

BRUNO JOSÉ BARROS DA SILVA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE SOBRE AS PROPRIEDADES TEXTURAIS, ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA DA ZEÓLITA ZSM-23 SINTETIZADA COM DIFERENTES AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

MACEIÓ

2021

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE SOBRE AS PROPRIEDADES TEXTURAIS, ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA DA ZEÓLITA ZSM-23 SINTETIZADA COM DIFERENTES AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências dos Materiais.

- Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
- Coorientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela

Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CBB-4 –

Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

S586i Silva, Bruno José Barros da. Influência do tratamento pós-síntese sobre as propriedades texturais, acidez e atividade catalítica da zeólita ZSM-23 sintetizada com diferentes agentes direcionadores de estrutura / Bruno José Barros da Silva. – 2021. 120 f.:il.
Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva. Coorientador: Paulo Henrique Leite Quintela. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2021.
Bibliografia: f. 93-117 Apêndice: f. 118-120
1. Catálise. 2. Zoélitas (ZSM-23). 3. Síntese hidrotérmica. 4. Craqueamento catalítico. I. Título.

Influência do tratamento pós-síntese sobre as propriedades texturais, acidez e atividade catalítica da zeólita ZSM-23 sintetizada com diferentes agentes direcionadores de estrutura

> Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 27 de Agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (Coorientador - UFS) Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMateriais/UFAL) Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMateriais/UFAL) Prof. Dr. Nehemias Rodrigues de Alencar Junior (IFAL) houds for sonor de Ser

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza (UFS)

"Não se coloque dentro de uma forma, se adapte e construa sua própria, e deixa-a expandir, como a água. Se colocarmos a água num copo, ela se torna o copo; se você colocar água numa garrafa ela se torna a garrafa. A água pode fluir ou pode colidir. Seja água, meu amigo."

Bruce Lee

AGRADECIMENTOS

A toda minha família por todo o suporte e compreensão.

Aos colegas de laboratório Lenivaldo, Laís e Julyane pelo auxílio nos experimentos, caracterizações e revisão do texto.

A Ana Rúbia do Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia - UFAL, pelas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura.

Aos professores Soraya e Nehemias por todo o apoio e conselhos.

Aos professores Antonio Osimar e Paulo Henrique pela orientação.

RESUMO

A síntese da zeólita ZSM-23 foi estudada utilizando como agentes direcionadores de estrutura a isopropilamina, etilenoglicol, pirrolidina e N,N-dimetilformamida, com posterior tratamento pós-síntese (dessilicação e tratamento ácido), com intuito de se obter estruturas micro-mesoporosas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, análises térmicas, adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura. O tratamento pós-síntese promoveu uma redução drástica da razão SiO₂/Al₂O₃ (de 90 a 97 para 39 a 66), significando a efetiva extração de átomos de silício estrutural, com o incremento dos valores de área superficial (de 37 a 80 m²·g⁻¹ para 48 a 154 m²·g⁻¹) e volume total de poros (de 0,13 a 0,31 cm³·g⁻¹ para 0,17 a 0,49 cm³·g⁻¹), se obtendo uma distribuição bimodal de poros (micro e mesoporos). Houve uma redução da densidade de sítios de acidez fraca (de 237 a 370 µmol g⁻¹ para 165 a 245 µmol g⁻¹) para todos os catalisadores, um aumento da densidade de sítios de acidez forte (de 94 a 134 μ mol·g⁻¹ para 207 a 226 μ mol·g⁻¹) para as amostras das séries IPA e PYR e um decréscimo (de 148 a 223 µmol·g⁻¹ para 145 a 151 µmol·g⁻¹) para as das séries ETG e DMF, devido a desaluminização parcial destas estruturas. As amostras modificadas apresentaram atividade catalítica superior (de 78 a 95% para 87 a 98%), menor decaimento da conversão (de 22 a 42% para 13 a 29%) e maior resistência à desativação por coque (de 3 a 4% para 1 a 2%) no craqueamento do nheptano, e tão como, maior efetividade na redução da temperatura de decomposição (de 428 a 467 °C para de 416 a 436 °C) e menor nível de energia de ativação (de 133 a 176 kJ·mol⁻¹ para 74 a 143 kJ·mol⁻¹) no processo de degradação do polietileno de ultra alto peso molecular.

Palavras-Chave: Zeólita ZSM-23; Agente direcionador de estrutura; Tratamento pós-síntese; Craqueamento catalítico do n-heptano; Degradação catalítica do polietileno de ultra alto peso molecular.

ABSTRACT

The synthesis of ZSM-23 zeolite was studied using isopropylamine, ethylene glycol, pyrrolidine and N,N-dimethylformamide as structure-directing agents, with subsequent post-synthesis treatment (desilication and acid treatment), in order to obtain micro-mesoporous structures. The samples were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, thermal analysis, nitrogen adsorption-desorption, temperature-programmed ammonia desorption and scanning electron microscopy. The post-synthesis treatment promoted a drastic reduction of the SiO₂/Al₂O₃ ratio (from 90 to 97 to 39 to 66), meaning the effective extraction of structural silicon atoms, with the increase of surface area values (from 37 to 80 m^2 g ¹ for 48 to 154 m² g⁻¹) and total pore volume (from 0.13 to 0.31 cm³ g⁻¹ for 0.17 to 0.49 cm³ g⁻¹), obtaining a bimodal pore distribution (micro and mesopores). There was a reduction in the density of weak acidity sites (from 237 to 370 μ mol g⁻¹ to 165 to 245 μ mol g⁻¹) for all catalysts, an increase in the density of strong acidity sites (from 94 to 134 μ mol g⁻¹ to 207 to 226 μ mol g⁻¹) for the samples from the IPA and PYR series and a decrease (from 148 to 223 µmol·g⁻¹ to 145 to 151 µmol·g⁻¹) for those from the ETG and DMF series, due to partial dealumination of these structures. The modified samples showed superior catalytic activity (from 78 to 95% to 87 to 98%), less conversion decay (from 22 to 42% to 13 to 29%) and greater resistance to deactivation by coke (from 3 to 4% for 1 to 2%) in n-heptane cracking, and as such, greater effectiveness in reducing the decomposition temperature (from 428 to 467 °C to 416 to 436 °C) and lower activation energy level (from 133 to 176 kJ mol⁻¹ to 74 to 143 kJ·mol⁻¹) in the process of degradation of ultra high molecular weight polyethylene.

