrogênio, a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>) e avaliação catalítica através da reação modelo de craqueamento de n-hexano, com base na conversão e seletividade a diversos produtos.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades

Em 1756, o químico e mineralogista sueco Axel Frederick Cronstedt descobriu a zeólita estilbita, que intumescia quando aquecida por uma chama, assim, dando origem a família dos aluminossilicatos hidratados chamados de zeólitas. A palavra zeólita é derivada das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra) (GUINNET e RIBEIRO, 2004).

Todavia, duzentos anos de trabalhos científicos foram necessários, desde a descoberta das zeólitas, para que esses materiais fossem aplicados como catalisadores (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A Tabela 1 apresenta uma cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas.

**Tabela 1 - Cronologia de algumas etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas.**

1756	<i>Cronstedt</i> descobre a estilbita.
1862	<i>St. Clair Deville</i> sintetiza a levinita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio.
1932	<i>McBain</i> criou o termo “peneira molecular”.
1930 - 1940`s	Trabalhos de <i>Barrer</i> em síntese e adsorção.
1949 -1954	Síntese das zeólitas A, X e Y ( <i>Milton e Breck</i> ) e comercialização ( <i>Union Carbide</i> ).
1962	<i>Mobil Oil Company</i> introduz o uso da zeólita X no craqueamento catalítico.
1960 - 1970`s	Síntese da ZSM-5 ( <i>Mobil</i> ), USY ( <i>Grace</i> ) que proporcionaram o desenvolvimento de numerosos processos comerciais seletivos: conversão do metanol em gasolina (MTG), isomerização de xilenos, etc.
1974	Uso da zeólita A na fabricação de detergentes, em substituição aos polifosfatos.
1982 -1986	Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc., aplicados à desparafinação, e conversão de metanol em olefinas (MTO).
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 ( <i>Mobil</i> ).
1994 – atual	Síntese de zeólitas nanocristalinas e modificações de zeólitas.

Fonte: Adaptado de GUINNET e RIBEIRO, 2004.

Atualmente, além do emprego como catalisadores nas áreas de petróleo e petroquímica, as zeólitas têm sido utilizadas na proteção ambiental, em reações tais como a redução de

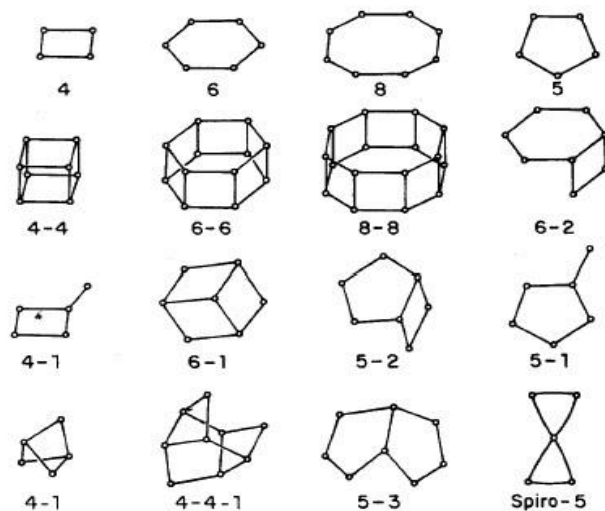
óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), a oxidação de compostos orgânicos voláteis (VOC's), o craqueamento catalítico de resíduo plásticos, a oxidação catalítica de contaminantes em água e a degradação fotocatalítica de contaminantes. Além disso, as zeólitas também são frequentemente utilizadas como adsorvente e trocadores iônicos (PÉREZ-PARIENTE, 2002).

As zeólitas são polímeros inorgânicos complexos e cristalinos, de origem natural ou sintética, baseadas num arranjo tridimensional constituída por tetraedros TO<sub>4</sub> (T= Si ou Al) interconectados através de um átomo de oxigênio em comum. Como o alumínio é trivalente, os tetraedros AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> induzem cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação (metais alcalinos ou alcalinos terrosos) (WRIGHT e LOZINSKA, 2011).

Atualmente são conhecidas cerca de 800 diferentes zeólitas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, descritas por códigos de três letras, que geralmente referem-se ao nome do mineral que origina a zeólita. Estes códigos estão listados no *Atlas of Zeolite Framework Types*, publicado pela *International Zeolite Association* (IZA).

Em geral, a microestrutura das zeólitas é mais bem descrita através das unidades secundárias de construção (SBU) (Figura 1). Os tetraedros são unidos uns aos outros por átomos de oxigênio para formar uma estrutura maior, dependendo da zeólita. As unidades secundárias de construção então se combinam em uma estrutura mais complexa, formando estruturas de poliedros, conhecidas como subunidades estruturais (SSU).

**Figura 1 - Unidades de construção secundária (SBU)**

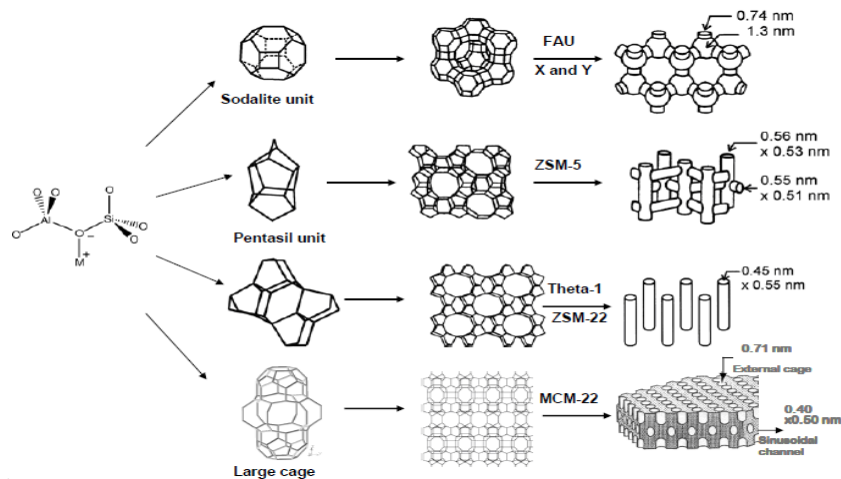


Fonte: MEIER e OLSON, 1992.

Diferentes combinações das SBU's no espaço permitem a construção de unidades "terciárias", mais complexas. Várias formas de combinações são possíveis, envolvendo unidades finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros. Por exemplo, a cavidade- $\beta$ , um octaedro truncado, dá origem a zeólitas A.

Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção (tetraedros  $TO_4$ ) resultam em unidades secundárias de construção, posteriormente, unidades poliédricas de construção, e, por fim, superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as estruturas zeolíticas (Figura 2).

**Figura 2 - Unidades primárias e secundárias de construção, forma e diâmetro do sistema poroso.**



Fonte: WEITKAMP, 2000.

As interações tridimensionais levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo material. Assim, cada tipo de zeólita possuirá uma estrutura cristalina bem definida com tamanhos de poros específicos (BRAGA; MORGON, 2007). O tamanho de poros das zeólitas depende fortemente de sua estrutura, podendo ser mais aberto ou mais fechado, dependendo do número de unidades  $TO_4$ . Os poros podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro médio em (AUERBACH; CARRADO e DUTTA, 2003):

✓ **Pequenos (diâmetro inferior a 4 Å e abertura definida por anéis formados por 8 átomos de oxigênio).**

Este grupo inclui zeólitas bem conhecidas como a zeólita A e a erionita. Membros deste grupo conseguem adsorver n-parafinas, embora estas moléculas tenham dimensões críticas moleculares maiores do que a das aberturas dos poros das zeólitas obtidas por medidas

cristalográficas (Tabela 2). Além de apresentarem cavidades na interseção dos seus canais, frequentemente, estas cavidades contribuem para a desativação por formação de coque, uma vez que as moléculas formadas no seu interior não conseguem se difundir para o exterior devido à restrição nas dimensões dos canais (CHEN, 1996);

✓ **Médios (diâmetro na faixa de 4 a 6 Å e abertura definida por anéis formados por 10 átomos de oxigênio).**

A este grupo pertencem as zeólitas ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23 e ZSM-48. Estas zeólitas possuem boa resistência à formação de coque, devido às restrições espaciais para formação de compostos poliaromáticos;

✓ **Grandes (diâmetro na faixa de 6 a 8 Å e abertura definida por anéis formados por 12 átomos de oxigênio).**

A este grupo pertencem as zeólitas do tipo faujasita (Y e X), bastante empregadas industrialmente no processo de FCC, e a zeólita beta, utilizada em processos de hidroisomerização e hidrocraqueamento.

**Tabela 2 - Classificação de algumas zeólitas em relação aos seus poros.**

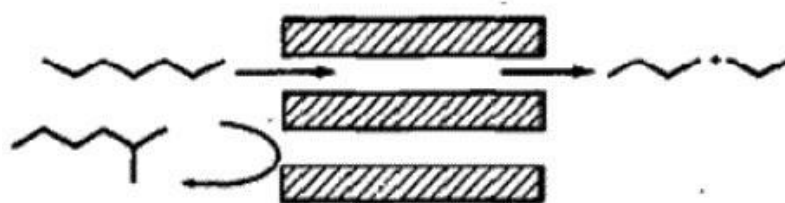
<b>Zeólita</b>	<b>Número de átomos de oxigênio na abertura do poro</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>	<b>Estrutura IZA</b>	<b>Tipo de estrutura porosa</b>
ZSM-22	10	4,5 x 5,5	TON	Unidimensional
	10	4,2 x 5,4		
Ferrierita	8	3,5 x 4,8	FER	Bidimensional
		5,3 x 5,6		
ZSM-5	8	5,1 x 5,5	MFI	Tridimensional
		7,3 x 6,4		
Beta	12	5,5 x 5,5	BEA	Tridimensional
	12	6,7 x 7,0		
Mordenita	8	2,6 x 5,7	MOR	Unidimensional
Y	12	7,4	FAU	Tridimensional

Fonte: AUERBACH; CARRADO e DUTTA, 2003.

As zeólitas são classificadas como peneiras moleculares devido à propriedade de seletividade de forma geométrica. Conforme Pace e colaboradores (2000), os diâmetros de poros e dos canais são de um tamanho certo para as moléculas comumente utilizadas, impedindo o acesso, em alguns casos, e dificultando, em outros, a difusão de moléculas muito volumosas dentro do espaço intracristalino. A seletividade geométrica é à base de inúmeros processos industriais de refino e petroquímica, tais como, alquilação de tolueno, isomerização de xilenos, transformação de metanol em gasolina, dentre outros. Podem-se distinguir três tipos de seletividade geométrica, as quais são mostradas a seguir (CSICSERY, 1984):

➤ **Seletividade ao reagente:** Este tipo de seletividade ocorre quando as moléculas de reagente não conseguem se difundir pelos poros do catalisador, por apresentarem diâmetro cinético superior ao da abertura dos poros da zeólita, não tendo acesso aos sítios ativos (Figura 3). Este tipo de seletividade é à base do processo comercial "*Selectforming*", que usa como catalisador Ni-HER e tem por objetivo promover o aumento da octanagem da gasolina a partir do craqueamento preferencial das n-parafinas. As moléculas maiores (parafina ramificadas, cicloparafinas e aromáticos) não têm acesso ao interior dos poros e permanecem intactas (GUINET e RIBEIRO, 2004).

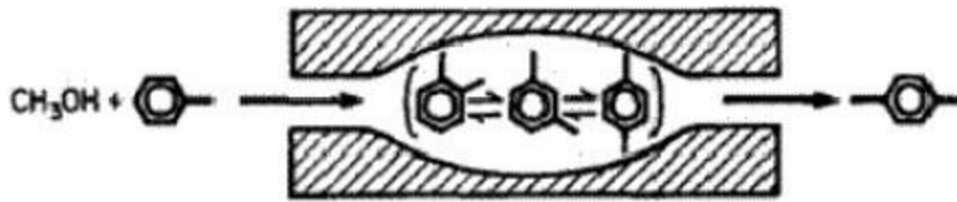
**Figura 3 – Seletividade ao reagente.**



Fonte: CSICSERY, 1984.

➤ **Seletividade ao produto:** Esse tipo de seletividade se manifesta quando há a formação de um produto com diâmetro cinético superior ao diâmetro dos poros da zeólita. Esses produtos ficam retidos no interior da estrutura porosa podendo ser convertidos em produtos menores ou bloquear os poros desativando o catalisador (Figura 4). Este tipo de seletividade é a base dos processos comerciais desenvolvidos pela *Mobil* para a síntese seletiva de p-dialquilbenzenos, como por exemplo, o desproporcionamento de tolueno e a alquilação do tolueno pelo metanol (GUINET e RIBEIRO, 2004).

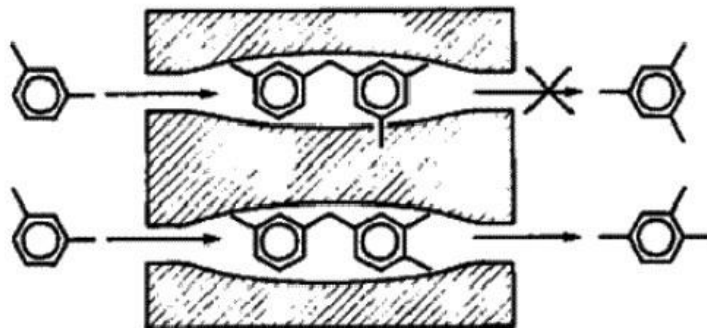
**Figura 4 – Seletividade ao produto.**



Fonte: CSICSERY, 1984.

➤ **Seletividade ao estado de transição:** Ocorre quando as moléculas de reagentes e produtos são pequenas o suficiente para se difundirem-se através dos poros, porém a formação dos intermediários de transição, que são mais volumosos do que os reagentes e os produtos, é limitada estereoquimicamente pelo tamanho ou pela forma do espaço disponível na vizinhança dos sítios ativos (Figura 5). Este tipo de seletividade foi proposto por Csicsery (1984) para explicar a ausência dos 1,3,5-trialquilbenzenos entre os produtos do desproporcionamento de dialquilbenzenos sobre HMOR.

**Figura 5 – Seletividade por restrição ao estado de transição.**



Fonte: CSICSERY, 1984.

A fórmula estrutural de uma zeólita está baseada na cela unitária cristalográfica, a menor unidade de estrutura que apresenta todas as suas propriedades, representada pela Equação 1:

$$M_{x/n} = [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (\text{Equação 1})$$

Em que,  $n$  é a valência do cátion  $M$ ,  $w$  é o número de moléculas de água por cela unitária,  $x+y$  é o número total de tetraedros por cela unitária e  $y/x$  é a razão  $Si/Al$  e tem valores entre 1 e 5, entretanto, no caso de zeólitas com alto teor de sílica  $y/x$  está na faixa de 10 e 100 (FLANIGEN, 2001).

É habitual se referir às zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al, ou como razão molar dos óxidos,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , conhecido como SAR (*silica/Alumina Ratio*). Quanto à proporção Si/Al na estrutura, é usual utilizar-se dos termos baixa, intermediária ou alta sílica, assim como mostrado na Tabela 3. As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, existindo, contudo, em algumas ocorrências de minerais de sílica intermediária (PAYRA e DUTTA, 2003). As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor razão Si/Al.

**Tabela 3 - Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede.**

Teor de sílica	Si/Al	Exemplo	
		Natural	Sintética
Baixa	1 a 1,5	A e X	A e X
Intermediária	~ 2 a 8	Mordenita	Y
Alta	~ 10 a $\infty$		ZSM-5

Fonte: PAYRA e DUTTA, 2003.

A razão sílica/alumina é um parâmetro que influencia na estabilidade térmica e química da zeólita, pois limita a capacidade de troca iônica e densidade de sítios ácidos de Brønsted. A principal propriedade das zeólitas consiste em seu potencial ácido, apresentando em sua rede cristalina sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A natureza destes sítios ácidos depende da forma coordenada dos átomos de Si e Al estruturados na rede cristalina, pois a geração de Al extra-rede (ALER) tenderiam a reduzir a atividade catalítica. Os sítios ácidos de Lewis são aceptores de elétrons, pois um átomo de Al com coordenação trigonal pode aceitar um par de elétrons sendo, portanto, um ácido de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted são doadores de prótons e ocorrem quando os cátions de compensação da carga negativa na estrutura da zeólita são prótons ( $\text{H}^+$ ), associados às pontes  $\text{Si-O}(\text{H}^+)-\text{Al}$  (hidroxilas ácidas) (HUMPHUES; HARRIS e O'CONNOR, 1993).

Os sítios de Brønsted são formados quando o próton se torna o cátion compensador da estrutura, enquanto os sítios de Lewis são gerados devido a um tratamento térmico após a troca iônica. Na zeólita, podem ocorrer simultaneamente os dois tipos de sítios ácidos, podendo até mesmo apresentar sítios ditos superácidos, originados pela interação entre um

sítio de Brønsted da rede e um sítio de Lewis, geralmente espécies de alumínio extra-rede na forma catiônica (GUINET e RIBEIRO, 2004).

A força e a densidade dos sítios ácidos dependem da quantidade de alumínio na rede da zeólitas. Os sítios ácidos de Brønsted se formam quando se realiza uma troca iônica diretamente com um ácido forte ou indiretamente com uma solução amoniacal (cátion amônio). A troca direta com um ácido mineral forte é pouco utilizada, pois as zeólitas são instáveis em um meio de acidez elevada; além disso, elas podem sofrer desaluminização, causando uma diminuição dos sítios ácidos ou, até mesmo, uma destruição da estrutura. Na troca indireta, realizada com uma solução amoniacal, os cátions amônio formam o cátion compensador e, após o tratamento térmico, eles eliminam amônia, sendo o próton o novo cátion compensador (WEITKAMP, 2000).

## **2.2 Síntese de Zeólitas pelo Método Hidrotérmico**

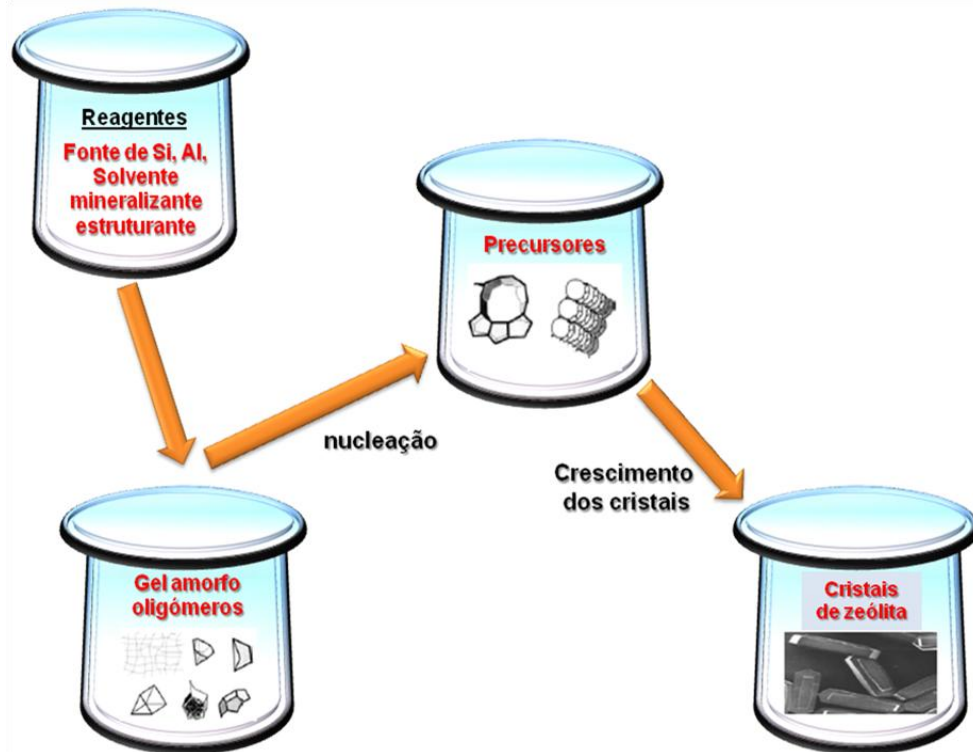
A síntese das zeólitas é conduzida através da cristalização, geralmente sob condições hidrotérmicas. A cristalização é um processo onde ocorrem diferentes reações em um ambiente complexo, geralmente contendo espécies aluminato, silicato e hidroxila, um cátion alcalino e um direcionador orgânico de estrutura. Em cada etapa do processo de síntese, está envolvido um grande número de espécies presentes em inúmeras reações de hidrólise, nucleação e polimerização (DÍAZ; FORNÉS e CORMA, 2006). As características e propriedades das zeólitas obtidas são determinadas pelas diversas condições de síntese, tais como: temperatura e tempo do tratamento hidrotérmico, pH e composição química do gel inicial, entre outras (RENZO, 1998).

A síntese em condições hidrotérmicas é realizada em meio alcalino, geralmente empregando precursores amorfs contendo uma fonte de silício, uma fonte de alumínio e um cátion, geralmente alcalino. Os precursores são misturados em meio aquoso e acondicionados em uma autoclave, que é aquecida. Durante esse processo, ocorre à transformação dos materiais amorfs, formando a zeólita. Durante o tratamento hidrotérmico, as ligações T-O dos precursores amorfs são rompidas e são formadas ligações T-O-T do produto cristalino. Como há semelhanças entre as ligações dos reagentes e do produto, não haverá uma mudança significativa na variação de entalpia; dessa forma, o processo de síntese da zeólita é controlado por parâmetros cinéticos (CUNDY e COX, 2005). O mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: (i) período de indução, (ii) a nucleação e (iii) o crescimento



(DÍAZ; FORNÉS e CORMA, 2006). As etapas de cristalização das zeólitas são ilustradas na Figura 6.

**Figura 6 - Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.**



Fonte: Adaptado de CUNDY e COX, 2005.

Uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita resumidamente da seguinte forma (CUNDY e COX, 2005):

1. Os reagentes utilizados como fontes de silício e alumínio são misturados com uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso altamente alcalino;
2. A mistura reacional é inserida em uma autoclave, selada e aquecida a temperaturas normalmente superiores a 100 °C;
3. Durante algum tempo após o alcance da temperatura da síntese, os reagentes permanecem amorfos. Este tempo é denominado “tempo de indução”;
4. Após o término do período de indução, os primeiros cristais de zeólitas podem ser detectados;

5. De forma gradual, essencialmente todo o material amorfo é substituído por uma quantidade equivalente de produto cristalino, que é então recuperado por processos de filtração, lavagem e secagem.

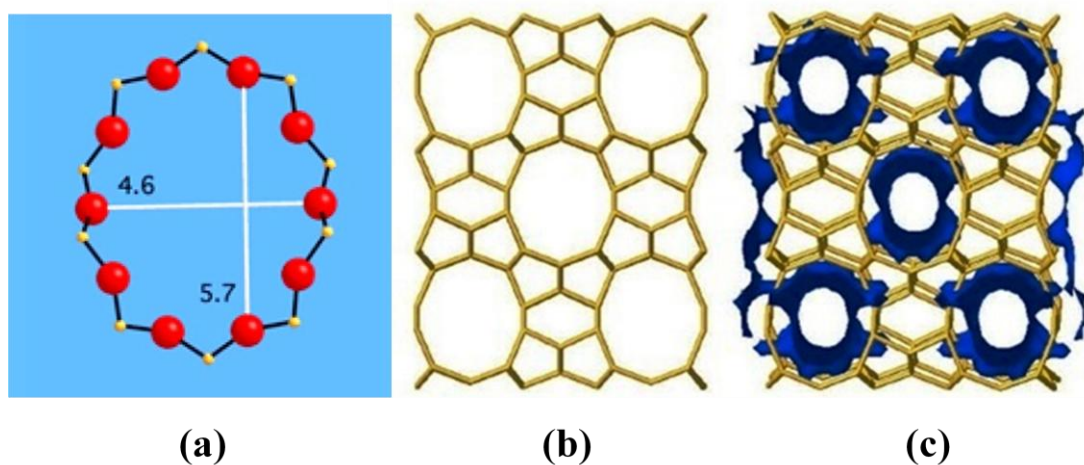
A síntese hidrotérmica de zeólitas envolve um conjunto complexo de reações de dissolução, precipitação, polimerização, despolimerização, nucleação e cristalização.

## 2.3 ZSM-22

### 2.3.1 Estrutura e aplicações

A ZSM-22 (topologia TON) foi inicialmente sintetizada por volta dos anos 1980 (MOBIL, 1990), após a descrição de sua síntese ter sido explicada, diversas pesquisas vêm sendo efetuadas utilizando-se dessa zeólita como catalisador (MARTENS et al., 2013). É uma zeólita rica em silício, constituída unicamente de canais de 5, 6 e 10 anéis, mostrados na Figura 7. Os canais característicos desse material são lineares sem direcionamento, sem interconexão com outros canais. Os poros da zeólita ZSM-22 possuem dimensões aproximadas de  $5,5 \times 4,5 \text{ \AA}$  (MARLER, 1987). O tipo de estrutura TON inclui a ZSM-22, Theta-1, Nu-10, KZ-2 e ISI-1, é rica em anéis de cinco membros que pertence à família da zeólita mordenita (ERNST et al., 1989).

**Figura 7 – Estrutura da ZSM-22: (a) Representação dos anéis de 10 membros; (b) Canais de 5, 6 e 10 anéis da estrutura da ZSM-22 e (c) Dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22.**



Fonte: International Zeolite Association (IZA), 2015.

Algumas das principais aplicações estudadas para ZSM-22 são: isomerização de xilenos (MOBIL, 1984), metilação de tolueno com metanol a p-xileno (HOGAN; STEWART e WHITTAMEP, 1984), conversão de metanol a compostos alifáticos (TEKETEL et al., 2010), e isomerização de 1-butenos (MARK; SIMON e CHI, 1994).

### 2.3.2 Síntese da Zeólita ZSM-22

Em seu trabalho Valyocsik (MOBIL, 1990), sintetizou a ZSM-22 por via hidrotérmica, na qual utilizou um tempo de envelhecimento do gel de 24 horas em temperatura ambiente e temperatura de cristalização de 160 °C, por período de 2 a 3 dias. O agente orgânico direcionador de estrutura utilizado foi o 1,8-diaminooctano, sob agitação de 400 rpm durante o tratamento hidrotérmico, uma vez que na ausência de agitação ocorre a formação da fase MEL ou uma mistura da fase MEL/TON.

Verduijn e Martens (EXXON, 1998) apresentam a solução para sistemas utilizando baixa agitação (aproximadamente 100 rpm) ou estático, utilizando-se a adição de sementes de cristalização (pequenas quantidades de cristais de ZSM-22) a mistura reacional, obtendo um material cristalino e isento de fases concorrentes em tempos não inferiores a 50 horas.

Nos trabalhos Kirker e colaboradores (MOBIL, 1991), e Vartuli e colaboradores (MOBIL, 1992), utilizaram alcoóis e dióis, respectivamente, como codirecionadores para síntese da zeólita ZSM-22 e ZSM-23 visando inibir a formação da ZSM-5. Kozo e Noboru (1983) propõem a utilização da mistura metanol/água para síntese da estrutura TON, obtida em 20 horas de cristalização.

## 2.4 Materiais Zeolíticos com Estrutura Hierárquica de Poros

Serrano e colaboradores (2011) denominam de "zeólitas hierarquizadas" os materiais zeolíticos com porosidade de dois ou mais níveis de diâmetro de poros, possuindo uma adição aos típicos e uniformes microporos zeolíticos, uma porosidade secundária (consistindo em poros com diferentes diâmetros, desde supermicroporos, para os mesoporos ou até macroporos). Pérez-ramírez e colaboradores (2008) relatam que uma zeólita mesoporosa demonstra uma adsorção de nitrogênio em várias regiões da isoterma, resultando num material contendo microporosidade (0,56 nm) e mesoporosidade (5-15 nm), formando uma distribuição de poros bi ou multimodal, que em termos gerais refere-se a um sólido de porosidade hierarquizada. Serrano e colaboradores. (2011) argumentam que o

aperfeiçoamento da propriedade de uma zeólita hierarquizada, em reações que envolvem moléculas volumosas, deve-se ao número de efeitos derivados da presença da porosidade secundária, onde esses efeitos são descritos a seguir:

- **Redução das limitações estéricas para conversão de moléculas volumosas** - Espera-se que a localização dos centros ativos na superfície secundária das zeólitas hierarquizadas não esteja estericamente bloqueada, demonstrando assim atividade catalítica perante reações com grandes substratos;
- **Aumento da razão de difusão intracristalina** - A difusão de moléculas através dos microporos zeolíticos é um processo lento, principalmente quando o tamanho molecular da espécie em difusão se aproxima da dimensão dos canais zeolíticos (difusão configuracional). Como consequência, o transporte intracristalino torna-se uma etapa controladora em muitos processos de adsorção e catálise nas zeólitas. Estas limitações podem ser amplamente superadas pelas zeólitas hierarquizadas, pois a difusão através da porosidade secundária é muito rápida, ocorrendo por mecanismos próximos à clássica difusão de Knudsen;
- **Variação da seletividade em direção aos produtos desejados** - Mudança na seletividade dos produtos também pode ocorrer, uma vez que a presença da porosidade hierárquica implica uma variação no comprimento do caminho difusional. A primeira vista, espera-se que os efeitos de seletividade de forma sejam menos pronunciados nas zeólitas hierarquizadas, o qual pode afetar negativamente seus desempenhos catalíticos em várias reações em termos de distribuição de produtos. Em muitos casos o possível efeito da porosidade hierarquizada na seletividade não pode ser facilmente prevista;
- **Decréscimo do efeito de desativação por coque** - Devem ser altamente resistentes à desativação por coque, pelo bloqueio microporoso e/ou deposição sobre a superfície externa. Porém, deve ser preenchido pelo crescimento externo da deposição de coque. O resultado final destes dois efeitos é que uma grande quantidade de coque é formada sobre as zeólitas hierarquizadas, apesar de apresentarem baixa desativação comparada com uma zeólita convencional.

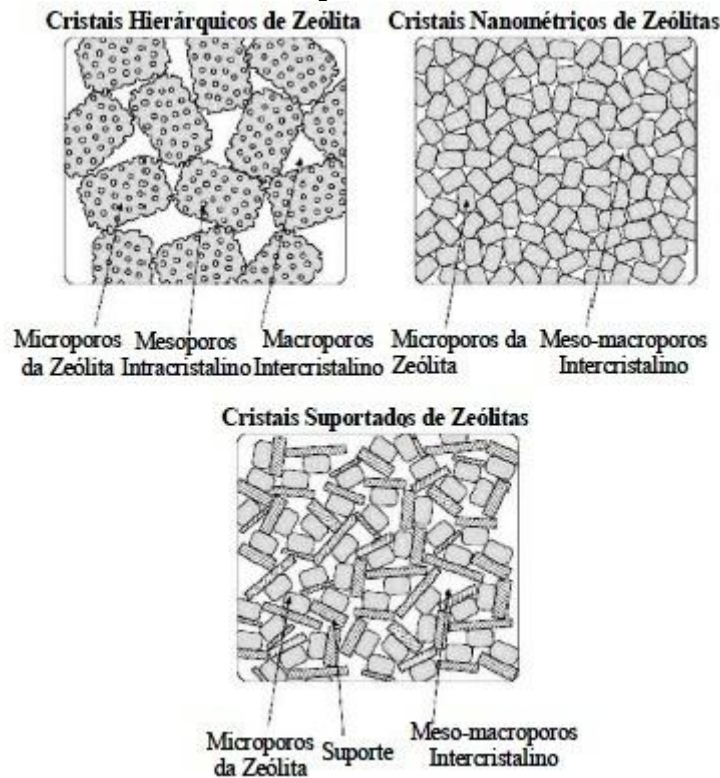
Apesar das zeólitas serem usadas amplamente em reações catalíticas, a presença exclusiva de microporos impõe limitações significativas para a ocorrência de reações que

envolvam reagentes ou produtos volumosos, que não podem se difundir nos seus microporos. Considera-se como reagente ou produto volumoso, moléculas com diâmetro cinético superior ao diâmetro médio dos microporos das zeólitas. De fato, se a zeólita pode, em princípio, transformar um dado reagente em um produto desejável com uma velocidade de reação superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos nos seus poros, a velocidade da reação global será limitada pela taxa de difusão.

Nas últimas décadas, na tentativa de minimizar este problema, houve o desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados, tais como a família de peneiras moleculares mesoporosas denominada M41S e SBA (*Santa Barbara Amorphous*). No entanto, apesar de possuírem poros maiores, os materiais mesoporosos com uma estrutura não cristalina apresentam baixa acidez e baixa estabilidade hidrotérmica, características que limitam suas aplicações práticas (SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006).

Uma vez que as estabilidades térmica, hidrotérmica e mecânica, assim como a acidez elevada, são parâmetros fundamentais para as aplicações catalíticas, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens das zeólitas e dos materiais mesoporosos. Dessa forma, diversas metodologias de síntese têm sido desenvolvidas para aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas. As estratégias envolvem a geração de mesoporos dentro do cristal da zeólita ou a síntese de nanocristais. Os materiais resultantes, que constituem as zeólitas com estrutura hierárquica de poros, foram classificados em três tipos diferentes (EGEBLAD; CHRISTENSEN e KUSTOVA, 2008; GRECCO e RANGEL, 2013) como mostrado na Figura 8, que podem ser denominados cristais hierárquicos, cristais nanométricos e cristais suportados de zeólitas.

**Figura 8 - Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.**



Fonte: (GRECCO e RANGEL, 2013).

Os cristais hierárquicos de zeólita possuem um sistema de mesoporos intracristalinos e um sistema de macroporos intercristalinos, além da microporosidade intrínseca dos materiais zeolíticos. Os cristais nanométricos de zeólita incluem todos os cristais com tamanhos de até 1000 nm (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005). Esses materiais apresentam um sistema de microporos bem definido e um sistema de mesoporos intercristalinos, resultante do empacotamento dos cristais nanométricos. No caso dos materiais com cristais suportados de zeólitas, estes estão dispersos ou suportados no sistema de poros de outro material. Neste caso, o sólido é constituído pelo sistema de microporos da zeólita e um sistema de mesoporos e macroporos intercristalinos, cujo diâmetro de mesoporos é determinado pelo suporte (material não zeolítico). Esses sólidos têm apresentado uma acidez relativamente mais baixa quando comparada com a zeólita pura.

Estes materiais zeolíticos podem ser obtidos através de diferentes métodos de síntese, usando a técnica de nanomoldagem ou não, onde geralmente, os métodos que empregam a técnica de nanomoldagem tornam possível ajustar o tamanho dos poros através do uso de um molde de mesoporos com um tamanho característico que, após sua remoção, permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde. Estes métodos podem ser

classificados como moldagem sólida, moldagem supramolecular e moldagem indireta (EGEBLAD; CHRISTENSEN e KUSTOVA, 2008).