Keywords: Zeolite ZSM-23; Structure directing agent; Post-synthesis treatment; n-heptane catalytic cracking; Catalytic degradation of ultra high molecular weight polyethylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade de artigos científicos publicados sobre a ZSM-23 a partir de 1985 até
Figura 2 - Representação da rede de uma estrutura zeolítica 21
Figura 3 - Tipos de seletividade: (a) seletividade de reagente. (b) seletividade do estado de
transição e (c) seletividade de produto
Figura 4 - Etapas para a geração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis: (a) troca do íon
sódio pelo íon amônio. (b) geração do sítio ácido de Brønsted e (c) geração do sítio ácido de
l ewis
Figura 5 - Representação esquemática do processo de formação de uma zeólita 24
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura da zeólita ZSM-23 com os canais
característicos em formato de "gota" vistos ao longo da direção [010]
Figura 7 - Esquema da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas
Figura 8 - Representação esquemática da dessilicação e do tratamento ácido na zeólita
7SM-23
Figura 9 - Representação esquemática da Lei de Brago 38
Figura 10 - Difratogramas das estruturas TON e MTT 40
Figura 11 - Espectro de EDX da zeólita NaY
Figura 12 - Curvas de TG/DTG da zeólita ZSM-22 sintetizada com direcionador orgânico.
estrutural
Figura 13 - Perfis de TPD-NH _o de diferentes zeólitas: Ferrierita - FER_ZSM-5 e ZSM-2246
Figura 14 - Classificação das isotermas de acordo com a ILIPAC.
Figura 15 - Tipos de Jacos ou Joop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de
adsorcão tino IV e V
Figura 16 - Micrografia da zeólita ZSM-22
Figura 17 - Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese
da zeólita ZSM-23
Figura 18 - Difratogramas das amostras de ZSM-23 e do padrão da estrutura MTT
Figura 19 - Curvas TG/DTG das amostras precursoras
Figura 20 - Micrografias das zeólitas precursoras calcinadas com ampliação de 10.000
vezes: (a) Z-IPA, (b) Z-ETG, (c) Z-PYR e (d) Z-DMF
Figura 21 - Micrografias das zeólitas tratadas com ampliação de 10.000 vezes: (a) AZ-IPA.
(b) AZ-ETG. (c) AZ-PYR e (d) AZ-DMF
Figura 22 - Isotermas de adsorcão-dessorcão de nitrogênio das amostras de ZSM-2373
Figura 23 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras de ZSM-23.
73
Figura 24 - Curvas de TPD-NH₃
Figura 25 - Conversão de n-heptano em função do tempo de reação a 650 °C e teor de
coque após 180 min
Figura 26 - Mecanismo proposto do cragueamento catalítico do n-heptano sobre as zeólitas
ZSM-23 microporosas e hierárquicas
Figura 27 - (a) Curvas TG e (b) DTG obtidas na degradação do UHMWPE sob a taxa de
aquecimento de 10 °C·min ⁻¹
Figura 28 - Representação esquemática da degradação de um polímero

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da busca em bases de dados de patentes para diferentes palavras-
chave17
Tabela 2 - Resultados da busca de artigos científicos no Periódicos da CAPES para
diferentes palavras-chave18
Tabela 3 - Código e descrição das amostras55
Tabela 4 - Condições iniciais de operação de reação
Tabela 5 - Resultados obtidos a partir das sínteses e tratamento pós-síntese62
Tabela 6 - Resultados de cristalinidade relativa e diâmetro médio de cristalito obtidos a partir
das análises de DRX67
Tabela 7 - Perdas de massa obtidas a partir das TG/DTG das amostras sintetizadas68
Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras de ZSM-23 obtidas através da adsorção-
dessorção de nitrogênio75
Tabela 9 - Resultados da caracterização da acidez das amostras de ZSM-23 por TPD-NH $_3$.
Tabela 10 - Valores de energia de ativação do processo de termoxidação do coque obtidos
pelos modelos FWO e Vyazovkin82
Tabela 11 - Distribuição de produtos do craqueamento catalítico do n-heptano83
Tabela 12 - Valores obtidos das curvas de TG/DTG da degradação do UHMWPE sob a taxa
de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ 87
Tabela 13 - Valores da energia de ativação do processo de termodegradação do UHMWPE
obtidos pelos modelos FWO e Vyazovkin

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DRX	Difratomeria de raios X
Espacenet	Europe's Network of Patent Databases
ETG	Etilenoglicol
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FWHM	Largura à meia altura – Full width at half maximum
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IPA	Isopropilamina
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	Internacional Zeolite Association
MCM-41	Mobil Composite Material number 41
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTT	Mobil thirty three – topologia da zeólita ZSM-23
PDRC	Percentage decrease in reactant converted
PYR	Pirrolidina
SAR	Sílica-alumina ratio
SBA-15	Santa Barbara Amorphous number 15
SDA's	Structure directing-agents
TG/DTG	Termogravimetria/Termogravimetria derivada
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
	Polietileno de ultra alto peso molecular - Ultra high molecular weight
	poliethylene
USPTO	United States Patent and Trademark Office
WIPO	World Intellectual Property Organization
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil number 5
ZSM-22	Zeolite Socony Mobil number 22
ZSM-23	Zeolite Socony Mobil number 23
ZSM-35	Zeolite Socony Mobil number 35

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_{BET} Área superficial específica
- A_{Ext} Área superficial externa
- A_{Micro} Área microporosa
- V_{Micro} Volume microporoso
- V_T Volume total de poros
- V_{Meso} Volume mesoporoso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	. 13
2	OBJETIVOS	. 15
2.1	OBJETIVO GERAL	. 15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	. 15
3	REVISÃO DA LITERATURA	. 16
3.1	RELEVÂNCIA DO TEMA	. 16
3.2	ZEÓLITAS	. 20
3.3	SÍNTESE HIDROTÉRMICA	. 24
3.3.1	Parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas	. 25
3.3.1.1	Composição da mistura reacional	. 25
3.3.1.2	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR)	. 25
3.3.1.3	Alcalinidade	. 26
3.3.1.4	Teor de água	. 26
3.3.1.5	Cátions inorgânicos	. 26
3.3.1.6	Agentes direcionadores de estrutura	. 27
3.3.1.7	'Reagentes	. 28
3.3.1.8	3 Temperatura e tempo	. 28
3.4	ZEÓLITA ZSM-23	. 29
3.4.1	Síntese da zeólita ZSM-23	. 30
3.5	TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE	. 32
3.6	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	. 35
3.6.1	Craqueamento catalítico de moléculas modelo	. 35
3.6.2	Craqueamento catalítico de polímeros	. 36
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	. 38
3.7.1	Difratometria de raios X	. 38
3.7.2	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	. 41
3.7.3	Análises térmicas	. 41
3.7.3.1	Determinação de parâmetros cinéticos através das análises térmicas	. 43
3.7.3.2	2 Método de Flynn-Wall-Ozawa	. 44
3.7.3.3	Método de Vyazovkin	. 44
3.7.4	Dessorção de amônia à temperatura programada	. 45
3.7.5	Adsorção-dessorção de nitrogênio	. 46
3.7.6	Microscopia eletrônica de varredura	. 50
4	MATERIAIS E MÉTODOS	. 51