- ✓ **Moldagem sólida:** a cristalização da fase zeolítica ocorre em presença de um material sólido, que é posteriormente removido para gerar a porosidade, onde o sólido atua como um molde dos mesoporos, podendo ser removido por combustão ou por dissolução (CAMPOS et al., 2005);
  
- ✓ **Moldagem supramolecular:** emprega-se um agregado supramolecular de surfactantes como molde dos mesoporos, que pode ser removido por combustão ou por extração com solventes (CAMPOS et al., 2005);
  
- ✓ **Moldagem indireta:** ocorre a transformação parcial de um material mesoporoso não zeolítico, previamente sintetizado em uma estrutura zeolítica hierárquica mesoporosa. Uma vez que o molde não está presente quando a zeólita cristaliza, o efeito da moldagem é considerado como indireto. A deposição controlada de uma zeólita, no sistema de poros de um material mesoporoso, também pode ser considerada como um método de moldagem indireta (CAMPOS et al., 2005).

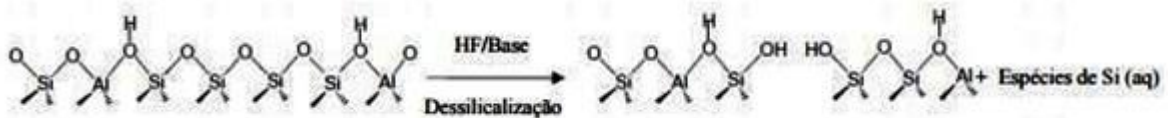
As zeólitas mesoporosas hierárquicas também podem ser obtidas na ausência de um molde, através da desmetalização ou de uma cristalização controlada. Na desmetalização, a zeólita é submetida a um tratamento pós-síntese para a remoção de um elemento metálico específico da estrutura. Quando a zeólita é submetida a um tratamento térmico em presença de vapor d'água ou a um lixiviamento ácido, ocorre a remoção preferencial de átomos de alumínio da rede (desaluminização). Embora os tratamentos térmicos sem vapor d'água também possam criar defeitos na estrutura de zeólita, o uso do vapor d'água aumenta a mobilidade das espécies de alumínio e silício. Entretanto, esse procedimento apresenta alguns problemas, tal como o fato de que a remoção seletiva do alumínio da rede altera a razão Si/Al e, conseqüentemente, modifica as propriedades ácidas e de troca iônica da zeólita. Além disso, nas estruturas zeolíticas ricas em silício, o baixo conteúdo de alumínio limita a geração de mesoporos, uma vez que são criados poucos sítios de defeitos. Desta forma, a extração seletiva do silício da rede através de um tratamento alcalino (dessilicação) constitui um método mais conveniente para gerar mesoporos nas zeólitas ricas em silício, tais como ZSM-5 e ZSM-22. Porém, a extração do metal, independentemente do método, conduz à formação de mesoporos intracristalinos não uniformes e com uma larga distribuição de diâmetros. Os

cristais nanométricos zeolíticos também podem ser obtidos na ausência de moldes, através do controle das condições de cristalização da zeólita. Entretanto, os materiais obtidos apresentam apenas mesoporos na região interpartículas (TOSHEVA e VALTCHEV, 2005).

#### 2.4.1 Dessilicação

A lixiviação com soluções alcalinas tem sido extensamente utilizada nos últimos anos como tratamento pós-síntese de diversas zeólitas a fim de se obter mesoporosidade (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SUZUKI e OKUHARA, 2001; SU et al., 2003). Em contraste com os tratamentos ácidos, o tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de silício da rede zeolítica (TAO et al., 2006), como mostrado na Figura 9.

**Figura 9 - Esquema representativo da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.**



Fonte: Adaptado de GROEN; MOULIJN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005.

O desenvolvimento considerável de mesoporosidade sem destruir as propriedades intrínsecas das zeólitas tem sido alcançado para várias delas (MFI, MTW, BEA, MOR e FER) pelo tratamento em meio alcalino. As zeólitas, de um modo geral, são suscetíveis à formação de mesoporos por extração de silício da rede, sendo que cada estrutura requer condições específicas de tratamento.

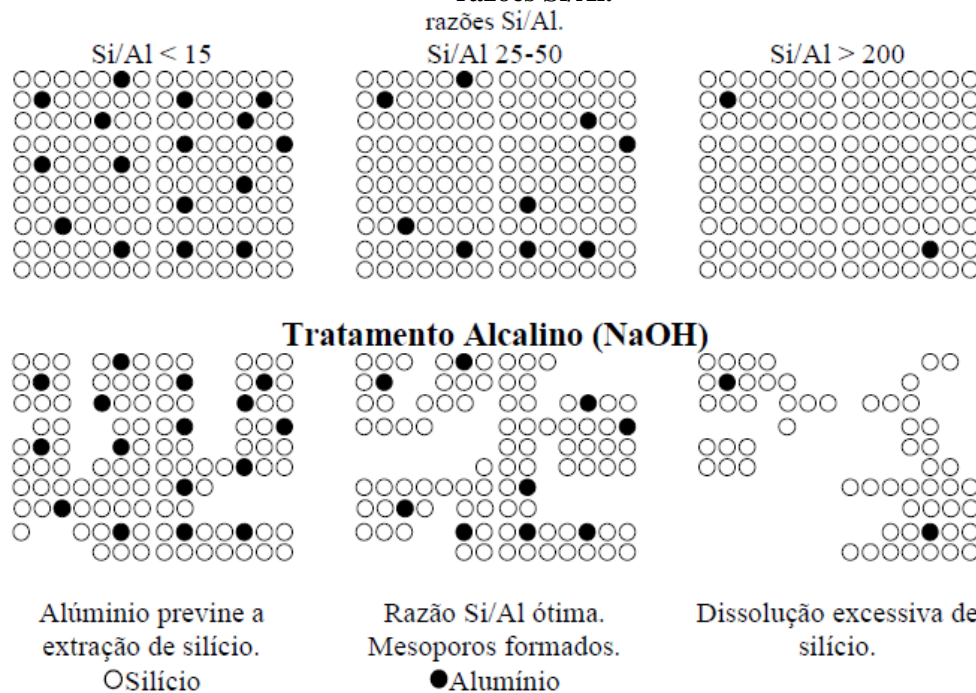
Verboekend e Pérez-Ramírez (2011) investigaram a influência da concentração da solução de NaOH, do tempo e da temperatura de tratamento de dessilicação da zeólita ZSM-22 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 91$ . Obtiveram áreas de mesoporos entre  $95\text{-}114 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo determinante o posterior tratamento com HCl, pois este leva a desobstrução e restauração de aproximadamente 90% do volume de microporos, aumentando a área mesoporosa e a acidez de Brönsted da estrutura.

Matias e colaboradores (2011) estudaram a dessilicação da estrutura TON com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 62$ , a  $80^\circ\text{C}$  com soluções de NaOH de diferentes concentrações de 0,05 a 0,4 M e para diferentes tempos entre 30 e 300 minutos. Verificou-se uma maior dissolução do silício para baixas concentrações de NaOH e maiores tempos de tratamento, com a geração de mesoporos de diâmetro de 20 nm dentro dos cristais zeolíticos.



Groen e Pérez-Ramírez (2004) mostraram por adsorção de nitrogênio, que os mesoporos formados em cristais da zeólita ZSM-5 tiveram uma distribuição de tamanho em torno de 10 nm e, como consequência da introdução de mesoporosidade, observaram um aumento da área superficial externa de 40 para 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e redução do volume de microporos de 0,17 para 0,13 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Esses autores identificaram o papel do alumínio sobre o processo de dessilicação e descreveram o mecanismo de formação de mesoporos em zeólitas (GROEN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2004). Como resultado da carga negativa do tetraedro AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH<sup>-</sup> é mais difícil quando comparada com a clivagem da ligação Si-O-Si na ausência de tetraedros de Al. Para uma estrutura MFI, por exemplo, com razão Si/Al > 20, a presença de altas concentrações de alumínio na rede impede a extração de silício, limitando assim a formação de mesoporos. No entanto, zeólitas com alta razão Si/Al (> 50), possibilitam uma alta taxa de extração não seletiva dos átomos de silício, levando à formação de poros grandes da ordem dos macroporos. No caso da MFI, razões Si/Al entre 25 e 50 são consideradas ideais para o desenvolvimento substancial de mesoporosidade intracristalina preservando-se os sítios contendo alumínio, conforme mostrado na Figura 10.

**Figura 10 - Formação de mesoporos através da dessilicação em zeólitas MFI com diferentes razões Si/Al.**



Fonte: Adaptado de GROEN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2004.

A dessilicação é uma metodologia promissora para a obtenção de mesoporosidade em zeólitas, principalmente aquelas com alto teor de sílica, visto que sob condições ótimas de tratamento consegue-se considerável volume de mesoporos sem destruir a estrutura microporosa da zeólita e ao mesmo tempo preserva as propriedades ácidas do material, já que a quantidade de Al não é alterada significativamente.

## 2.5 Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo

O craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular para formar produtos menores com alto valor agregado é um dos maiores processos químicos nas refinarias de petróleo. Entretanto, para o estudo sistematizado do craqueamento catalítico sobre zeólitas em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, metilciclohexano, entre outros, têm sido utilizados como representativos da nafta (JIMÉNEZ-GARCÍA et al.,2013).

Para a realização de tais transformações orgânicas são necessários catalisadores, como as zeólitas, com propriedades ácidas, texturais e estabilidades apropriadas. Por isso, além dos parâmetros operacionais, como temperatura de reação, pressão, fluxo do reagente, as características das zeólitas, como acidez, sistema de poros (uni-, bi- ou tridimensional), tamanho de cristal são também avaliados com o intuito de se desenvolver um sistema catalítico com excelente rendimento e seletividade para os produtos de interesse.

Corma e colaboradores (2001) estudaram o efeito da estrutura de poro de zeólitas ácidas com tamanho médio (ZSM-5, MCM-22 e ITQ-2), grande (FAU e BEA) e ultra-grande (UTD-1) e a estrutura mesoporosa MCM-41 no craqueamento de decalina e tetralina. Observaram que as zeólitas com poros ultra-grandes apresentaram as maiores conversões por sítio ácido, atribuídas à menor restrição difusional das moléculas dos reagentes no sistema de poros da zeólita. As zeólitas ZSM-5 e MCM-22 (anel de 10 membros) foram mais seletivas à produção de olefinas leves, como o propeno. Já as zeólitas FAU e BEA (anel de 12 membros) favoreceram a formação de produtos provenientes da abertura de ciclo, mostrando que o tamanho de poro tem uma forte influência sobre a difusão atividade e a seletividade em reações, tais como, abertura do anel, desalquilação, transalquilação, transferência de hidreto e formação de coque.

Konno e colaboradores (2012) estudaram o efeito do tamanho de cristal de zeólitas ácidas ZSM-5 no craqueamento de n-hexano na temperatura de reação de 650°C. Os resultados mostraram diferenças significativas na desativação dos catalisadores, sendo que as

zeólitas com menores tamanhos de cristal se apresentaram mais estáveis. Consideraram que a desativação ocorreu pela formação de coque, principalmente sobre a superfície externa dos cristais de zeólita. Assim, uma vez que a zeólita com cristais maiores, possuem área superficial externa menor em relação às demais amostras, o entupimento dos poros pela deposição do coque ocorreu com taxas mais elevadas, com a diminuição da atividade catalítica. Por outro lado, as zeólitas com cristais menores e com grande área superficial externa sofreram menos desativação pela deposição de coque.

As zeólitas mesoporosas, tais como ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-11 têm sido extensamente investigadas no craqueamento de alcanos lineares pesados, como o n-hexadecano. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 com mesoporosidade modelada por carbonos mostrou uma conversão de n-hexadecano (52%) maior em comparação com a ZSM-5 convencional (17%) (CHRISTENSEN; SCHMIDT; CHRISTENSEN, 2004).

Atualmente, as zeólitas com sítios ácidos fortes em combinação com a presença de mesoporos têm sido consideradas como promissoras materiais catalíticos em diversos processos químicos industrialmente relevantes, como o craqueamento catalítico. Tais materiais podem possibilitar reações envolvendo grandes moléculas e minimizar a desativação por deposição de coque (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013).

## 2.6 Técnicas de Caracterização

### 2.6.1 Difractometria de raios X

Na difratometria de raios X, pelo método do pó, a amostra é constituída por um grande número de cristais cuja orientação é aleatória, existindo certo número de cristais que estão em posição para que uma dada família de planos hkl (índices de Miller) cumpra a Lei de Bragg (Equação 2), para um dado ângulo de incidência  $\theta$ .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 2})$$

Na expressão da Lei de Bragg  $n$  representa o número inteiro de comprimentos de onda,  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $d$  a distância entre os planos inter-reticulares e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2008). A partir da técnica de DRX, é possível identificar se a amostra é cristalina ou amorfa, o tipo de material cristalino e verificar ou não a presença de fases contaminantes.

## 2.6.2 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (ATG) são utilizadas para estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura onde se dá início aos processos de decomposição, sinterização, mudança cristalina, entre outros (KARGE e WEITKAMP, 2006).

## 2.6.3 Adsorção de nitrogênio a $-196^{\circ}\text{C}$

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a temperatura constante de  $-196^{\circ}\text{C}$  permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: superfície específica, superfície externa, volume de microporos, etc.

As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são alcançadas a partir das pressões relativas correspondentes ao ciclo de histerese, que surgem nas curvas de adsorção/dessorção para os sólidos porosos e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquido nos poros. O formato da isoterma é de acordo com o tipo de porosidade do sólido, e são diferentes as formas conhecidas, mas todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram inicialmente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo sugerido posteriormente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004).

As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é restringida a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros extrapolam um pouco o diâmetro do adsorvente. A do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos, ou macroporoso (diâmetro superior a 50 nm), onde o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de  $P/P_0$ , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

As isotermas do tipo III e V acontecem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação, visto isso, as moléculas desse gás têm tem

mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

A ausência de histerese não significa a falta de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A histerese é resultado da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é verificada, sobretudo pela geometria dos poros. De modo geral, as histereses são classificadas em quatro tipos segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro ( $r_p$ ) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (SING, 1985).

#### 2.6.4 Dessorção de amônia à temperatura programada

Esta técnica consiste em tratar o catalisador com amônia, que se adsorve em seus centros ativos acessíveis, e submetê-lo a uma rampa de aquecimento controlada. Ao aquecer, a dessorção de amônia efetua-se a maiores ou menores temperaturas em função da força ácida dos centros presentes no sólido. A seleção da amônia como molécula sonda se faz por suas características básicas, que permite sua adsorção em praticamente todos os centros ácidos presentes e pelo tamanho reduzido de sua molécula, que possibilita o acesso aos centros que se encontram no interior dos microporos das zeólitas. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , identificam-se tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brönsted. No entanto, essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciar entre os sítios de Lewis dos de Brönsted (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A quantidade total de centros ácidos existentes no catalisador pode ser calculada a partir da área da curva de dessorção mediante a aplicação de um fator de resposta obtido na calibração prévia. A temperatura correspondente ao máximo da curva de dessorção se encontra estreitamente relacionada com a força ácida dos centros e é considerada como uma medida direta da mesma para fins comparativos.

### 2.6.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma análise muito versátil e usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos, capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 2002).

### 2.6.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que permite a identificação de um composto bem como a investigação sobre a composição química de uma amostra. A espectroscopia com transformada de Fourier é a técnica espectroscópica vibracional mais utilizada atualmente devido à sua maior velocidade, confiabilidade e sensibilidade. Esse método é utilizado para obter um espectro de infravermelho numa faixa completa de número de ondas simultaneamente (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 2002).

O espectro na região do infravermelho de materiais zeolíticos apresenta bandas de absorção bem definidas, relacionadas às vibrações da estrutura cristalina, dos cátions de compensação, de grupos hidroxila superficiais e de espécies adsorvidas sobre o material. As de vibração estrutural são comumente classificadas em duas categorias: (i) vibrações internas dos tetraedros  $\text{TO}_4$ , que são insensíveis ao tipo de estrutura e (ii) vibrações associadas às ligações externas entre os tetraedros, que são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina. As vibrações de rede das zeólitas se observam entre  $300$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (BRAGA e MORGON, 2007; SZOSTAK, 1998).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes Utilizados

As características e a procedência dos reagentes, empregados na preparação das zeólitas precursoras ZSM-22, são descritas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas de ZSM-22.**

Reagente	Fórmula	Função	Fabricante	Pureza
Sílica coloidal Ludox® AS-40	SiO <sub>2</sub>	Fonte de silício	Sigma-Aldrich	40 wt% em H <sub>2</sub> O
sulfato de alumínio hidratado	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O	Fonte de alumínio	Merck	99 %
hidróxido de potássio	KOH	Fonte de potássio	Sigma-Aldrich	85 %
1,6-diaminohexano (HDMA)	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Agente orgânico direcionador de estrutura	Sigma-Aldrich	98 %
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ajuste de pH	Sigma-Aldrich	98 %
Trimetoxifenilsilano (TMPHS)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Si	Agente silanizante	Sigma-Aldrich	97 %
Sílica nanométrica, 10-20 nm de tamanho de partícula (BET)	SiO <sub>2</sub>	Fonte de silício	Sigma-Aldrich	99,5 %
Água destilada	H <sub>2</sub> O	Solvente	---	---

Fonte: Autor, 2017.

#### 3.2 Nomenclatura das Amostras

A nomenclatura e as condições de preparação das zeólitas ZSM-22 com estrutura hierárquica de poros são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Código das amostras e condições de tratamento.**

<b>Código da amostra</b>	<b>Concentração de NaOH (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
TON-P	Precursora convencional
TON-PD0,2	0,2
TON-PD0,4	0,4
TON-PD0,6	0,6
TON-S	Precursora com silnano
TON-SD0,2	0,2
TON-SD0,4	0,4
TON-SD0,6	0,6
TES	Precursora com esferas de sílica silanizadas
TESD0,2	0,2
TESD0,4	0,4
TESD0,6	0,6

Fonte: Autor, 2017.

### 3.3 Síntese das Zeólitas ZSM-22

#### 3.3.1 Síntese da ZSM-22 Convencional

A zeólita ZSM-22 convencional foi preparada segundo adaptação da metodologia apresentada por Valyocsik (MOBIL, 1990), que considera as seguintes proporções molares entre reagentes:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ ;  $\text{HDMA}/\text{SiO}_2 = 0,3$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$  e  $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,2$  . A amostra de ZSM-22 foi preparada a partir da seguinte composição molar: 27  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  : 13,5  $\text{K}_2\text{O}$ : 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 90  $\text{SiO}_2$ : 4,5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 3600  $\text{H}_2\text{O}$ . O procedimento para obtenção do gel de síntese segue os seguintes passos descritos à abaixo.

1. Solução A: hidróxido de potássio é solubilizado em 30% do valor total de água requerida para síntese;
2. Solução B: 1,6 – HDMA é solubilizado em 30% da água requerida para síntese;
3. Solução C: sulfato de alumínio é solubilizado em 30% da água requerida para síntese, adicionando em seguida o ácido sulfúrico a mistura;



4. Solução D: sílica é dispersa no restante da água de síntese.

Com as soluções preparadas deve-se:

- i) adicionar a solução B a solução A;
- ii) adicionar a solução C a mistura anterior,
- iii) finalmente a adição da solução D encerra o processo de misturas.

### 3.3.2 Síntese da ZSM-22 na presença de Organossilano

Para a obtenção das amostras de ZSM-22, foi utilizado o organossilano anfifílico Trimetoxifenilsilano. O procedimento de síntese é similar ao da ZSM-22 convencional, tendo como alteração que para a síntese com o silano, o mesmo é adicionado na etapa final da preparação gel, e agitado por 30 min.

### 3.3.2 Síntese da ZSM-22 na presença de Esferas de Sílica Nanométricas Silanizadas

Baseando-se no trabalho de Xue e colaboradores (2012), e adaptando-se para o uso da sílica silanizada na síntese da zeólita ZSM-22. Inicialmente foram descontados 20% da sílica requerida para a síntese, onde foi utilizada a sílica nanométrica, 10-20 nm de tamanho de partícula (BET), onde previamente aproximadamente 2 g de sílica nanométrica foram dissolvidos em 50 mL de água e posteriormente foi adicionado 0,5 g de trimetoxifenilsilano. Por fim a mistura foi levada para secagem em estufa a 100 °C por 12 horas. A sílica silanizada foi adicionada na etapa (iii) do procedimento idêntico ao da síntese convencional.

Para os três procedimentos, o gel final de síntese foi transferido para um copo de teflon revestido por um vaso de aço inoxidável de um reator Parr de 1 L, modelo 4520. A cristalização foi realizada sob agitação de 400 rpm a temperatura de 160 °C por 20 horas. Após a cristalização, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um becker, e o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo lavado com água destilada (até pH neutro) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

### **3.4 Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura.**

Com o objetivo de eliminar o agente direcionador de estrutura e o organossilano anfifílico TMPHS, todos os materiais obtidos foram submetidos a um tratamento térmico sob fluxo de ar, utilizando uma rampa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir a temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo mantida nesta condição por 6 horas.

### **3.5 Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-22.**

Tendo como base o trabalho de Verboekend e colaboradores (2011), neste trabalho utilizou-se a base NaOH em três diferentes concentrações ( $C_{\text{NaOH}} = 0,2, 0,4$  e  $0,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à temperatura de tratamento de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, sob agitação de 200 rpm, utilizando um reator Parr, modelo 4560. Para tal tratamento, foi utilizada a razão de 1 g de catalisador/50 mL de solução alcalina. Após o período de tratamento, o conjunto foi resfriado a temperatura ambiente e o sólido final foi separado do sobrenadante por centrifugação, lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas.

### **3.6 Troca Iônica seguida de Tratamento Térmico para a Obtenção da Forma Ácida**

Para a obtenção de sítios ácidos, todos os materiais foram submetidos ao processo de troca iônica do cátion potássio por cátions amônio utilizando nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich).

Para tal procedimento, 1 g de cada material foi adicionado a 100 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e mantidos em contato sob agitação de 200 rpm por 2 h à temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , este procedimento sendo repetido por 3 vezes. Após a troca, os sólidos foram centrifugados e lavados para remover os íons potássio ( $\text{K}^+$ ) trocados e os íons nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), e secos em estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 h. Posteriormente, os materiais foram tratados termicamente sob fluxo de ar, utilizando-se uma rampa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo mantidos nesta temperatura por 6 h, para a eliminação da amônia e conseqüentemente obtenção dos sítios ácidos de Brönsted.

### 3.7 Caracterização das Amostras

As propriedades físico-químicas das amostras foram caracterizadas por: difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (ATG), Adsorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- $\text{NH}_3$ ).

#### 3.7.1 Difratometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 3 e  $40^{\circ}$ , com velocidade de varredura de goniômetro de  $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$  e passo de  $0,02^{\circ}$ .

A determinação da cristalinidade relativa das amostras foi realizada utilizando a Equação 3 (CHESTER e DEROUANE, 2009).

$$CR (\%) = \left( \frac{\sum \text{Área}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

$A_{\text{amostra}}$  = Área dos picos de difração da amostra em análise ( $2\theta$  aproximadamente entre  $18,86 - 21,22^{\circ}$  e  $23,26-28,1^{\circ}$ );

$A_{\text{padrão}}$  = Área dos picos de difração da amostra com maior área  $2\theta$  aproximadamente entre  $18,86 - 21,22^{\circ}$  e  $23,26-28,1^{\circ}$ ).

Para a determinação do diâmetro médio de cristalito (Equação 4) para o plano hkl [0 2 1], foi utilizada a equação de Scherrer (BURTON et al., 2009).

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$K$  = coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (normalmente, assumindo valores de 0,9-1,0);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada;

$\beta$  = largura a meia altura do pico (FWHM);

$\theta$  = ângulo de Bragg ( $2\theta$  aproximadamente 20,38 e 24,22°).

### 3.7.2 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizada uma razão de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

### 3.7.3 Adsorção de Nitrogênio à -196°C

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais foram realizadas num equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a -196 °C e anteriormente desgasificadas por 12 horas, sob vácuo (2 µm de Hg) a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

A distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método *t*-plot e o volume de mesoporos pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos.

### 3.7.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

As medidas de dessorção à temperatura programada utilizando amônia foram realizadas em um equipamento sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica, como o objetivo de determinar a acidez das amostras de ZSM-22.

Aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a 500 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Em seguida, a temperatura será reduzida a 100 °C e a amostra submetida à corrente de amônia, para adsorção química, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de

adsorção consiste na remoção das moléculas de  $\text{NH}_3$  fisissorvidas por 1 hora a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , em vazão de hélio  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de  $100$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob vazão de hélio de  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana.

### 3.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia e tamanho dos cristais foram determinados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com auxílio de um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais, seguida da deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida ao porta amostra. Para se obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra.

### 3.7.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção foram obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier de  $400$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ , com a finalidade de se obter informações estruturais das zeólitas em estudo. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr), homogeneizadas e prensadas hidráulicamente com  $10\text{ ton}\cdot\text{cm}^{-2}$  para a obtenção das pastilhas, e analisadas num espectrômetro VARIAN 660-IR.

## 3.8 Avaliação Catalítica

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, modelo TCAT-3. As amostras de ZSM-22 foram avaliadas utilizando-se a reação modelo de craqueamento do n-hexano (99% A.C.S reagente, Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados com  $100\text{ mg}$  de zeólita (diluídos em aproximadamente  $200\text{ mg}$  de lã de quartzo) em um microreator tubular de leito fixo a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e tempo espacial igual a  $0,54\text{ h}$ . O fluxo de gás de arraste na unidade catalítica (nitrogênio) foi de  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e o reagente n-hexano foi enviado ao vaporizador por meio de uma válvula dosadora e arrastado para o

reator pelo fluxo de nitrogênio. Os produtos formados foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2014) com uma coluna capilar Al/KCl (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento).

As condições de análise cromatográfica estão descritas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Condições iniciais de operação previstas para o cromatógrafo.**

<b>Condições de Operação</b>	<b>Valores/grandezas</b>
Gás de arraste	N <sub>2</sub>
Vazão do gás de arraste	30 mL.min <sup>-1</sup>
Temperatura na válvula de injeção	200 °C
Temperatura da coluna	180 °C
Temperatura do detector	200 °C
Amostragem inicial (após alimentação do reagente)	18 min

Fonte: Autor, 2017.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Síntese das Amostras de ZSM-22 e Dessilicação

A Tabela 7 apresenta os dados coletados antes e após a síntese das amostras precursoras de ZSM-22 (TON-P, TON-S e TES), tão como os rendimentos em sólido dos catalisadores posterior ao tratamento alcalino. Verificou-se um incremento nos valores do pH dos géis de síntese das amostras TES e TON-S em comparação a amostra convencional TON-P, devido a presença do organossilano no gel, acarretando um aumento na basicidade do meio, havendo assim um ligeiro decréscimo do rendimento dos sólidos dos sistemas contendo o organossilano. No contexto geral, após o processo de dessilicação houve um decréscimo no rendimento de sólido com o aumento da concentração da base, observando-se melhores resultados para as amostras que foram silanizadas, devido ao agente silanizante formar uma camada superficial, interagindo através da formação de ligações covalentes com as espécies silicato ou aluminato da estrutura protozeolítica, impedindo ou reduzindo significativamente a sua maior agregação e aglomeração, favorecendo a obtenção de cristais zeolíticos com menores dimensões, e, por conseguinte inibindo uma dissolução excessiva de sílica em comparação ao que ocorre nas amostras convencionais (XUE et al., 2012).

**Tabela 7 – Resultados obtidos das sínteses e tratamento alcalino das amostras de ZSM-22.**

Amostra	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	<sup>a</sup> Rendimento	<sup>b</sup> Rendimento	Razão	
			pós-síntese	pós-dessilicação	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>c,d</sup> Razão
			(%)	(%)	Inicial	Final
TON-P	12,77	11,83	84	----	90	76
TON-PD0,2	----	----		63	----	48
TON-PD0,4	----	----		34	----	25
TON-PD0,6	----	----		18	----	14
TON-S	13,86	12,57	80	----	90	72
TON-SD0,2	----	----		90	----	65
TON-SD0,4	----	----		54	----	39
TON-SD0,6	----	----		31	----	22
TES	13,55	12,46	72	----	90	65
TESD0,2	----	----		82	----	53
TESD0,4	----	----		37	----	24
TESD0,6	----	----		29	----	19

a = (massa de sólido obtido / massa de sólido teórico) x 100;

b = (massa de sólido inicial/massa de sólido recuperado)\*100;

c = (Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicial) x rendimento pós-síntese;

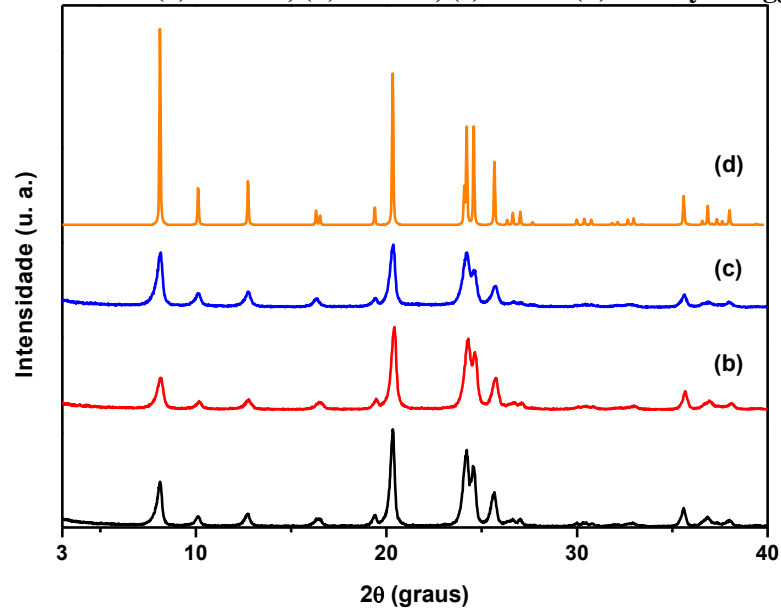
d = (Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> final das amostras precursoras) x rendimento da amostra pós-tratamento alcalino

## 4.2 Difratomia de raios X

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões de Bragg da estrutura microporosa da ZSM-22 foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, apresentados na Figura 11. Verificou-se que amostras sintetizadas (TON-P, TON-S e TES) em comparação com o padrão da zeólita ZSM-22 descrito por Treacy e Higgins (2007), possuem os principais picos centrados em valores de  $2\theta$  e respectivos índices de Miller iguais a  $8,15^\circ$  (1 1 0),  $10,15^\circ$  (0 2 0),  $12,76^\circ$  (2 0 0),  $20,35^\circ$  (0 2 1),  $20,37^\circ$  (0 4 0),  $24,23^\circ$  (1 3 1),  $24,60^\circ$  (3 3 0) e  $25,6^\circ$  (4 0 0), coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura TON, indicando que o método de síntese empregado foi efetivo para a obtenção da zeólita ZSM-22 altamente cristalina.



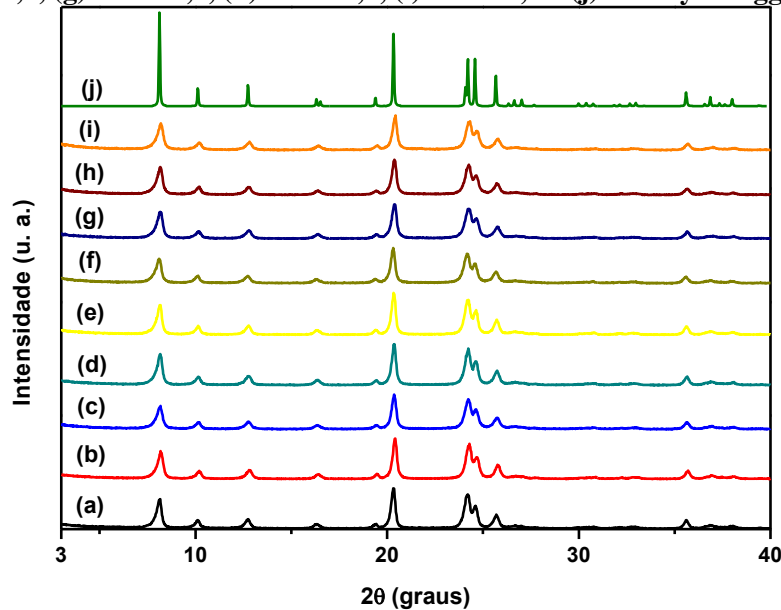
**Figura 11 – Difratogramas comparativos entre as amostras sintetizadas de ZSM-22 com o padrão da literatura: (a) TON-P, (b) TON-S, (c) TES e (d) Treacy e Higgins, 2007.**



Fonte: Autor, 2017.

A Figura 12 apresenta os difratogramas das amostras dessilicadas em comparação ao difratograma das suas respectivas precursoras, onde se observou que para todos os materiais obtidos na sua integralidade, ocorrendo a manutenção da estrutura cristalina da ZSM-22, não havendo uma diminuição na intensidade dos picos característicos da estrutura TON, sendo inerente o aumento da concentração da base, tão como a temperatura de tratamento pós-síntese.

**Figura 12 – Difratogramas comparativos entre as amostras dessilicadas com o padrão da literatura: (a) TON-PD0,2, (b) TON-PD0,4, (c) TON-PD0,6, (d) TON-SD0,2, (e) TON-SD0,4, (f) TON-SD0,6, (g) TESD0,2, (h) TESD0,4, (i) TESD0,6 e (j) Treacy e Higgins, 2007.**



Fonte: Autor, 2017.

A Tabela 8 discrimina os dados obtidos das análises de DRX, onde verificamos que praticamente todas as amostras possuem uma alta cristalinidade, mesmo as amostras que passaram pelo processo de dessilicação, onde a amostra que se mostrou mais cristalina foi a TON-S. Através da equação de Scherrer, foram obtidos os valores dos diâmetros médios de cristalitos, onde se demonstrou que para as amostras sintetizadas nos sistemas em que foi utilizado o organossilano (amostras TON-S e TES), as amostras apresentaram valores de diâmetro médio inferior à da amostra convencional (TON-P). Já para as amostras submetidas ao tratamento alcalino, estas apresentaram comportamento similar.

**Tabela 8 – Resultados das análises de DRX.**

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio de cristalito (nm)</b>	<b>Cristalinidade relativa (%)</b>
TON-P	36	99
TON-PD0,2	37	92
TON-PD0,4	34	93
TON-PD0,6	33	88
*TON-S	30	100
TON-SD0,2	36	95
TON-SD0,4	38	94
TON-SD0,6	34	88
TES	29	89
TESD0,2	27	93
TESD0,4	34	92
TESD0,6	33	91

\*Amostra padrão  
Fonte: Autor, 2016.