4.1	SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-23	51
4.1.1	Reagentes	51
4.1.2	Procedimento de síntese	51
4.1.3	Tratamento térmico e troca iônica	53
4.2	TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE	54
4.3	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	54
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
4.4.1	Difratometria de raios X	55
4.4.2	Espectrometria de raios X por energia dispersiva	56
4.4.3	Análises térmicas	57
4.4.4	Adsorção-dessorção de nitrogênio	57
4.4.5	Dessorção de amônia à temperatura programada	58
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura	58
4.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	59
4.5.1	Craqueamento catalítico do n-heptano	59
4.5.2	Degradação termocatalítica do UHMWPE	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	SÍNTESE E TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE	62
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	64
5.3	ANÁLISES TÉRMICAS	67
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	70
5.5	ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	71
5.6	DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA	76
5.7	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	78
5.7.1	Craqueamento catalítico do n-heptano	78
5.7.2	Craqueamento catalítico do UHMWPE	84
6	CONCLUSÕES	90
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFE	RÊNCIAS	93
۸DÊN	DICE – Análises complementares	

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas possuem diversas aplicações industriais devido à variedade de estruturas e propriedades físico-químicas, sendo utilizadas principalmente nas áreas da catálise, separações por adsorção e processos de troca iônica (DAVIS, 2002; CORMA, 2003). Um grande desafio no aprimoramento da síntese de zeólitas vem sendo superar as limitações clássicas dos diâmetros de poros (inferiores a 1,4 nm), o que tem levado à preparação de materiais mesoporosos (estruturas como a MCM-41 e SBA-15) e de sólidos com composições estruturais completamente diferentes das peneiras moleculares clássicas, tais como os *Metal-Organic Frameworks* (XU *et al.*, 2007).

Quando a seletividade de forma é um requisito na aplicação catalítica, as zeólitas de poros médios, como a ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, e ZSM-35 são de grande interesse devido as suas características específicas de peneiramento molecular, atuando como catalisadores de forma importante em reações de isomerização e desparafinação. Dentre estes materiais, a ZSM-23 é caracterizada por possuir estrutura cristalina com microporos unidimensionais, alta estabilidade térmica e seletividade de forma específica, demonstrando bom desempenho no hidrocraqueamento de olefinas e parafinas (WANG, B. *et al.*, 2004; MURAZA *et al.*, 2014), hidroisomerização catalítica (RAYBAUD, PATRIGEON e TOULHOAT, 2001; HUYBRECHTS *et al.*, 2005), hidrodehalogenação (YANG *et al.*, 2008) e conversão de metanol em olefinas (TEKETEL *et al.*, 2011).

Diversos estudos vêm se dedicando a síntese da ZSM-23 e tão como sua otimização, desde seu primeiro registro em patente por Plank, Rosinski e Rubin em 1978, com diferentes compostos orgânicos sendo empregados como agentes direcionadores de estrutura (SDA's do inglês *structure directing-agents*), tais como, diquat-7, -8, -11, -12 (VALYOCSIK, 1984; MOINI *et al.*, 1994), etilamina, isopropilamina (ROLLMANN *et al.*,1999), N,N-dimetilformamida (WANG *et al.*, 2010), e uma mistura de N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilenodiamina e 4-(hidroximetil)-2-fenil-1,3-dioxolano (LEE *et al.*, 2014).

Devido às zeólitas serem constituídas de uma estrutura microporosa, isto impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos, com isso, estudos vem sendo conduzidos com o objetivo de se gerar mesoporos nas estruturas zeolíticas, melhorando a acessibilidade de compostos volumosos aos sítios ativos (MITCHELL, KUNZE e PÉREZ-RAMÍREZ, 2012). Zeólitas hierarquizadas, contendo simultaneamente micro e mesoporosidade, estão sendo desenvolvidas de maneira extensiva recentemente (SILVA *et al.*, 2018), e com isto, a modificação das zeólitas microporosas através de tratamentos pós-síntese por solução alcalina (dessilicação) e/ou lixiviação ácida demonstra ser uma rota promissora (CHAL *et al.*, 2011).

As zeólitas com sistema de poros unidimensionais como a ZSM-23 são potenciais catalisadores com propriedades de seletividade de forma (ERNST, KUMAR e WEITKAMP, 1989). No entanto, estas zeólitas unidimensionais, geralmente apresentam algumas desvantagens: (i) limitação difusional nos poros, (ii) alta razão comprimento/largura, quando formadas por cristais em formato de agulhas ou hastes aumentando o caminho difusional, e (iii) baixo volume de poros. Estudos vêm sendo realizados com o objetivo de melhorar a transferência de massa em zeólitas de poros unidimensionais, com destaque para a redução da razão comprimento/largura do cristal e o desenvolvimento de sistema hierárquico de poros (MATIAS *et al.*, 2011).

Atualmente, o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) tem demandado diversas modificações nos catalisadores, visando à obtenção de produtos com rendimentos e qualidades desejadas (SEDRAN, 1994). A aplicação de estruturas zeolíticas hierarquizadas no processo de FCC pode ser de grande valia, pois estas, geralmente, possuem atividade catalítica superior, favorecem menos as reações de transferência de hidrogênio (menor formação de coque e compostos aromáticos) e apresentam maior seletividade em relação aos produtos primários (ČEJKA, CORMA e ZONES, 2010). Além disto, as zeólitas hierárquicas vêm sendo estudadas na degradação catalítica de polímeros, com a finalidade de se obter combustíveis e matérias-primas a partir de rejeitos plásticos, minimizando o problema ambiental causado pelo acúmulo de lixo sólido e a obtenção de produtos de elevado valor agregado a partir destes (CALDEIRA *et al.*, 2017).

Neste contexto, o presente trabalho avaliou a influência do tratamento póssíntese (dessilicação e lavagem ácida) sobre as propriedades texturais, acidez e atividade catalítica da zeólita ZSM-23 sintetizada com diferentes agentes direcionadores de estrutura. A atividade catalítica das zeólitas foi avaliada através do craqueamento catalítico do n-heptano e do processo de termodegradação catalítica do polietileno de ultra alto peso molecular.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do tratamento pós-síntese (dessilicação e lavagem ácida) sobre as propriedades texturais, acidez e a atividade catalítica da zeólita ZSM-23 sintetizada utilizando diferentes agentes direcionadores de estrutura, com aplicação no craqueamento catalítico do n-heptano e degradação termocatalítica do polietileno de ultra alto peso molecular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita ZSM-23 microporosa com razão teórica de SiO₂/Al₂O₃ igual a 100, através do método hidrotérmico, utilizando etilenoglicol, isopropilamina, N,N–dimetilformamida e pirrolidina como agentes direcionadores de estrutura;
- Efetuar o tratamento pós-síntese das amostras de ZSM-23 microporosas, utilizando solução alcalina de hidróxido de sódio, e posterior lavagem ácida utilizando uma solução de ácido clorídrico, a fim de se obter estruturas hierárquicas (micro-mesoporosas) de poros;
- Caracterizar as amostras pelas técnicas de: difratomeria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais obtidos através da reação modelo de craqueamento do n-heptano e da termodegradação catalítica do polietileno de ultra alto peso molecular.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RELEVÂNCIA DO TEMA

As zeólitas desempenham economicamente um papel de destaque em diversos processos da indústria química e petroquímica. Desde o início da sua utilização a nível industrial, por volta dos anos 1950, como catalisadores e/ou peneiras moleculares, o estudo do desenvolvimento e modificação das zeólitas vem atraindo cada vez mais interesse, devido à ampla gama de aplicações desses materiais, sendo principalmente empregadas nas seguintes áreas: adsorção (10% do total utilizado em escala industrial), troca iônica (72%) e majoritariamente como constituinte de detergentes e catálise (18%) (FLANIGEN, BROACH e WILSON, 2010).