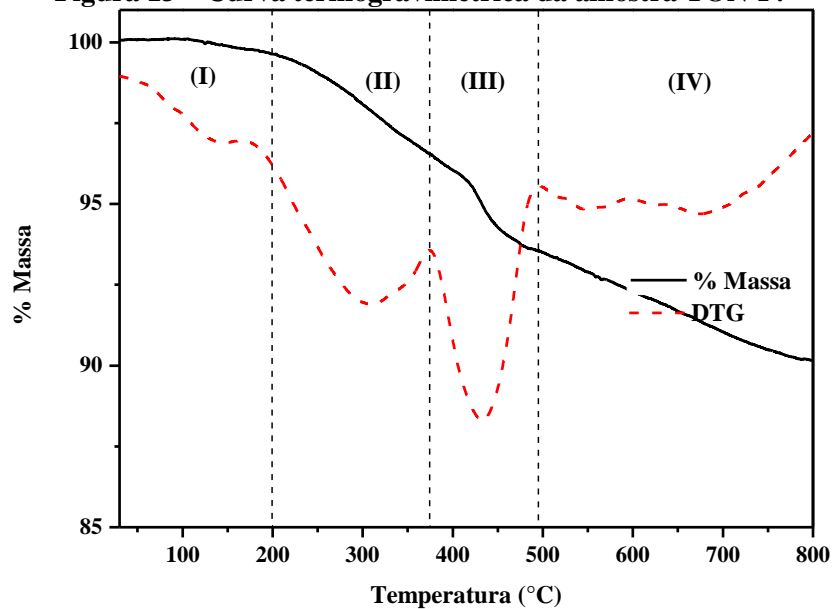
### 4.3 Análises Termogravimétricas

A Figura 13 exibe o resultado da análise termogravimétrica realizada na amostra TONP. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam quatro eventos de perdas de massa distintos. Podendo-se atribuí-los a (SINGH e REDDY, 1994):

- (I) Desidratação da zeólita;
- (II) Perda do direcionador orgânico fracamente ligado à superfície do material;
- (III) Decomposição térmica do direcionador orgânico fortemente ligado à superfície e poros da ZSM-22;

- (IV) Perda da água estrutural por condensação de grupos silanol e eliminação dos fragmentos formados a partir do direcionador orgânico.

Figura 13 – Curva termogravimétrica da amostra TON-P.



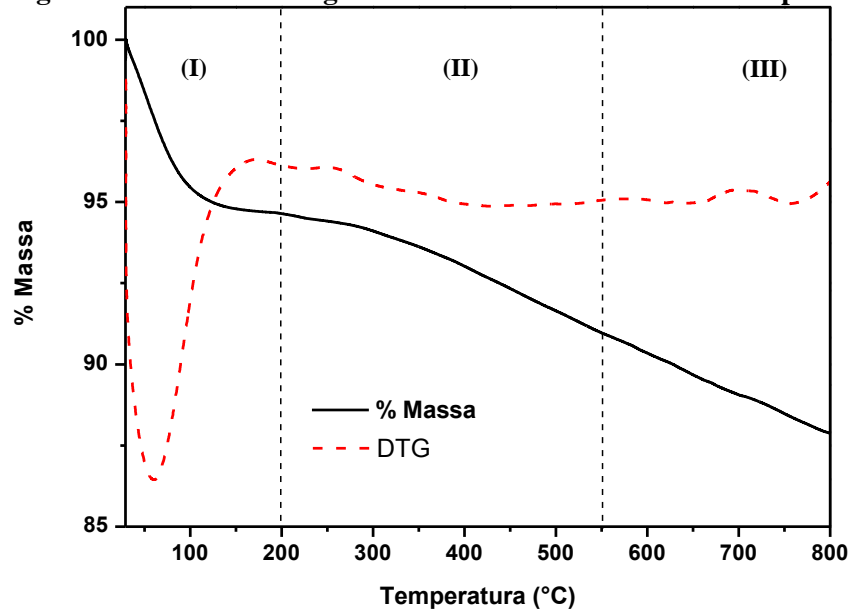
Fonte: Autor, 2017.

Para a comprovação da incorporação do organosilano na superfície da sílica nanométrica, foram realizadas análises termogravimétricas da sílica, antes e após, da mesma passar pelo processo de silanização e secagem.

A Figura 14 apresenta as curvas de percentual de perda de massa e DTG da sílica nanométrica seca, as quais apresentam três eventos de perdas de massa distintos. Podendo-se atribuí-los a (TODOROVA; CHERNEV e DJAMBAZOV, 2014):

- (I) Perda da água fisissorvida na estrutura;
- (II) Perda da água quimissorvida na estrutura;
- (III) Perda da água estrutural por condensação de grupos silanol.

Figura 14 – Curva termogravimétrica da sílica nanométrica após secagem.



Fonte: Autor, 2017.

Os valores das perdas de massa em cada etapa foram realizados utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados das análises termogravimétricas da sílica nanométrica seca.

Amostra	Eventos			Perda Total
	(I) 30-200 °C	(II) 200-550°C	(III) 550-800 °C	
Sílica nanométrica	5,3%	3,7%	3,1%	12,1%

Fonte: Autor, 2017.

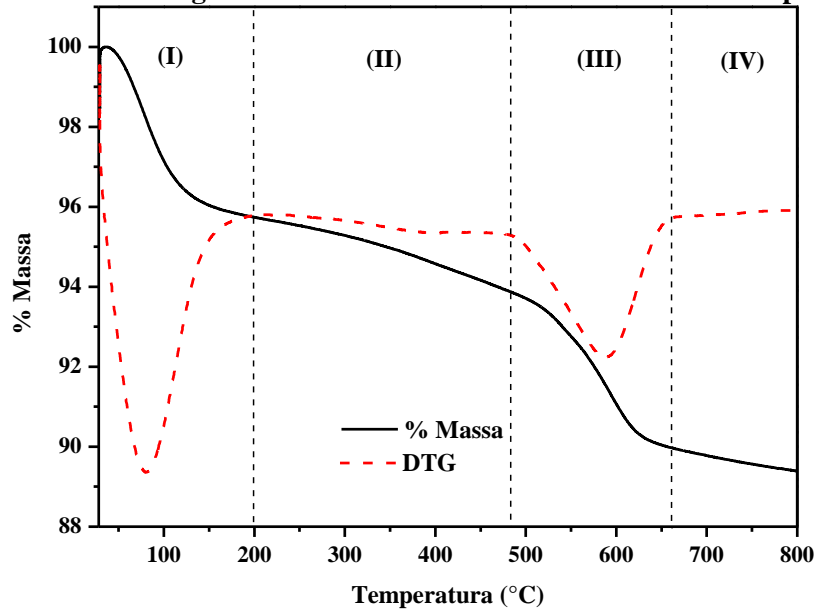
Verificou-se então através das curvas de percentual de perda de massa e DTG da sílica nanométrica silanizada (Figura 15), que comparativamente a sílica seca, estas apresentam quatro eventos de perdas de massa distintos, podendo-se concluir que organossilano foi incorporado a superfície da sílica. Podendo-se atribuí-los os eventos a (TODOROVA; CHERNEV e DJAMBAZOV, 2014):

- (I) Perda da água fisissorvida na estrutura;
- (II) Perda da água quimissorvida na estrutura;

(III) Eliminação das moléculas do Trimetoxifenilsilano, o que conduz à sua fragmentação em compostos orgânicos de peso molecular mais baixos e combustão dos mesmos;

(IV) Perda da água estrutural por condensação de grupos silanol.

**Figura 15 – Curva termogravimétrica da sílica nanométrica silanizada após secagem.**



Fonte: Autor, 2017.

Os valores das perdas de massa em cada etapa foram realizados utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 10.

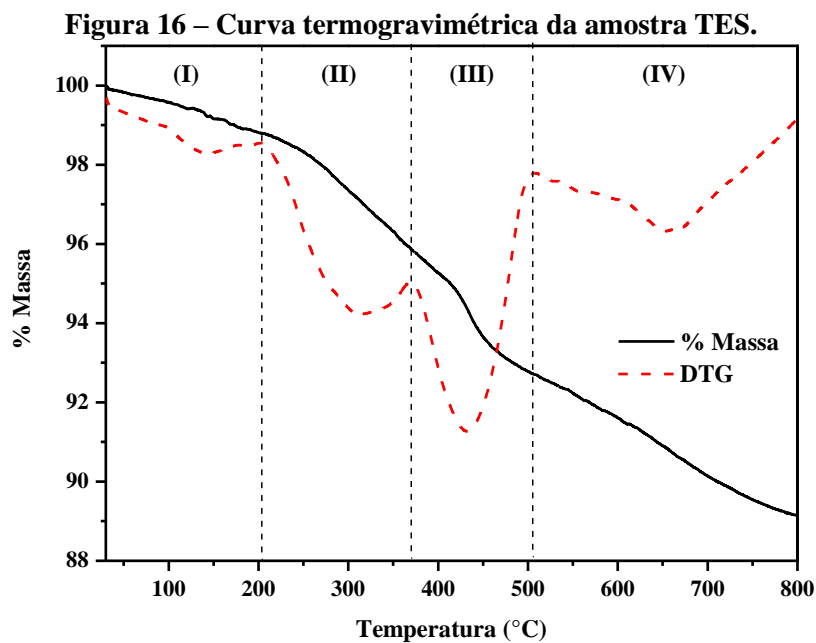
**Tabela 10 – Resultados das análises termogravimétricas da sílica nanométrica após a silanização.**

Amostra	Eventos				Perda Total
	(I) 30-200 °C	(II) 200-490°C	(III) 490-652 °C	(IV) 652-800 °C	
Sílica nanométrica silanizada	2,7%	2,0%	3,8%	0,7%	9,2%

Fonte: Autor, 2017.

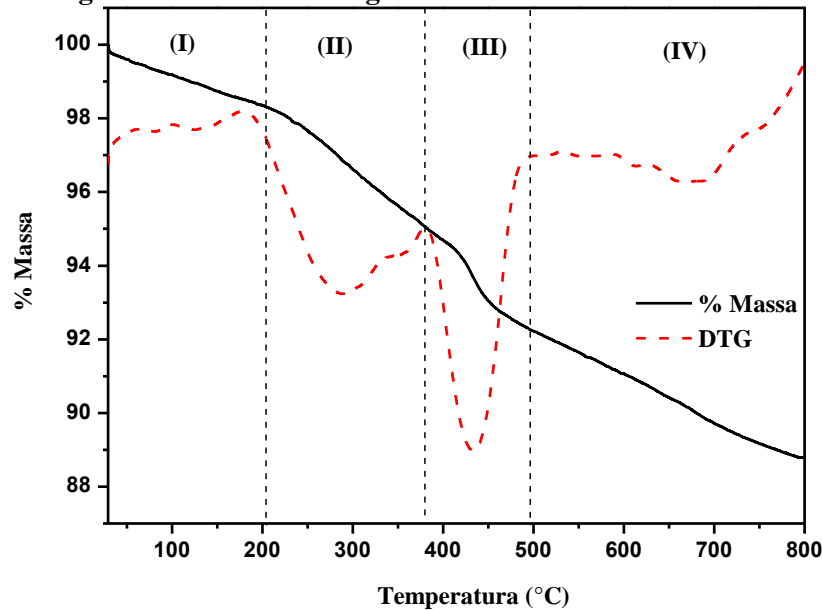
As Figuras 16 e 17 exibem os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas amostras TES e TON-S, respectivamente. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam quatro eventos de perdas de massa distintos. Podendo-se atribuí-los a (SINGH e REDDY, 1994):

- (I) Desidratação da zeólita;
- (II) Perda do direcionador orgânico fracamente ligado à superfície do material;
- (III) Decomposição térmica do direcionador orgânico fortemente ligado à superfície e poros da ZSM-22, bem como a degradação do trimetoxifenilsilano;
- (IV) Perda da água estrutural por condensação de grupos silanol e eliminação dos fragmentos formados a partir do direcionador orgânico.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 17 – Curva termogravimétrica da amostra TON-S.



Fonte: Autor, 2017.

Os valores das perdas de massa em cada etapa foram realizados utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados das análises termogravimétricas das amostras precursoras.

Amostra	Eventos				Perda Total
	(I)	(II)	(III)	(IV)	
	30-200 °C	200-380°C	380-500 °C	500-800 °C	
TONP	0,40%	3,60%	2,60%	3,30%	9,90%
TON-S	1,54%	3,65%	2,46%	3,44%	11,09%
TES	1,11%	3,54%	2,48%	3,63%	10,76%

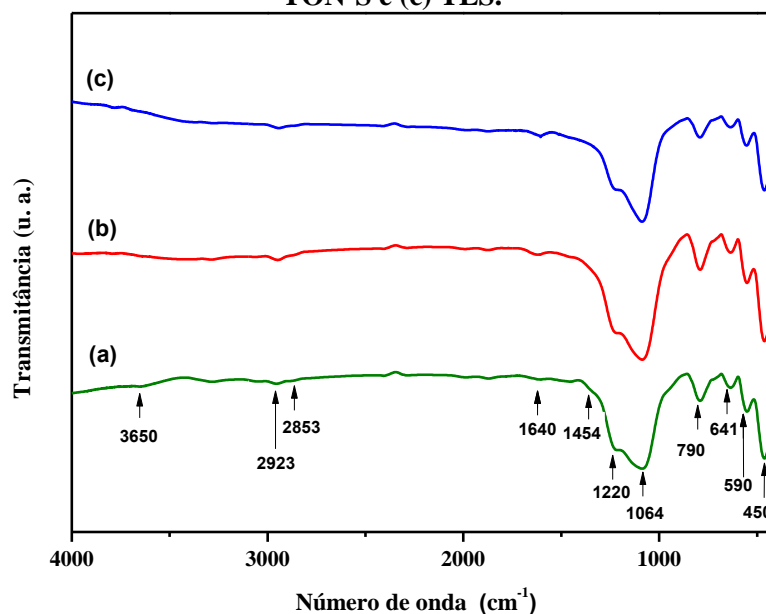
Fonte: Autor, 2017.

#### 4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de FOURIER

A espectroscopia na região do infravermelho objetivou a identificação das frequências vibracionais e suas respectivas atribuições nas estruturas das zeólitas. A Figura 18 ilustra os espectros de infravermelho das amostras precursoras TON-P, TON-S e TES, respectivamente. Através dos espectros IV observa-se que todas as amostras exibiram as mesmas bandas de absorção, com mudanças nas intensidades. Podem ser observadas bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H próximas a 2923 e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas

ligações são características de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos compostos orgânicos. Também foram observadas as bandas de deformação angular das ligações C-H em  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ) e  $1394\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), em concordância com a literatura (SOUSA JÚNIOR et al., 2014). As bandas em aproximadamente  $3650\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  são relativas ao estiramento OH de moléculas de água adsorvidas. A banda em aproximadamente  $1220\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento assimétrico do encadeamento dos tetraedros  $\text{TO}_4$  (T = Si ou Al). A banda em  $1064\text{ cm}^{-1}$ , com alta intensidade, resulta da vibração assimétrica da ligação T–O intratetraedros. Enquanto que a banda de baixa intensidade centrada em  $790\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento simétrico dos encadeamentos dos tetraedros. As bandas em  $641$  e  $590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, reflete a presença dos compostos orgânicos intraporos e confirma a presença de anéis duplos de 5 membros e, por fim, a banda em  $450\text{ cm}^{-1}$  com intensidade média resulta da deformação angular do tetraedro  $\text{TO}_4$  (SHI et al., 2013, WEN et al., 2014).

**Figura 18 - Espectros de absorção no infravermelho das zeólitas ZSM-22, (a) TON-P, (b) TON-S e (c) TES.**



Fonte: Autor, 2017.

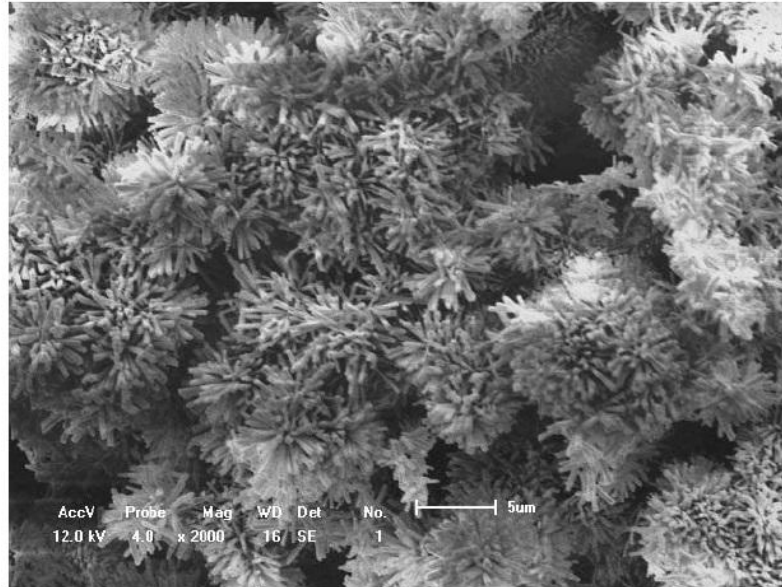
#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da amostra precursora TONP, demonstrando como é relatado na literatura por ser constituída por aglomerados de cristais com forma e tamanhos bem definidos (WANG et al., 2014). Os aglomerados vistos na ampliação de 2.000 vezes (Figura 19) lembram o formato de "ouriços", no entanto, pode-se observar para valores de ampliação



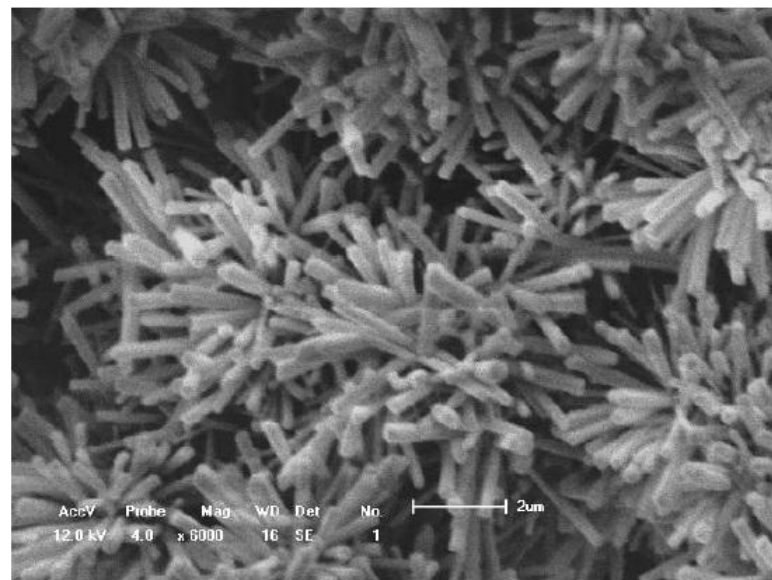
maiores, de 6.000 a 10.000 vezes (Figuras 20 e 21), que os cristais possuem uma forma cilíndrica com comprimento em torno de 2  $\mu\text{m}$ .

**Figura 19 – Micrografia da amostra TONP com ampliação de 2.000 vezes.**



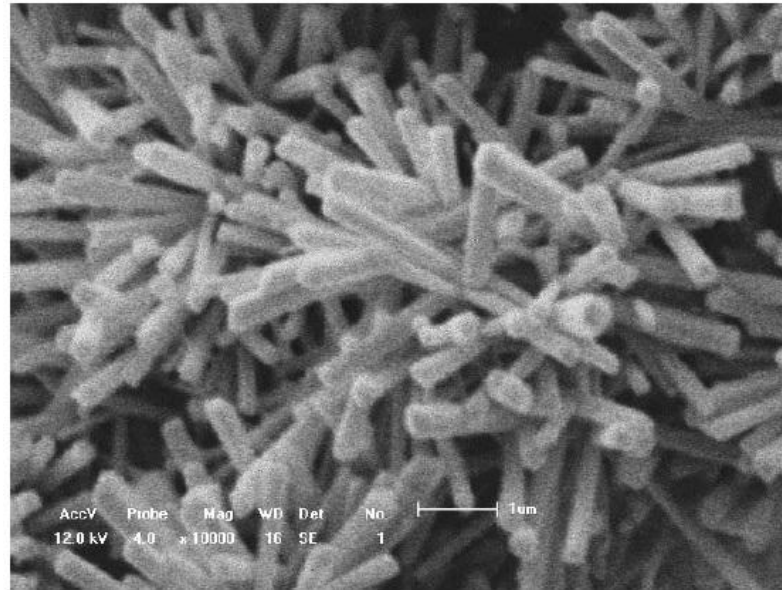
Fonte: Autor, 2017.

**Figura 20 – Micrografia da amostra TONP com ampliação de 6.000 vezes.**



Fonte: Autor, 2017.

**Figura 21 – Micrografia da amostra TONP com ampliação de 10.000 vezes.**

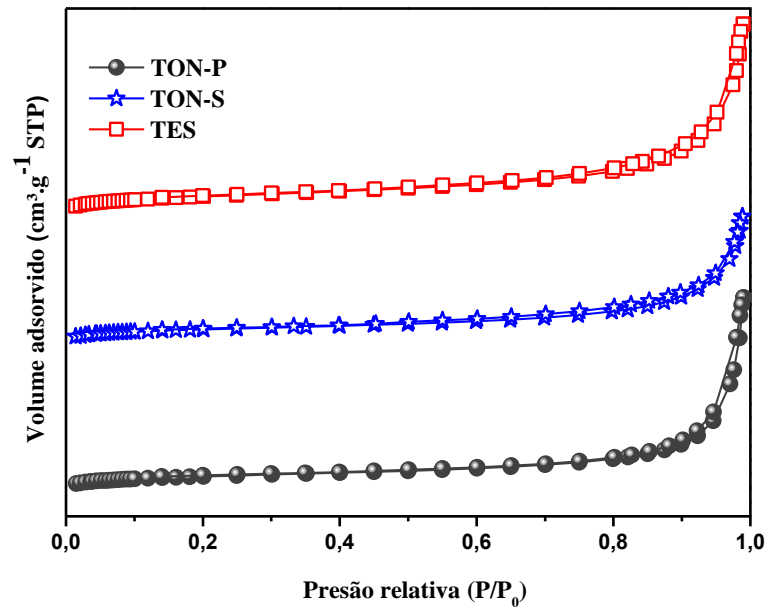


Fonte: Autor, 2017.

#### **4.6 Adsorção de nitrogênio a $-196^{\circ}\text{C}$**

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$  das amostras precursoras TON-P, TON-S e TES são mostradas na Figura 22. Essas análises permitiram determinar a área superficial das estruturas sintetizadas utilizando o método BET, na faixa de  $P/P_0$  de 0,01 a 0,1. As isotermas apresentaram um perfil de isoterma do tipo I, segundo classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), característico de materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas próximas à zero.

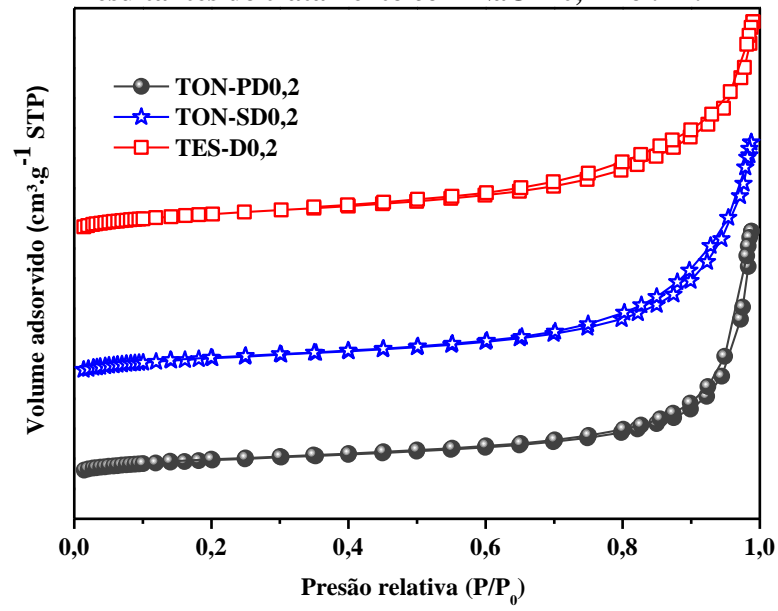
Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras precursoras de ZSM-22.



Fonte: Autor, 2017.

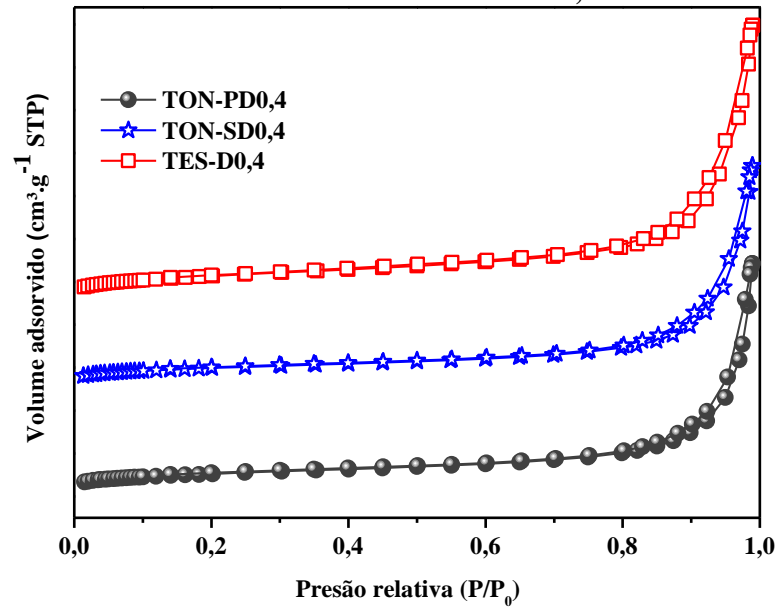
Observa-se das Figuras 23, 24 e 25, que para todas as amostras após o tratamento alcalino, a isoterma original do Tipo I foi transformada em uma combinação de isotermas do Tipo I e Tipo IV, sendo essa última resultante da presença de mesoporos gerados pela dessilicação. Ocorreu também um aumento progressivo na adsorção de N<sub>2</sub>, além de um ligeiro deslocamento na inclinação das isotermas (para pressões relativas  $p/p_0$  maiores que 0,4), sendo um forte indicativo de que houve a formação de mesoporos com maiores aberturas com o aumento das concentrações de OH<sup>-</sup> em solução que possibilitam a intensificação da ocorrência de hidrólise das ligações de silício com os demais átomos da estrutura zeolítica. A histerese H3 sugere a presença de poros com forma de fendas, que são resultantes da extração do silício da estrutura zeolítica (VERBOEKEND et al.,2011).

Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com  $NaOH$   $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .



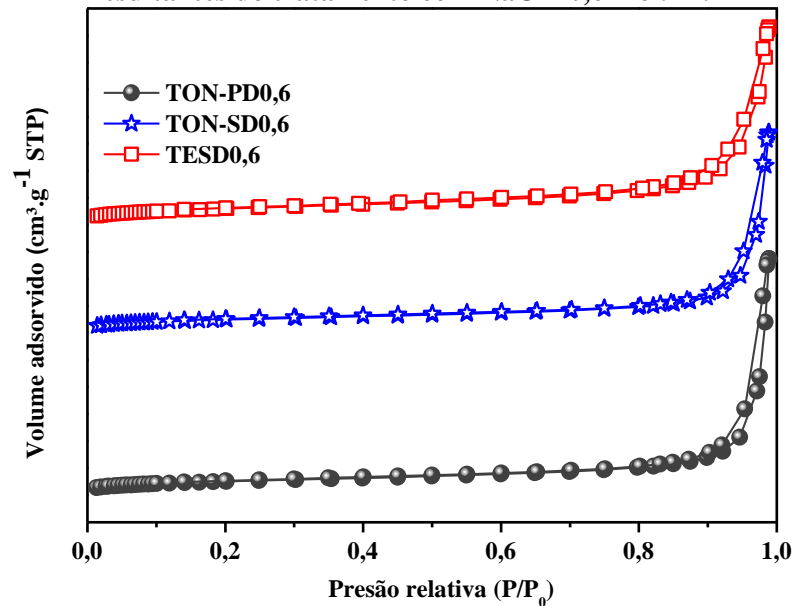
Fonte: Autor, 2017.

Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com  $NaOH$   $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .



Fonte: Autor, 2017.

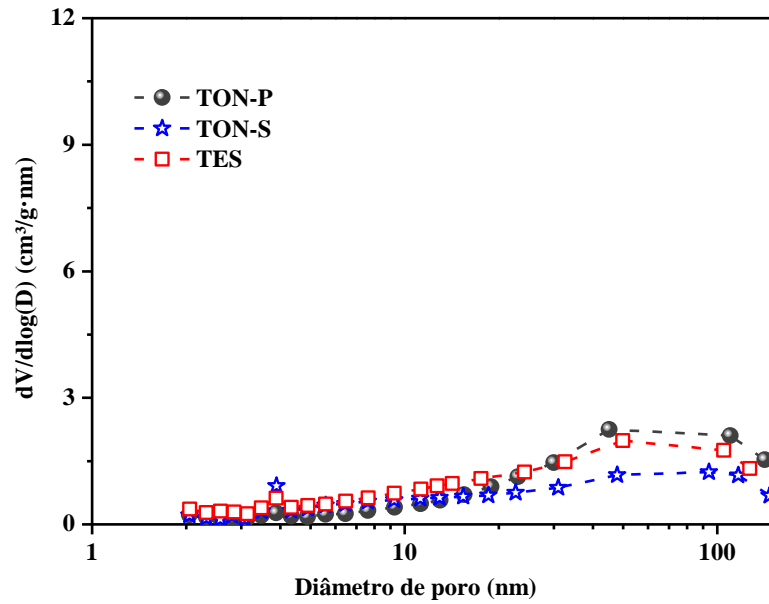
**Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras das zeólitas ZSM-22 resultantes do tratamento com NaOH 0,6 mol.L<sup>-1</sup>.**



Fonte: Autor, 2017.

A distribuição de diâmetro de poro das amostras precursoras (TON-P, TON-S e TES), está apresentada na Figura 26. Os materiais, de um modo geral, apresentam uma distribuição em uma ampla faixa de tamanho de poro de, aproximadamente, 2 a 100 nm. O aparecimento de mesoporos em torno de 3 nm, que a princípio possui estrutura puramente microporosa pode ser devido ao fenômeno físico resultado de uma transição de fase do N<sub>2</sub> adsorvido de uma fase "fluida" desordenada para uma fase semelhante "cristalina" mais ordenada e, conseqüentemente, não indicam uma mesoporosidade real (GROEN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2004). Além disso, se apresenta nas amostras uma porosidade secundária gerada acima de 10 nm, que está associada à condensação capilar em uma estrutura de mesoporos secundários, proveniente do espaçamento interparticular. Esta porosidade adicional (possivelmente propriedades texturais dos sólidos foram afetadas significativamente pela substituição do cátion alcalino por íons H<sup>+</sup>) gera uma superfície externa aos microporos quase 3 vezes superior à zeólita padrão ZSM-22 (sem sofrer o processo de troca iônica). (GARCÍA et al., 2008).

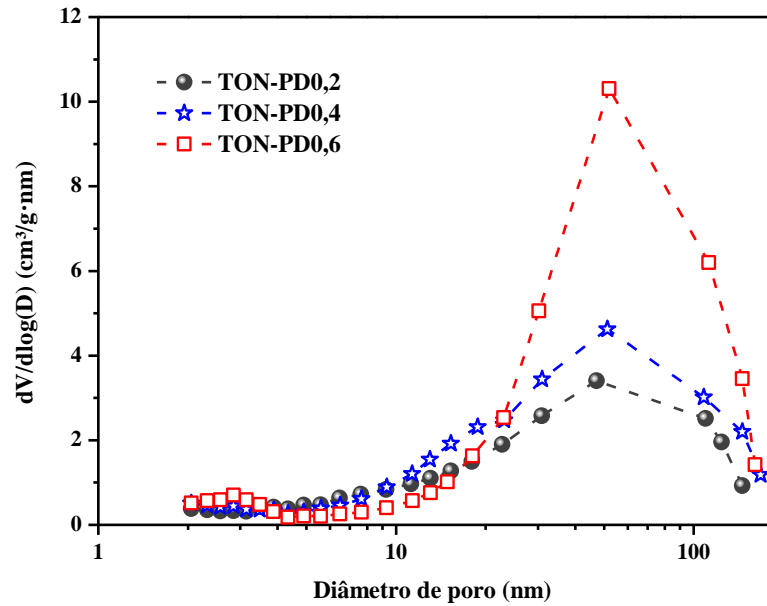
**Figura 26 - Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as amostras precursoras de ZSM-22.**



Fonte: Autor, 2017.

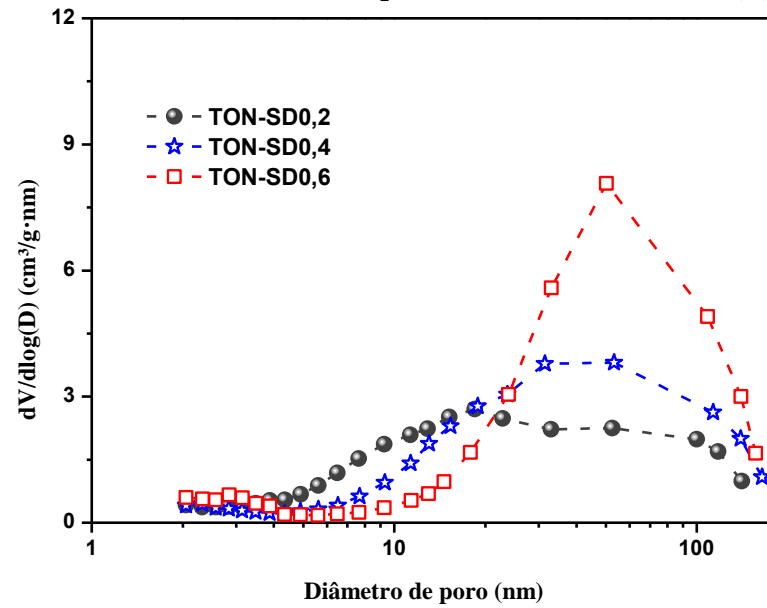
As curvas de distribuição de poros obtidas pelo modelo BJH para as amostras de ZSM-22 obtidas após tratamento com NaOH (Figuras 27, 28 e 29) exibem uma ampla faixa de tamanhos de poros de 2 a 100 nm, tendo um significativo incremento entre 20 a 100 nm, comprovando a mesoporosidade adicional devido ao processo de dessilicação. Além disso, ressalta-se que houve a formação de mesoporos maiores para as amostras submetidas aos tratamentos mais agressivos de concentração da base, como foi mencionado anteriormente pela observação do deslocamento da inclinação das isotermas.

**Figura 27 -** Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas TON-P modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L<sup>-1</sup>.