Dentro dessa classe de materiais, encontra-se a ZSM-23, que nos últimos anos vem sendo objeto de estudo, através de diferentes metodologias de síntese e aprimoramento de suas propriedades, devido principalmente, a sua ótima atividade catalítica no craqueamento de alcenos de cadeia curta a eteno e propeno, na conversão seletiva de n-buteno a isobuteno, bem como uma alta atividade de isomerização para *p*-xileno (MÖLLER e BEIN, 2011).

Esta seção destaca a importância da ZSM-23, através da análise das pesquisas sobre seu desenvolvimento e otimização de suas propriedades, visto seu potencial de aplicação. Para tanto, foi realizada busca de acordo com palavraschave específicas em distintas bases de dados de patentes: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), *Europe's Network of Patent Databases* (Espacenet), *World Intellectual Property Organization* (WIPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), e de artigos científicos através dos Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), durante o mês de junho de 2021. Em seguida foi realizada a análise de todos os documentos recuperados, considerando a pertinência ao assunto em discussão.

As palavras-chave escolhidas para realizar a busca foram: *zeolite* (zeólita), *synthesis* (Síntese), ZSM-23 e *post-synthesis treatment* (tratamento pós-síntese), conectados pelo operador lógico "*and*", onde os termos em português foram utilizados exclusivamente na busca através do INPI. A Tabela 1 apresenta o número de patentes depositadas nas bases de dados pesquisadas.

	Número de patentes depositadas					
Palavras-Chave	Espacenet	USPTO	WIPO	INPI		
	(Europa)	(EUA)	(Internacional)	(Brasil)		
Zeolite (Zeólita)	10.000	51.205	39.310	92		
Zeolite (Zeólita) and Synthesis (Síntese)	687	18.899	14.146	4		
Zeolite (Zeólita) and Synthesis (Síntese)	10	803	716	0		
and ZSM-23	13			0		
Zeolite (Zeólita) and Synthesis (Síntese)	0		7			
and ZSM-23 and post-synthesis		4		0		
treatment	0			0		
(tratamento pós-síntese)						

Tabela 1 - Resultados da busca em bases de dados de patentes para diferentes palavraschave.

Fonte: Autor, 2021.

Seguindo a análise das tecnologias apresentadas nas patentes recuperadas, se observou que 11 patentes relatam o tema aqui discutido. Das consultas realizadas no INPI e *Espacenet*, verificou-se que existem patentes depositadas relacionadas à síntese de zeólitas em âmbito nacional, e especificamente, da síntese da ZSM-23 a nível europeu, porém, nenhuma das patentes concerne à modificação da ZSM-23.

A busca realizada na base de dados do USPTO forneceu quatro documentos: US *Patent* 8,673,253 (CHAUMONNOT *et al.*, 2014a), US *Patent* 8,901,364 (CORMA *et al.*, 2014), US *Patent* 9,186,659 (MURAZA *et al.*, 2015a) e US *Patent* 8,685,366 (CHAUMONNOT *et al.*, 2014b). Destaca-se a patente US *Patent* 9,186,659 (MURAZA *et al.*, 2015a), a qual trata da síntese da zeólita ZSM-23, através do método hidrotérmico por microondas e posterior dessilicação, obtendo-se materiais nanocristalinos com estrutura hierárquica de poros. A invenção também se refere à manufatura de membranas a partir destas zeólitas.

Das consultas realizadas no WIPO, observou-se a existência de sete patentes depositadas: WO1997015528 (MILLAR e GARCES, 1997), WO2012068645 (GEBOERS *et al.*, 2012), WO2012138910 (MARTINEZ *et al.*, 2012), WO2013060705 (MINOUX e DANILINA, 2013), WO2014181293 (AL-YASSIR *et al.*, 2014), WO2017005715 (CHENG *et al.*, 2017) e WO2017148852 (SELS, NUTTENS e VERBOEKEND, 2017). Podendo ressaltar a patente WO2017148852 (SELS, NUTTENS e VERBOEKEND, 2017), que descreve a realização de

tratamentos alcalinos controlados em sólidos porosos inorgânicos, produzindo propriedades físico-químicas e catalíticas superiores, não influenciando negativamente o tamanho das partículas e dos cristais. Consequentemente, os sólidos obtidos podendo ser facilmente recuperados da solução alcalina, sendo este um fator problemático no estado da arte.

O depósito das 11 patentes obtidas refere-se a um número limitado de países, Estados Unidos (4 patentes), França (3 patentes), Arábia Saudita (2 patentes) e Bélgica (2 patentes), porém distribuídos em continentes distintos (Europa, América e Ásia). Sendo os principais depositantes o IFP *Energies nouvelles* (Instituto Francês de Petróleo) e *Katholieke Universiteit Leuven* (Universidade Católica de *Leuven* – Bélgica), ambas as instituições com duas patentes, demonstrando o interesse, tanto da área petroquímica e de energia, como da área acadêmica sobre o tema em estudo. Atualmente, a nível comercial, o grama da zeólita ZSM-23 é distribuído por \$415 dólares americanos pela empresa *Advanced Chemicals Supplier*, denotando o alto valor agregado deste material.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos da pesquisa de artigos científicos (de revistas revisadas por pares) realizada na base de dados disponibilizada digitalmente pela CAPES. Foi observado que a primeira publicação relacionada a este material foi realizada por Rohrman Jr. *et al.* (1985), fazendo menção a topologia da estrutura de uma zeólita de alta razão SiO₂/Al₂O₃ (*high-silica*) denominada ZSM-23. Verifica-se o número reduzido de trabalhos publicados descrevendo a síntese da ZSM-23, no total de 43 artigos publicados entre 1985 até os dias atuais, representando em torno de 0,1% em comparação ao levantamento dos termos *zeolite and synthesis*.

Tabela	2 - Resultados	da	busca	de	artigos	científicos	no	Periódicos	da	CAPES	para
diferentes palavras-chave.											

Palavras-Chave	Número de artigos	
Zeolite	94.212	
Zeolite and Synthesis	35.454	
Zeolite and Synthesis and ZSM-23	43	
Zeolite and Synthesis and ZSM-23 and post-		
treatment	4	

Fonte: Autor, 2021.

Os artigos sobre a ZSM-23 foram publicados em sua maioria em periódicos com conceito A1 no *qualis* da CAPES na área de materiais e elevado valor de fator de impacto, como a revista *Microporous and Mesoporous Materials* (fator de impacto = 3,649), indicando a relevância do estudo da ZSM-23.

Relativo ao tema em estudado foram observados apenas quatro trabalhos publicados. Muraza *et al.* (2013) (referente a patente *US Patent* 9,186,659) e Muraza *et al.* (2014) utilizaram uma abordagem diferente da que é proposta neste trabalho, pois descrevem a síntese e o tratamento pós-síntese, através do método por microondas, utilizando somente a isopropilamina como agente direcionador de estrutura, e posterior aplicação no craqueamento catalítico do n-hexano. As duas outras publicações são referentes à presente tese: Silva *et al.* (2019) e Silva *et al.* (2020a).

A partir da Figura 1, é possível observar uma contínua tendência do número de publicações entre o período de 1985 e 2012, com um significativo incremento deste número a partir de 2013, onde estes trabalhos se referem, principalmente, ao desenvolvimento e aplicação da zeólita ZSM-23.



Figura 1 - Quantidade de artigos científicos publicados sobre a ZSM-23 a partir de 1985 até os dias atuais.

Apesar de, como mostrado anteriormente, a pesquisa referente à ZSM-23 no contexto global do estudo da síntese de zeólitas representar um percentual ínfimo,

Fonte: Autor, 2021.

deve-se levar em conta a existência de mais de uma centena de estruturas zeolíticas catalogadas (será descrito posteriormente). Além disso, em comparação a outras estruturas, por exemplo, a zeólita ZSM-5 que já tem seu uso e aplicações bem estabelecidos a nível industrial, e vem sendo estudada por mais de 60 anos, as pesquisas relativas à ZSM-23 são mais recentes e vêm demonstrando grande relevância, o que é constatado pelo número de artigos publicados nesta última década.

Da prospecção tecnológica realizada através da análise de patentes e artigos científicos, foi observado que houve depósitos e publicações relacionadas à síntese e modificação da zeólita ZSM-23, devido à aplicação deste material microporoso na catálise ácida, e tão como a otimização de suas propriedades texturais com a geração de porosidade secundária em sua estrutura através de tratamento pós-síntese, ampliando a utilização da mesma, principalmente como catalisador. No entanto, apesar do crescente número de artigos e patentes relacionados sobre a síntese da ZSM-23, esta prospecção mostrou que existe um número reduzido de estudos sobre a modificação da estrutura desta zeólita, tornando-se ainda, um aspecto a ser explorado como maior profundidade.

3.2 ZEÓLITAS

As zeólitas são classificadas como aluminossilicatos cristalinos microporosos, sendo constituídas por unidades básicas em forma de tetraedros TO₄ (T = átomos de silício ou alumínio), os quais se interconectam através dos átomos de oxigênio (AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2003). Essa classe de materiais também é descrita como "peneiras moleculares" (FLANIGEN, 1991), por serem constituídas de uma rede tridimensional de canais e cavidades de dimensões bem definidas e tamanho molecular. Esse conjunto de canais e cavidades é preenchido por íons (orgânicos ou inorgânicos) e/ou por moléculas de água (com certo grau de liberdade de movimento), os quais estão sujeitos aos processos de troca iônica e desidratação reversível (WEITKAMP, 2000; BINGRE, LOUIS e NGUYEN, 2018).

Os materiais zeolíticos possuem uma estrutura constituída com cargas negativas geradas pelos átomos de alumínio, as quais são contrabalanceadas por cátions de compensação (Mⁿ⁺) (Figura 2), que se distribuem na rede da estrutura, minimizando a energia livre do sistema (BRAGA e MORGON, 2007). A disposição

destes contraíons sob os sítios ácidos da estrutura zeolítica depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003).



Figura 2 - Representação da rede de uma estrutura zeolítica.

Fonte: VALDÉS, PÉREZ-CORDOVES e DÍAZ-GARCÍA, 2006.

Atualmente são descritos cerca de 800 tipos diferentes de zeólitas, que são classificadas em 225 tipos de estruturas, discriminadas por códigos de três letras, os quais geralmente se referem ao nome do mineral que origina a zeólita. Os códigos são descritos no *Atlas of Zeolites Framework Types* (BAERLOCHER, MCCUSKER e OLSON, 2007; LI, CORMA e YU, 2015). Os materiais zeolíticos também podem ser classificados de acordo com o tamanho da abertura dos poros: (i) sistemas de anéis ligados por oxigênio contendo oito, dez ou doze membros, (ii) sistemas de poros duplos e (iii) sistemas de mesoporosos. As zeólitas constituídas por dez membros, como a ZSM-23, são as mais aplicadas na área da catálise, devido à seletividade de forma apresentada por este tipo de estrutura, pois comumente, apresentam dimensões de abertura de poros similar aos diâmetros cinéticos de diversas moléculas orgânicas (TSAI; LIU e WANG, 1999).

Algumas propriedades intrínsecas aos materiais zeolíticos permitem elevada eficiência destes quando empregados em reações catalíticas, dentre estas se destacam: (i) elevada área superficial (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004); (ii) capacidade de adsorção em um amplo espectro (variando desde substâncias altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas) (OLSON, HAAG e LAGO, 1980); (iii) permissividade da geração de sítios ácidos em sua estrutura, cuja força e

concentração podem ser controlados (DEROUANE *et al.*, 1992) e (iv) compatibilidade das dimensões dos canais e cavidades com a grande parte das moléculas utilizadas na indústria como matéria-prima (GIANETTO, MONTES e RODRIGUEZ, 1990).

As zeólitas possuem diâmetro de poros entre 3 a 10 Å e uma rede de canais que lhe atribui diferentes tipos de seletividade: (i) de forma (somente as moléculas com até certo tamanho se difundem nos canais e poros), (ii) de produto (moléculas formadas com até um tamanho específico podem difundir para fora dos canais e poros), e (iii) de estado de transição (algumas reações são inibidas, devido ao estado de transição requerer um espaço maior do que o disponível nos canais e poros) (AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2003), como esquematizados na Figura 3.

Figura 3 - Tipos de seletividade: (a) seletividade de reagente, (b) seletividade do estado de transição e (c) seletividade de produto.



Fonte: SMIT e MAESEN, 2008.

As características dos canais e cavidades de uma estrutura zeolítica são de suma importância na determinação das propriedades físico-químicas desses materiais. Os sistemas de canais são classificados em três tipos: (i) sistema unidimensional (canais que não se interceptam); (ii) sistema bidimensional (canais que não se interceptam); Os canais paralelos), e (iii) sistema tridimensional (canais que se interceptam em três dimensões). Os canais podem ser

equidimensionais, ou seja, possuir diâmetros idênticos independentes da direção ou pode ser dependente da direção cristalográfica (BRECK, 1973).