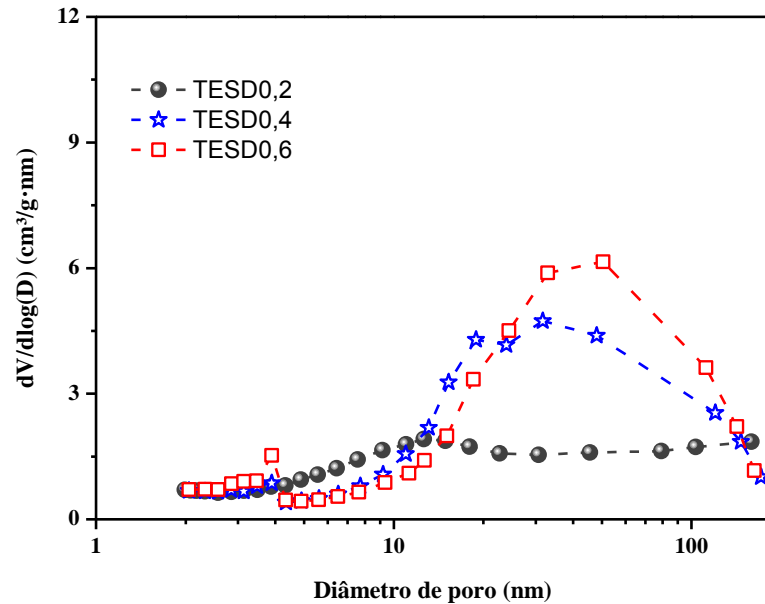
Fonte: Autor, 2017.

**Figura 28 -** Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas TON-S modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L<sup>-1</sup>.



Fonte: Autor, 2017.

**Figura 29 - Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas TES modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2, 0,4 e 0,6 mol.L<sup>-1</sup>.**



Fonte: Autor, 2017.

Na Tabela 12 estão resumidos os dados de volume total de poros ( $V_{total}$ ), volume de microporos ( $V_{micro}$ ), volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), área microporosa ( $A_{micro}$ ), área BET ( $A_{BET}$ ) e área externa ( $A_{externa}$ ). Observa-se que as amostras de ZSM-22 precursoras (TON-P, TON-S e TES) apresentam volume de microporos típico da estrutura, e que a dessilicação provoca mudanças significativas na estrutura porosa da zeólita, o que resulta em um expressivo aumento da área superficial externa, acompanhado por um considerável aumento do volume de mesoporos e manutenção do volume de microporos. Observa-se também um aumento no volume de mesoporos com o aumento da concentração de NaOH no tratamento pós-síntese, em consonância como descrito por Verboekend e colaboradores (2011).



**Tabela 12 – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-22 precursoras e modificadas.**

Amostra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{externa}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total em}}$ $p/p_0 = 0,98$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
TON-P	258	37	222	0,21	0,09	0,12
TON-PD0,2	276	64	212	0,30	0,09	0,21
TON-PD0,4	284	76	208	0,32	0,08	0,24
TON-PD0,6	281	87	193	0,38	0,08	0,30
TON-S	275	35	240	0,19	0,10	0,09
TON-SD0,2	313	77	235	0,34	0,10	0,24
TON-SD0,4	279	69	210	0,35	0,08	0,26
TON-SD0,6	277	87	190	0,36	0,08	0,28
TES	251	50	201	0,23	0,08	0,14
TESD0,2	293	86	207	0,30	0,08	0,21
TESD0,4	303	104	198	0,41	0,08	0,33
TESD0,6	295	107	188	0,44	0,08	0,37

Fonte: Autor, 2017.

A partir dos resultados obtidos da adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$ , foram selecionadas as amostras TONP, TONPD0,6, TON-SD0,6 e TESD0,6, para a realização das medidas de acidez e avaliação catalítica.

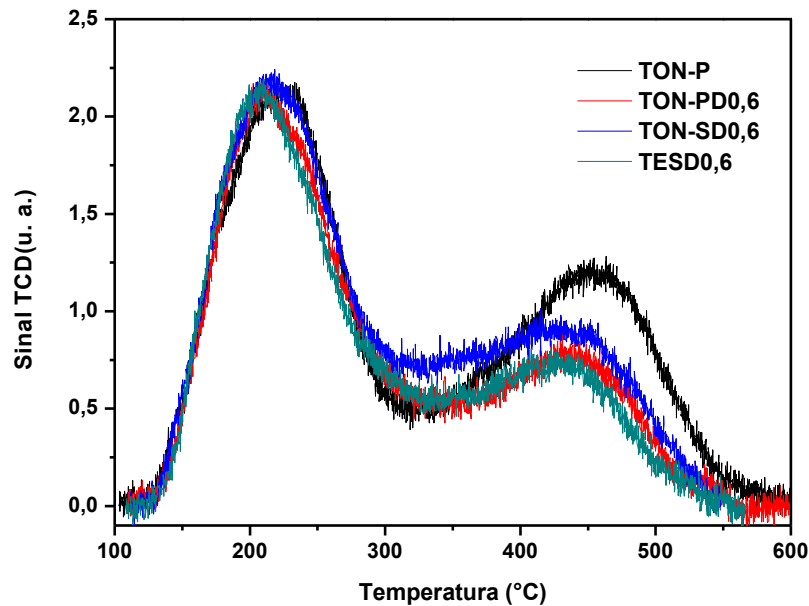
#### 4.7 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

Os números de sítios ácidos para as zeólitas ZSM-22 precursoras e modificadas por tratamento alcalino foram determinados por dessorção de amônia à temperatura programada. Para o cálculo da quantidade de sítios fracos, médios e fortes foi realizada a decomposição das curvas de dessorção de  $\text{NH}_3$ . Para esse fim, foi utilizada a função Gaussiana múltipla assumindo a posição de máximo do pico como a estimativa inicial (FIGUEIREDO et al., 2007). A acidez foi obtida em micromoles de  $\text{NH}_3$  por grama de catalisador e definiram-se os sítios ácidos como fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre  $120$  a  $250^\circ\text{C}$ ,  $250$  a  $350^\circ\text{C}$  e  $350$  a  $600^\circ\text{C}$ , respectivamente (VISHWANATHAN et al., 2004).

A Figura 30 mostra as curvas de DTP- $\text{NH}_3$  das amostras TONP, TONPD0,6, TON-SD0,6 e TESD0,6, respectivamente. Observa-se a presença de dois picos, um intenso na faixa de temperatura de  $100$  à  $350^\circ\text{C}$ , e outro de baixa intensidade entre  $350$  à  $600^\circ\text{C}$ , aproximadamente. O primeiro pico está na faixa e temperatura associada à dessorção de

amônia proveniente de sítios ácidos de Brønsted fracos ( $\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$ ) e/ou de sítios ácidos de Lewis moderados ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$ , íons  $\text{K}^+$ ). O segundo pico de dessorção está numa faixa de temperatura que caracteriza a dessorção de amônia principalmente em sítios ácidos com acidez forte (KEBIN et al., 2013).

**Figura 30 - Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras TONP, TONPD0,6, TONSD0,6 e TESD0,6.**



Fonte: Autor, 2017.

Como se observa os perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  são semelhantes para todas as amostras, entretanto, pelos dados da Tabela 13 se verifica uma diminuição progressiva da densidade total de sítios ácidos para as amostras obtidas após tratamento com  $\text{NaOH}$ , fato similar foi observado por Verboekend e colaboradores (2011), sendo atribuído principalmente ao alumínio está largamente distribuído na superfície externa dos cristais da ZSM-22, havendo uma redeposição do  $\text{Al}$  extraído na superfície externa após o tratamento alcalino, sendo restaurada parte da acidez inicial após uma lavagem ácida com  $\text{HCl}$ . O procedimento não foi realizado devido aos baixos rendimentos de sólido obtidos após o tratamento ácido, além do mesmo causar certo grau de desaluminização, sendo esperado que somente o procedimento de troca iônica fosse necessário, pois o mesmo proporciona uma restauração de 90% do volume de microporos e aumenta a área de mesoporosa, contudo, isso não verificado na recomposição da acidez das amostras tratadas em comparação com a precursora.

**Tabela 13 – Resultados da caracterização de acidez obtidos por DTP-NH<sub>3</sub>.**

<b>Amostra</b>	<b>Sítios ácidos moderados (<math>\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Sítios ácidos fortes (<math>\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Total de sítios ácidos (<math>\mu\text{moles de NH}_3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
TON-P	272	156	428
TON-PD0,6	286	48	334
TON-SD0,6	290	111	401
TESD0,6	282	39	321

Fonte: Autor, 2017.

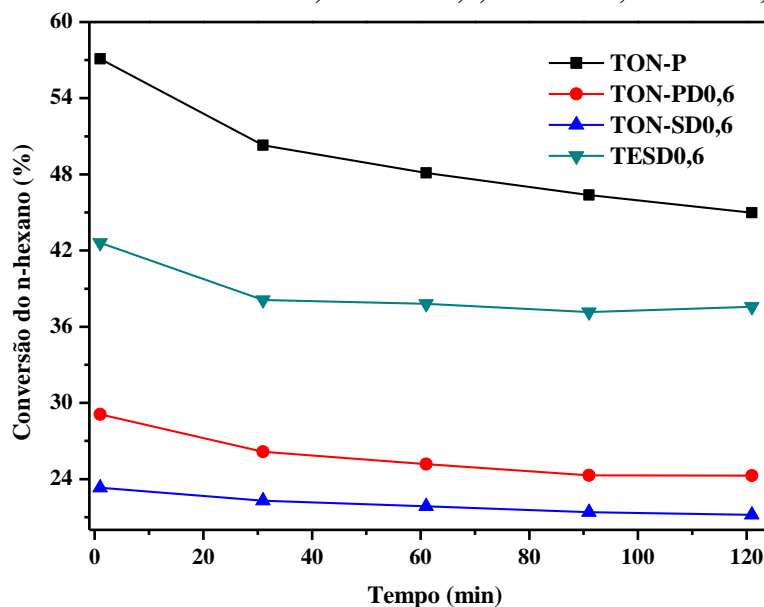
#### **4.8 Atividade Catalítica**

Como discutido anteriormente, o craqueamento catalítico é uma importante reação utilizada em escala industrial pelas refinarias de petróleo. Baseia-se na transformação de moléculas de hidrocarboneto de grande peso molecular em moléculas menores com alto valor agregado, tais como: GLP, gasolina, diesel, olefinas leves (eteno e propeno), entre outros.

A variação da conversão do n-hexano em função do tempo de reação para as amostras selecionadas de ZSM-22 está apresentada na Figura 31. Verifica-se que a amostra precursora TON-P apresenta uma maior conversão no intervalo estudado de 121 minutos em comparação às demais, onde para as amostras que sofreram o tratamento alcalino pós-síntese a que apresentou melhores valores foi a amostra TESD0,6, isto pode ser um indicativo que seja necessário um tratamento pós-síntese mais drástico para as amostras de ZSM-22 e/ou a molécula do n-hexano não seja a mais indicada para avaliação catalítica desses materiais, sendo o mais ideal a avaliação com moléculas mais volumosas como aromáticos. Apesar das amostras dessilicadas apresentarem uma menor taxa de conversão, estas demonstraram uma maior estabilidade em comparação a amostra precursora, que no tempo de reação estudado a amostra teve um decaimento de 12% na conversão, enquanto para a amostra TESD0,6 esse valor é de 5%. A desativação mais lenta para as amostras dessilicadas pode ser atribuída à maior facilidade de difusão do reagente e dos produtos através dos mesoporos. É bem conhecido que a desativação de catalisadores zeolíticos ocorre, principalmente, devido à formação de coque, que é produzido por meio de reações secundárias, na superfície do material, podendo bloquear as aberturas de poros e desativar os sítios ativos. Desta forma, a presença de mesoporosidade na estrutura destes materiais permitiria maior difusão molecular. Assim, o bloqueio dos microporos ocorreria mais lentamente devido ao maior número de pontos de entrada no sistema microporoso acessados através da superfície das paredes dos mesoporos. Isto, também, implica que será necessária uma maior quantidade de coque para

restringir a acessibilidade ou ainda, poderia possibilitar menor retenção dos compostos que originam o coque.

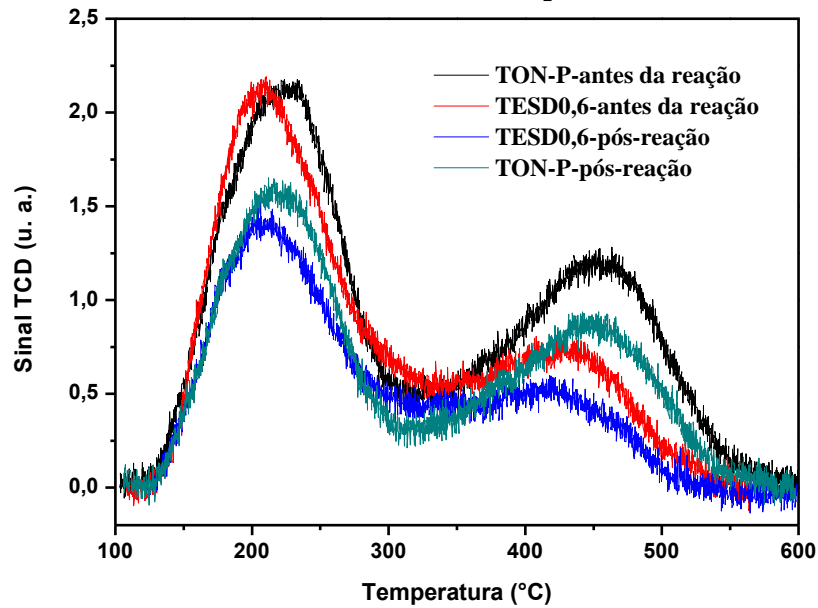
**Figura 31 - Conversão de n-hexano em função do tempo de reação a 550°C para as amostras TON-P, TON-PD0,6, TON-SD0,6 e TESD0,6.**



Fonte: Autor, 2017.

Pelos perfis de DTP-NH<sub>3</sub> dos catalisadores TON-P e TESD0,6 realizados após 121 minutos de reação (Figura 32), observa-se um decréscimo na acidez total para ambos, quando comparados com seus perfis de DTP-NH<sub>3</sub> obtidos antes da reação. Considerando que não houve danos estruturais, como pode ser visto pelos difratogramas de raios X da Figura 33, conclui-se que mesmo para a zeólita mesoporosa ocorre à formação de coque e consequente desativação de sítios ácidos. Entretanto, pela análise da Tabela 14 que houve um efeito mais pronunciado para a zeólita precursora, com uma redução da acidez total de aproximadamente 13%, ao passo que para a zeólita TESD0,6 mesoporosa esta queda é de apenas 6,5%. Esses resultados confirmam que, embora tenha ocorrido a deposição de coque na superfície de todos os catalisadores, a presença de mesoporos conduz a uma menor diminuição na atividade catalítica, pois promovem maior acessibilidade aos sítios ácidos no interior dos microporos. Esta análise motiva a realização futura de reações de craqueamento de moléculas com diâmetro cinético maior que a abertura de poro da ZSM-22 precursora.

Figura 32 - Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> das amostras após 121 minutos de reação.



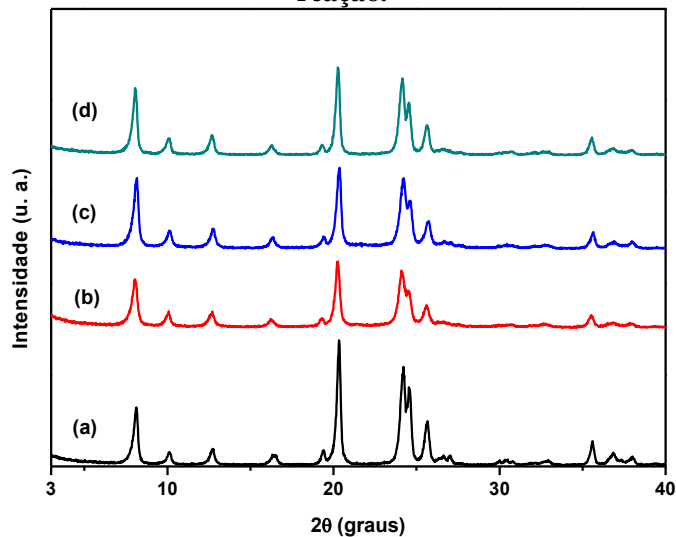
Fonte: Autor, 2017.

Tabela 14 – Acidez total obtida por DTP-NH<sub>3</sub> das zeólitas TON-P e TESD0,6 antes e após 121 minutos de reação.

Amostra	Acidez total ( $\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	Antes da reação	Após a reação
TON-P	428	371
TESD0,6	321	300

Fonte: Autor, 2017.

Figura 33 - Difratomogramas de raios X das amostras antes e após 121 minutos de reação (a) TON-P-antes da reação, (b)TON-P-pós-reação, (c) TESD0,6-antes da reação e (d) TESD0,6-pós-reação.



Fonte: Autor, 2017.

A partir das análises de cromatografia gasosa foi possível identificar 11 produtos reacionais do craqueamento do n-hexano utilizando as zeólitas ZSM-22 com ou sem mesoporosidade. A Tabela 15 apresenta a distribuição dos produtos após 121 minutos da reação, onde podemos verificar uma uniformidade nos rendimentos dos produtos para todos os catalisadores, havendo uma maior seletividade para formação de propeno e isobutano.

**Tabela 15 – Distribuição dos produtos da reação do craqueamento do n-hexano após 121 minutos.**

Amostra	Produtos (%)									
	Metano	Etano	Propano	Propeno	Isobutano	Trans- 2- buteno	1- buteno	Isobuteno	Cis-2- buteno	3- metilpentano
TON-P	2,0	12,0	8,0	14,0	38,0	2,0	5,0	4,0	8,0	1,0
TON-PD0,6	2,0	11,0	7,0	13,0	38,0	3,0	5,0	4,0	8,0	2,0
TON-SD0,6	2,0	11,0	7,0	13,0	37,0	3,0	5,0	4,0	8,0	3,0
TESD0,6	3,0	12,0	9,0	14,0	36,0	3,0	4,0	4,0	7,0	2,0

Fonte; Autor, 2017.