A acidez gerada devido à existência de sítios ácidos e básicos na estrutura das zeólitas é uma característica de grande importância, principalmente quando aplicadas como catalisadores. O caráter ácido das estruturas zeolíticas depende, sobretudo, da localização, quantidade e do estado de coordenação dos átomos de alumínio (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). A acidez das zeólitas está diretamente associada à razão SiO₂/Al₂O₃, quanto menor o valor desta relação, há um aumento da quantidade de cátions de compensação, incrementando o número e força dos sítios ácidos (na forma protônica). Todavia, para certas zeólitas, diminuindo-se a razão SiO₂/Al₂O₃ da rede zeolítica, a estrutura tende a uma menor estabilidade, e com isso, podendo comprometer o arranjo cristalino (WEITKAMP, 2000). Nas zeólitas pode ocorrer a presença de dois tipos de sítios ácidos (Figura 4): Os sítios de Brønsted que são formados quando o próton se torna o cátion de compensação, e os sítios de Lewis os quais são gerados através de um tratamento térmico após um processo de troca iônica. (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; DEROUANE *et al.*, 2013).

Figura 4 - Etapas para a geração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio, (b) geração do sítio ácido de Brønsted e (c) geração do sítio ácido de



3.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

O processo de síntese hidrotérmica refere-se à metodologia que consiste em reações químicas em uma solução aquosa aquecida acima da temperatura ambiente e pressão autógena. A síntese hidrotérmica de zeólitas corresponde à conversão de uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos, moléculas orgânicas (se for o caso, e/ou a utilização da própria estrutura préformada atuando como cristais sementes) e água, em um aluminossilicato microporoso cristalino (FENG e XU, 2001).

Quando os reagentes são misturados, forma-se um hidrogel, o qual é disposto em um reator, onde este é aquecido durante certo intervalo de tempo, havendo a dissolução da fase amorfa, catalisada pelo agente mineralizante fornecendo uma solução com monômeros e oligômeros de silicatos e aluminatos, que se condensam em fases zeolíticas. A síntese hidrotérmica promove a seguinte transformação: sólido amorfo, espécies em solução, zeólita cristalina e a progressão da reação (SUZUKI *et al.*, 2009). A Figura 5 ilustra o processo de formação de uma zeólita, desde os reagentes até o produto final cristalino.



Figura 5 - Representação esquemática do processo de formação de uma zeólita.

Fonte: ERTL et al., 2008.

3.3.1 Parâmetros que influenciam a síntese de zeólitas

O processo de síntese hidrotérmica dos materiais zeolíticos envolve uma série de reações de dissolução, polimerização, despolimerização, nucleação e cristalização. Uma vez que as zeólitas são fases metaestáveis, a transformação rápida de zeólitas menos estáveis em mais estáveis pode ocorrer sob mínimas mudanças durante o processo de síntese (ZAAROUR *et al.*, 2014). Diferentes variáveis podem alterar a cinética do processo e tão como o tipo de estrutura formada (NISHI e THOMPSON, 2002). A seguir são resumidos alguns dos principais parâmetros que regem a síntese de zeólitas.

3.3.1.1 Composição da mistura reacional

A composição química do gel de partida (mistura reacional) exerce um papel de extrema importância para o tipo de estrutura a ser obtida, cristalinidade e propriedades texturais (área superficial e volume de poros) do material sintetizado. Dentre as diversas variáveis relativas à composição, destacam-se a razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR do inglês *sílica-alumina ratio*), alcalinidade (OH⁻/SiO₂), teor de água (H₂O/SiO₂), cristais sementes (zeólita de interesse pré-formada), presença e tipo de cátions inorgânicos e de agentes direcionadores de estrutura (SDA's do inglês *Organic Structure Directing-Agents*) (DAVIS e LOBO, 1992).

3.3.1.2 Razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR)

O teor de silício e alumínio da composição do gel de síntese é um parâmetro que influencia não somente a composição química, tão como, o tipo de estrutura obtida e a cristalinidade do material zeolítico. Algumas zeólitas são obtidas em uma estreita faixa de razão SAR, enquanto, as estruturas com elevado teor de sílica (*high-silica*) são cristalizadas em uma maior faixa de razões de SiO₂/Al₂O₃ (SZOSTAK, 1998).

3.3.1.3 Alcalinidade

A síntese de grande parte dos materiais zeolíticos ocorre em condições alcalinas com os sistemas básicos Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, e o pH da solução de síntese é geralmente entre 9 e 13 (KIRSCHHOCK, FEIJEN e JACOBS, 2008). A alcalinidade da solução pode ser definida como razão OH⁻/SiO₂ ou razão M₂O/H₂O (M = cátion de compensação, geralmente, metais alcalinos ou alcalinos terrosos) (MIRFENDERESKI e, MOHAMMADI, 2016). Os ânions OH⁻ atuam como agentes de mineralização e solubilização no processo de cristalização. A alcalinidade da solução afeta as taxas de nucleação, bem como a cristalização das zeólitas. Além disso, a alcalinidade também influencia a razão SiO₂/Al₂O₃ do produto final (KIRSCHHOCK, FEIJEN e JACOBS, 2008). Em sistemas altamente alcalinos, as solubilidades das fontes de Si e Al aumentam, o grau de polimerização dos ânions silicato diminui e a polimerização dos ânions polissilicato e aluminato acelera o que, subsequentemente, reduz os períodos de indução e nucleação e acelera o processo de cristalização das zeólitas. O efeito da alcalinidade pode ser estudado variando a razão M₂O/Al₂O₃ ou M₂O/H₂O da composição do gel de síntese (YU, 2007).

3.3.1.4 Teor de água

A água age principalmente como solvente na síntese de materiais zeolíticos, com a variação de sua quantidade na mistura reacional afetando diretamente a concentração dos reagentes, e consequentemente, acarretando uma alteração do processo de cristalização. Em grande parte dos casos, um meio reacional diluído favorece a etapa de crescimento dos cristais em relação à nucleação, resultando na obtenção de cristais com maiores dimensões, e tão como influenciando diretamente o tempo de cristalização (ESPOSITO *et al.*, 2015).

3.3.1.5 Cátions inorgânicos

Os cátions inorgânicos promovem a neutralização da carga negativa gerada pelos átomos de alumínio na estrutura zeolítica, e tão como, podem influenciar o tipo de estrutura formada, cristalinidade e morfologia da zeólita (SZOSTAK, 1998). No transcorrer do processo de síntese, as moléculas de água se agrupam no entorno

dos cátions inorgânicos, sendo posteriormente substituídas por espécies contendo silício e alumínio (Si-O-Si(AI)), gerando centros de nucleação (FEIJEN, MARTENS e JACOBS, 1994).

3.3.1.6 Agentes direcionadores de estrutura

O emprego de certas moléculas orgânicas no meio reacional, tais como, aminas e cátions quaternários de amônio, devido à sua menor razão carga/volume, possibilita a obtenção de diferentes estruturas zeolíticas com alto teor de sílica, as quais possuem alta estabilidade hidrotérmica e forte acidez de Brønsted (BURTON e ZONES, 2007; PATUWAN e ARSHAD, 2021). O papel desses cátions orgânicos durante o processo de síntese de zeólitas é proposto como:

(1) Efeito de molde, onde ocorre certa relação estrutural entre o tamanho molecular e a forma do SDA e da estrutura da zeólita, com tal relação ocorrendo durante a formação dos núcleos da zeólita. Este efeito ocorre durante a gelificação ou o processo de nucleação pelo qual a molécula orgânica organiza os óxidos tetraédricos (SiO₄ e AIO₄) em uma topologia geométrica particular em torno de si mesma e, assim, fornece o bloco de construção inicial para um tipo de estrutura particular (LOK, CANNAN e MESSINA, 1983). Neste contexto, as interações eletrostáticas entre os SDA's catiônicos e as espécies inorgânicas carregadas negativamente são vitais para manter essas unidades organo-inorgânicas formadas por tempo suficiente para que os processos de nucleação e crescimento de cristal ocorram (CATLOW *et al.*, 1998). As interações eletrostáticas permitem que os SDA's sejam adsorvidos na superfície dos fragmentos de sílica e forneçam desta forma, uma blindagem a essas unidades de sílica instáveis contra a o processo de hidrólise (JORGE, AUERBACH e MONSON, 2005).

(2) Efeito de direcionamento de estrutura, termo relacionado ao fato de que a adição dessas espécies orgânicas leva à cristalização de um determinado tipo de estrutura que não seria produzida em sua ausência (GÓMEZ-HORTIGÜELA, 2018);

(3) Efeito de preenchimento de poros, no sentido de que os SDA's orgânicos estão ocluídos na estrutura porosa da zeólita, fornecendo assim estabilidade estrutural. A oclusão dos SDA's também tem uma implicação termodinâmica crucial para a estabilização dos materiais zeolíticos (LEE, ZONES e DAVIS, 2005).

Todos esses três efeitos ocorrem simultaneamente, com mais ou menos ênfase, durante o processo de direcionamento da estrutura pelas espécies orgânicas (PÉREZ-PARIENTE e GÓMEZ-HORTIGÜELA, 2008). Diversas propriedades dos SDA's orgânicos afetam fortemente o desempenho do efeito de direcionamento de estrutura, e as propriedades químicas e estruturais da zeólita, incluindo seu tamanho e forma, sua natureza hidrofóbica/hidrofílica, sua estabilidade hidrotérmica e sua rigidez/flexibilidade com a consequente possibilidade de um grande espaço conformacional. Todas essas propriedades, em combinação, determinarão a capacidade de uma espécie orgânica de direcionar mais ou menos especificamente a síntese de um tipo de estrutura particular com uma topologia porosa característica (GÓMEZ-HORTIGÜELA, 2018).

3.3.1.7 Reagentes

O processo de cristalização dos materiais zeolíticos pode ser afetado pela natureza dos reagentes precursores utilizados. A substituição da fonte de um determinado reagente pode acarretar diretamente na variação da cristalinidade, taxa de formação, e tão como o tipo de estrutura formada (SZOSTAK, 1998). Impurezas contidas nos reagentes podem causar oscilações no processo de síntese, podendo, por exemplo, partículas permanecerem insolúveis na mistura reacional, assim provocando nucleações indesejadas ou causar a precipitação de espécies ativas para o processo de cristalização. Além da pureza, outras características são de suma importância, tais como, a solubilidade, o custo e disponibilidade, que devem ser considerados na escolha dos reagentes precursores (KUHL, 2001).

3.3.1.8 Temperatura e tempo

A temperatura de síntese hidrotérmica afeta diretamente o processo de nucleação e cristalização da zeólita. Temperatura de síntese mais elevada resulta em energia mais alta e, portanto, exige um menor tempo de cristalização. Ao mesmo tempo, a temperatura mais elevada pode aumentar a concentração dos grupos químicos na solução e, portanto, beneficia o processo de cristalização (ZHANG *et*

al., 2013). Além disso, a temperatura também afeta a fase da zeólita obtida. O aumento da temperatura resulta em uma fase mais densa, conforme a fração de água na fase líquida diminui. Portanto, a temperatura é um parâmetro importante para a formação de um tipo específico de fase zeolítica (KIRSCHHOCK, FEIJEN e JACOBS, 2008).

3.4 ZEÓLITA ZSM-23

A ZSM-23 (topologia MTT do inglês *Mobil thirty three*) é uma zeólita de poros médios, alta razão sílica-alumina, sendo descrita primeiramente em patente pelos pesquisadores Plank, Rosinski e Rubin da *Exxon Mobil Oil Corporation* no ano de 1978 (PLANK, ROSINSKI e RUBIN, 1978). Esta zeólita possui uma estrutura ortorrômbica, a qual pertence ao grupo espacial *Pmmn*, com parâmetros de rede $a = 5,01 \pm 0,02$ Å, $b = 21,52 \pm 0,04$ Å e $c = 11,13 \pm 0,03$ Å (ROHRMAN Jr. *et al.*, 1985). A ZSM-23 é constituída por anéis de 5, 6 e 10 membros sem interseção entre os seus canais, possuindo poros com o formato peculiar de "gota" (Figura 6) e diâmetro de abertura de poros de 0,52 x 0,45 nm (KUMAR e RATNASAMY, 1990; PIRYUTKO *et al.*, 2019).





Fonte: BAERLOCHER, MCCUSKER e OLSON, 2007.

O desenvolvimento, modificação e aplicação das zeólitas com poros médios vêm atraindo um grande interesse a nível acadêmico e industrial, devido a seus efeitos de peneiramento molecular específicos. Assim, as zeólitas de estruturas com anéis de 10 membros, como a ZSM-23, atuam como importantes catalisadores nas reações de isomerização de alcenos na faixa de C4. Por exemplo, a ZSM-23 demonstra excelente atividade no craqueamento catalítico de alcenos de cadeia curta a eteno e propeno (WANG *et al.*, 2004) e na conversão seletiva de n-buteno em isobuteno (ZHU *et al.*, 2005), bem como possui uma excelente atividade na isomerização a para-xileno (KRESGE, VARTULI e NICOLETTI, 1986).

Um aspecto importante que distingue a ZSM-23 de outras zeólitas de estrutura unidimensional são os poros médios com geometria incomum dos canais em formato de "gota", em contraste com uma estrutura porosa circular ou oval. O contínuo interesse na estrutura MTT é ilustrado pelas diversas patentes depositadas, as quais descrevem suas aplicações nas reações de hidrocraqueamento (CHESTER e GARWOOD, 1983), isomerização (TIITTA et al., 2006) ou reações de metátese de olefinas leves (DEBECKER et al., 2013). A zeólita ZSM-23 pode ser utilizada em uma ampla faixa de reações de conversão de compostos orgânicos, sendo utilizada polimerização, aromatização, particularmente em esterificação, reforma. craqueamento e hidroisomerização (DA LUZ, 1995; MÖLLER e BEIN, 2011; GIANETTO, MONTES e RODRIGUEZ, 1990; YE et al., 2009; CHEN et al., 2018).