## 5 CONCLUSÕES

➤ Verificou-se que amostras sintetizadas (TON-P, TON-S e TES) em comparação com o padrão da zeólita ZSM-22, apresentaram os principais picos centrados em valores de  $2\theta$  graus e respectivos índices de Miller coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura TON, indicando que o método de síntese empregado foi efetivo para a obtenção da zeólita ZSM-22 altamente cristalina. Os difratogramas das amostras após passarem pelo tratamento de dessilicação indicaram que todos os materiais obtidos mantiveram na sua integralidade sua estrutura cristalina, não havendo uma diminuição na intensidade dos picos característicos da estrutura TON;

➤ A adição do agente silanizante não alterou de forma significativa, a formação da fase TON com o direcionador 1,6-diaminohexano, uma vez que o padrão de perda de massa obtido através das análises termogravimétricas foram bastante similares;

➤ Através das análises de espectroscopia na região do infravermelho identificou-se que as amostras precursoras exibiram as mesmas bandas de absorção que são características dos materiais zeolíticos, apenas com pequenas mudanças nas intensidades, devendo-se a variação da razão Si/Al das amostras obtidas;

➤ As micrografias da amostra precursora TON-P mostraram que a mesma é constituída por aglomerados de cristais com forma e tamanhos bem definidos, lembrando o formato de "ouriços", podendo-se observar que os cristais possuem uma forma cilíndrica com comprimento em torno de 2  $\mu\text{m}$ ;

➤ Observou-se que as TON-P, TON-S e TES apresentaram volume de microporos típico da estrutura TON, e que a dessilicação provocou mudanças significativas na estrutura porosa da zeólita, resultando em um expressivo aumento da área superficial externa, acompanhado por um considerável aumento do volume de mesoporos e manutenção do volume microporoso, em conjunto com um aumento no volume de mesoporos com o incremento da concentração de NaOH no tratamento pós-síntese. As curvas de distribuição de poros obtidas pelo modelo BJH para as amostras de ZSM-22 obtidas após tratamento com NaOH exibem uma ampla faixa de tamanhos de poros de 2 a 100 nm, comprovando de mesoporosidade

adicional, devido ao processo de dessilicação. Além disso, ressalta-se que houve a formação de mesoporos maiores para as amostras submetidas aos tratamentos mais agressivos de concentração da base.

➤ Todas as amostras apresentaram perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  semelhantes para todas as amostras, entretanto, se verificou o decaimento progressivo da densidade total de sítios ácidos para as amostras obtidas após tratamento com  $\text{NaOH}$ , o que pode ser atribuído, principalmente, ao alumínio está largamente distribuído na superfície externa dos cristais da ZSM-22, havendo uma redeposição do Al extraído na superfície externa após o tratamento alcalino. Outros fatores, como a melhoria da difusividade pela presença de mesoporos ou a presença de sítios de Lewis, podem também contribuir nesse aumento.

➤ Verificou-se que a amostra TON-P apresentou uma maior conversão no intervalo estudado de 121 minutos em comparação as demais, onde para as amostras que sofreram o tratamento alcalino pós-síntese a que apresentou melhores valores foi a amostra TESD0,6, isto pode ser um indicativo que seja necessário um tratamento pós-síntese mais drástico para as amostras de ZSM-22 e/ou a molécula do n-hexano não seja a mais indicada para avaliação catalítica desses materiais, sendo o mais ideal a avaliação com moléculas mais volumosas como aromáticos. Apesar das amostras dessilicadas apresentarem uma menor taxa de conversão, mas estas demonstraram uma maior estabilidade em comparação a amostra precursora, onde no tempo de reação estudado a amostra teve um decaimento de 12% na conversão e já para a amostra TESD0,6 esse valor foi de 5%. A partir das análises de cromatografia gasosa foi possível identificar 11 produtos reacionais do craqueamento do n-hexano utilizando as zeólitas ZSM-22 com ou sem mesoporosidade. Pelos perfis de DTP- $\text{NH}_3$  dos catalisadores TON-P e TESD0,6 realizados após 121 minutos de reação observa-se um decréscimo na acidez total para ambos, quando comparados com seus perfis de DTP- $\text{NH}_3$  obtidos antes da reação, havendo um efeito mais pronunciado para a zeólita precursora, com uma redução da acidez total de aproximadamente 13%, ao passo que para a zeólita TESD0,6 mesoporosa esta queda é de apenas 6,5%. A distribuição dos produtos após 121 minutos da reação, apresentou uma uniformidade nos rendimentos dos produtos para todos os catalisadores, havendo uma maior seletividade para formação de propeno e isobutano.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoar o tratamento alcalino da zeólita ZSM-22 variando o tipo e a concentração da base, assim como a temperatura e o tempo de tratamento;
- Variar quantidade e/ou tipo de organossilano anfifílico adicionado no gel de síntese, tão como quantidade de sílica nanométrica substituída na síntese da ZSM-22;
- Otimizar a síntese de zeólitas ZSM-22 mesoporosas utilizando outras metodologias, como síntese direta na presença de copolímeros triblocos P123 ( $E_{21}P_{67}E_{21}$ ) e F127 ( $E_{98}P_{67}E_{98}$ ), caracterizar e testar na reação de craqueamento de hidrocarbonetos;
- Investigar o efeito da mesoporosidade sobre a difusão de moléculas relativamente volumosas nas zeólitas ZSM-22 convencional e mesoporosas utilizando o craqueamento catalítico como a reação teste. Além disso, variar a velocidade espacial e a temperatura da reação de craqueamento catalítico.

## REFERÊNCIAS

- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: M. Dekker, 2003.
- BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C. Properties and Catalytic Applications of Carbon Nanotubes. Current **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 57, 2012.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178, 2007.
- BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75–90, 2009.
- CAMPOS, A. A.; MARTINS, L.; OLIVEIRA, L. L.; SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Secondary Crystallization of SBA-15 Pore Walls into Microporous Material with MFI Structure. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 759, 2005.
- CHEN, N. Y.; GARWOOD, W. E.; DWYER, F. G. **Shape Selective Catalysis in Industrial Applications**, 2<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 1996.
- CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite Characterization and Catalysis**, 1<sup>o</sup> Ed., v. 5, New York: Springer, 2009.
- CHOI, M; CHO, H. S.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D.; RYOO, R. Amphiphilic Organosilane-Directed Synthesis of Crystalline Zeolite with Tunable Mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, p. 718, 2006.
- CHRISTENSEN, C. H.; SCHMIDT, I.; CHRISTENSEN, C. H. Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic and isomerization of n-hexadecane. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 9, p. 543-546, 2004.

CORMA, A.; FORNES, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, TH. L. M.; BUGLASS, J. G. Delaminated Zeolite Precursors as Selective Acidic Catalysts. **Nature**, v. 396, p. 353, 1998.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and Tetralin as robe Molecules for Cracking and Hydrotreating the light Cycle Oil. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 34-44, 2001.

CSICSERY, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. **Zeolites**, v. 4, n. 3, p. 202-2013, 1984.

CUNDY, C. A.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, intermediates and reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p.1-78, 2005.

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

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M. Mesoporous Zeolite Crystal. In: CEJKA, J.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. **Zeolites: from model materials to industrial catalysts**. Kerala: Transworld Research Network, p. 391-422, 2008.

ERNST, S.; WEITKAMP, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. **Applied Catalysis**. v. 48, p. 137-148, 1989.

EXXON. Exxon Chemical patents Inc. (Houston, Tex.). Johannes Petrus Verduijn; Luc Roger Marc Martens. **ZSM-22 ZEOLITE**. Houston. Estados Unidos patente US n. 5.783.168, 1996 Oct 16, 1998 Julho 21.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise heterogénea**; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Characterization of active sites on carbon catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v., p. 4110-4115, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 2004, *Catálise Heterogênea*. 1ed. Lisboa, Fundação Caloust Gulbenkian.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In; BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*: [S.I.]: Elsevier, 2001. p. 11-35 (**Studies in Surface Science and Catalysis**, 137).

GARCÍA, R. A., SERRANO, D. P., VICENTE, G., OTERO, D., LINEARES, M. Catalytic activity of the beta zeolite with enhanced textural properties in the Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds. p. 1091-1094 in: **Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges, Proceedings of the 4 International FEZA Conference. Studies in Surface Science and Catalysis**. Paris, France, v. 174-B, p. 757-1387, 2008.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size in modified micro- and mesoporous materials. pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 1-17, 2003.

GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 121–125, 2004.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n.2, p. 153-161, 2005.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 220, 2004.

HOGAN, P.J.; WHITTAMER, T.V.; BIRTILL, J. J. STEWART, A. Synthesis properties and catalytic behaviour of zeolite Nu-10. **Zeolites**, Amsterdam, v. 4, n. 3, p. 275, jul. 1984.

HUMPHRIES, A.; HARRIS, D. H.; O'CONNOR, P. The Nature Of Active Sites In Zeolites: Influence On Catalyst Performance, p. 41-82 in: Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 76, p. 1-605, 1993.

**International Zeolite Association (IZA)**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 22 Jan. 2015.

**International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**. <https://iupac.org/>. Acesso em: 22 Jan. 2015.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013.

JANSSEN, A. H.; SCHMIDT, I.; JACOBSEN, C. J. H.; KOSTER, A. J.; DE JONG, K. P. Exploratory Study of Mesopore Templating with Carbon During Zeolite Synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, p. 59, 2003.

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

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Molecular Sieves Science and Technology: Characterization II**, 1<sup>o</sup> Ed., v. 5, New York: Springer, 2006.

KEBIN, C.; ZHEN, Z.; ZHIJIAN, T.; SHENG, H.; LIJUN, Y.; TIANSHU, L.; BINGCHUN, W.; XIANGBIN, M.; SHANBIN, G.; MINGWEI, T.; YANFENG, L. Hydroisomerization performance of platinum supported on ZSM-22/ZSM-23 intergrowth zeolite catalyst. **Pet. Sci.**, v. 10, p. 242-250, 2013.

KONNO, H.; OKAMURA, T.; KAWAHARA, T.; NAKASAKA, Y.; TAGO, T.; MASUDA, T. Kinetics of n-hexane cracking over ZSM-5 zeolites - Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 490-496, 2012.

LIU, Y.; ZHANG, W.; PINNAVAIA, T. J. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 8791, 2000.

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

MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Nanosized Zeolite Crystals—Convenient Control of Crystal Size Distribution by Confined Space Synthesis. **Chemical Communication**, p. 673, 1999.

MAJANO, G.; MINTOVA, S.; OVSITSER, O.; MIHAILOVA, B.; BEIN, T. Zeolite Beta Nanosized Assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 227, 2005.

MARK, W.; SIMON, S. L.; CHI, L. Synthesis and Characterization of ZSM-22 Zeolites and Their Catalytic Behavior in 1-Butene Isomerization Reactions. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 147, n. 2, p. 484, jun. 1994.

MARLER, B. Silica-ZSM-22: synthesis and single crystal structure refinement. **Zeolites**, v.7, p. 393-397, 1987.

MARTENS, J. A.; JAMMAER, J.; BAJPE, S.; AERTS, A.; LORGUILLOUX, Y.; KIRSCHHOCK, C. E. A. Simple synthesis recipes of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, p. 2-8, 2011.

MARTENS, J. A.; VERBOEKEND, D.; THOMAS, K.; VANBUTSELE, G. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite. **Catalysis Today**, v.218– 219, p. 135– 142, 2013.

MATIAS, P.; COUTO, C. S.; GRAÇA, I.; LOPES, J. M.; CARVALHO, A. P., RIBEIRO, F. R.; GUISET, M. Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, p. 100–109, 2011.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3a. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). David Harold Olson; Robert Bruce Calvert; Ernest William Valyocsik. **A process for isomerizing xylenes**. EP n. 0102716, 13 jul. 1983, 14 mar. 1984.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). Ernest W. Valyocsik. **SYNTHESIS OF ZEOLITE ZSM-22**. New York. Estados Unidos patente US n. US 4 902 406, 1984 Jul 10, 20 fevereiro 1990.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). Garry W. Kirker; Donald J. Klocke; James C. Vartuli; Pochen Chu; David O. Marler; John P. McWilliams. **ZEOLITE SYNTHESIS USING AN ALCOHOL OR LIKE MOLECULE**. New York. Estados Unidos patente US n. 5.063.038, 1987 Ago 31, 1991 Novembro 05.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Fairfax, Va.). Pochen Chu; Donald J. Klocke; David O. Marler; John P. McWilliams; James C. Vartuli. **ZEOLITE SYNTHESIS USING AN ALCOHOL OR LIKE MOLECULES**. Fairfax. Estados Unidos patente US n.5.160.500, 1991 Jul 30, 1992 Nov 03.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n.2, p. 538-542, 2009.

PACE, G.G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G.R.; **Zeolitas Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, 2nd ed. Caracas, 2000.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer, In: AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**, New York: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 1.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of material**, 2° Ed., New York: Springer, 2008.

PÉREZ-PARIENTE, J. Química Estructural de Materiales Zeolíticos, In: PÉREZ-PARIENTE, J.; MARTÍNEZ, J. G. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propriedades y Aplicaciones**. San Vicente: Universidad Alicante, 2002. Cap. 1.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites; enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 2530-2542, 2008.

RANGEL, M. C.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. S.; DAVID, J. M.; MARQUES BRITTO, J.; DOMINGUES, S. M.; REYES, P. Natureza do Coque Formado sobre a Mordenita Durante a Transalquilação de Benzeno. **Quimica Nova**, v. 26, p. 305- 2003.

RAPAD. Research Association for Petroleum Alternatives Development (Tokyo, JP.). Takatsu Kozo; Kawata Noboru. **CRYSTALLINE SILICATES AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF**. Tokyo. European patent application n. EP 0.087.017, 1983 Fev 05, 1983 Agosto 31.

RENZO, F. D. Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size. **Catalysis Today**. v. 41; p. 37-40; 1998.

SAKTHIVEL, A.; HUANG, S. J.; CHEN, W. H.; LAN, Z. H.; CHEN, K. H.; KIM, T. W.; RYOO, R.; CHIANG, A. S. T.; LIU, S. B. Replication of Mesoporous Aluminosilicate Molecular Sieves (RMMs) with Zeolite Framework from Mesoporous Carbons (CMKs). **Chemistry Materials**, v. 16, p. 3168, 2004.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; PERAL, A.; MORALES, G.; ABELLA E. Synthesis of hierarchical ZSM-5 by silanization and alkoxylation of protozeolitic units. **Catalysis Today**, v. 168, p. 86, 2011.

SCHMIDT, I.; BOISEN, A.; GUSTAVSSON, E.; STAHL, K.; PEHRSON, S.; DAHL, S.; CARLSSON, A.; JACOBSEN, C. J. H. Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single. **Crystals Chemistry of Materials**, v.13, p. 4416, 2001.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of. Surface Area and Porosity**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.



SINGH, A. P.; REDDY, K. R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Gallosilicate Analogs of Zeolite ZSM-22. **Zeolites**. v. 14, p. 290-194, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª edição, Bookman: São Paulo, p. 836, 2002.

SHI, Z.; WANG, Y.; MENG, C.; LIU, X. Hydrothermal Conversion of Magadiite into Mordenite in the Presence of Cyclohexylamine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 155, 2013.

SOUSA JÚNIOR, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L. Synthesis of ZSM-22 in Static and Dynamic System Using Seeds. **Modern Research in Catalysis**, n. 3, p. 49-56, 2014.

SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, n.43, p. 4489-4491, 2006.

SUZUKI, T.; OKUHARA, T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 83-89, 2001.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves; principles of synthesis and identification**. London: ITP, p. 358, 1998.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 6044, 2003.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization and applications. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.

TEKETEL, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.; BEATO, P.; SVELLEA, S. Selectivity control through fundamental mechanistic insight in the conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**; v. 136, p. 33-41, 2010.

TODOROVA , E. V.; CHERNEV, G. E.; DJAMBAZOV, S. P. Structure and Properties of Functionalized Porous Silica Hybrid Materials. **Journal of Inorganic Non-Metallic Materials**, v. 4, p. 35-43, 2014.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2494, 2005.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, 5th edition, Amsterdam, Elsevier, 2007.

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

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3408, 2011.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 879-890, 2011.

WANG, S.; DOU, T.; LI, Y.; ZHANG, Y.; LI, X.; YAN Z. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Stable Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Prepared from Zeolite Mordenite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177 p. 4800, 2004.

WANG, Y.; WANG, X.; WU, Q.; MENG, X.; JIN, Y.; ZHOU, X.; XIAO, F. Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeólita. **Catalysis Today**, v. 226, p. 103–108, 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188. 2000.

WEN, H.; ZHOU, Y.; XIE, J.; LONG, Z.; ZHANG, W.; WANG, J. Pure-silica ZSM-22 zeolite rapidly synthesized by novel ionic liquid-directed dry-gel conversion. **RSC Adv.**, v. 4, p. 49647, 2014.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. Structural Chemistry and Properties of Zeolites, In: MARTÍNEZ, C.; PEREZ-PARIENTE, J. **Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications**, Valencia: Universitat Politècnica de València, Cap 1, 2011.

XIA, Y.; MOKAYA, R. On the Synthesis and Characterization of ZSM-5/MCM-48 Aluminosilicate Composite Materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 863, 2004.

XIAO, F. S.; WANG, L.; YIN, C.; LIN, K.; DI, Y.; LI, J.; XU, R.; SU, D. S.; SCHLGL, R.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymer. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 3090, 2006.

XUE, Z.; MA, J.; ZHANG, T.; MIAO, H.; LI, R. Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite with intracrystalline mesopores. **Materials Letters**, v. 68, p. 1–3, 2012.

YANG, Z.; XIA, Y.; MOKAYA, R. Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template. **Advanced Materials**, v. 16, p. 727, 2004.