3.4.1 Síntese da zeólita ZSM-23

Neste tópico foram abordados os trabalhos que descrevem a síntese da zeólita ZSM-23 através do método hidrotérmico utilizando um ou mais dos compostos orgânicos avaliados no presente estudo, que foram a isopropilamina (IPA), etilenoglicol (ETG), pirrolidina (PYR) e N,N–dimetilformamida (DMF). A síntese da zeólita ZSM-23 tem atraído muita atenção nos campos da ciência dos materiais e da catálise. Diversos estudos foram conduzidos com o objetivo de melhorar o processo de síntese da ZSM-23, desde sua obtenção por Plank, Rosinski e Rubin em 1978, os quais empregaram a pirrolidina como agente direcionador de estrutura (PLANK, ROSINSKI e RUBIN, 1978). Na síntese da ZSM-23 a partir de géis contendo pirrolidina, a cristalização ocorre em alcalinidade inferior (OH/SiO₂) do que

para os hidrogéis contendo íons quaternários e bis-quaternários (JACOBS e MARTENS, 1987).

Sugimoto *et al.* (1986) reportaram a síntese da fase MTT através da mistura de água e compostos orgânicos, dentre os quais o etilenoglicol, com razão SiO₂/Al₂O₃ por volta de 80, onde verificaram que a natureza e quantidade do composto orgânico na mistura reacional afetam a cristalização da estrutura. Os autores sugeriram que o composto orgânico com grupo NH₂ gera um complexo consistindo em Na⁺ e R-NH₂, que atua como agente direcionador de estrutura, e que por outro lado, o composto orgânico com grupo OH altera a solubilidade, a constante dielétrica e a viscosidade do meio reacional, promovendo um incremento da taxa de cristalização. Tendo assim o ETG atuação dupla de agente direcionador de estrutura e como cossolvente.

Liu *et al.* (2009) estudaram a influência da razão molar SiO₂/Al₂O₃, concentração do orgânico (foi utilizada a isopropilamina como agente direcionador de estrutura), alcalinidade e concentração de água na síntese da zeólita ZSM-23. Verificaram a obtenção da fase MTT na faixa da razão molar SiO₂/Al₂O₃ entre 60 e 150, havendo o intercrescimento competitivo de outras fases como a ZSM-35 e ZSM-5 fora desse intervalo. A razão molar SiO₂/Al₂O₃ e a concentração do orgânico exerceram um efeito direto na morfologia da zeólita obtida. Foram obtidas estruturas em formato de "agulhas" com comprimento de cristais entre 150 a 200 nm, com a razão molar SiO₂/Al₂O₃ entre 60 a 150 e razão IPA/SiO₂ igual a 0,6.

Wang *et al.* (2010) descreveram a síntese da ZSM-23 utilizando N,N – dimetilformamida como agente direcionador de estrutura. Todavia, verificaram que a DMF serviu como um SDA precursor, a qual é hidrolisada, produzindo a dimetilamina, sendo esta que atua como real direcionador de estrutura durante o período de cristalização. A utilização da N,N – dimetilformamida permitiu a obtenção de estruturas com razão SiO₂/Al₂O₃ mais ampla, entre 28,2 e 93,8, com morfologia de aglomerados esféricos de cristais em forma de bastonetes.

Möller e Bein (2011) utilizaram a IPA e PYR na síntese da ZSM-23 sob diferentes composições. Identificaram que a razão SiO₂/Al₂O₃ igual 100 permite a obtenção de estruturas como melhores propriedades texturais e cristalinidade, a 180 °C, não sendo necessário a agitação do meio reacional durante o processo de cristalização. Demonstraram que alguns materiais sintetizados com pirrolidina, ditos puros através dos difratogramas de raios X, denotaram propriedades texturais superiores, devido à presença de contaminações da fase ZSM-5, perceptível somente através de análises de microscopia eletrônica de varredura. E que, algumas estruturas não apresentaram valores esperados das propriedades de adsorção-dessorção de nitrogênio, devido aos canais unidimensionais da ZSM-23 estarem propensos ao bloqueio dos poros por defeitos estruturais.

Molino *et al.* (2017) abordaram a síntese da ZSM-23 a partir de diferentes SDA's dentre os quais a isopropilamina, pirrolidina e N,N – dimetilformamida. De acordo com a molécula orgânica utilizada, foram obtidas estruturas de diferentes tamanhos e morfologia, mas com semelhantes valores de acidez. As razões obtidas de SiO₂/Al₂O₃ ficaram entre 28 e 78. Os difratogramas das amostras sintetizadas utilizando pirrolidina e N,N–dimetilformamida apresentaram uma reflexão em torno de 22°, indicativo da presença de sílica amorfa nos materiais. Argumentaram que pela ZSM-23 ser uma zeólita com alto teor de sílica, a quantidade de alumínio pode ser ajustada somente em uma faixa restrita de composição, utilizando o mesmo pH e concentrações, pois fora deste intervalo específico de razão sílica-alumina (28 a 78) pode haver a formação de espécies amorfas ou outras fases cristalinas.

Chen *et al.* (2018) descreveram a obtenção da zeólita ZSM-23 sintetizada de forma estática a 180 °C, a partir da utilização de pirrolidina e isopropilamina, simultaneamente, como agentes direcionadores de estrutura. A utilização das duas moléculas orgânicas, concomitantemente, ampliou a faixa da razão SiO₂/Al₂O₃ (entre 100 e 200), reduziu o tempo de cristalização (de 6 para 3 dias), e resultou em maiores valores de áreas superficial microporosa e volumes, em comparação ao uso dos SDA's individualmente. Não houve alteração da acidez total das zeólitas, mas proporcionou uma distribuição mais uniforme entre os sítios ácidos.

3.5 TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE

A geração de estruturas zeolíticas hierarquizadas ocorre através da introdução de um sistema de poros adicional (mesoporos) interconectado ao sistema microporoso já existente. Esse sistema de poros adicional pode ser introduzido por: (i) diretamente durante a cristalização de zeólitas na presença de modelos rígidos (*hard templates*) ou flexíveis (*soft templates*) e (ii) por métodos pós-sintéticos como extração de metal, agregação de partículas de zeólita pré-existentes ou (re)disposição (delaminação/rearranjo de zeólitas em camadas) (SCHWIEGER *et al.*,

2016; BAI, SONG, LI e YU, 2019). Neste estudo foi adotado o método pós-síntese de demetalação (dessilicação/tratamento ácido) utilizado para introdução de mesoporos em cristais formados de zeólita.

A metodologia de dessilicação consiste na lixiviação seletiva de átomos de silício da estrutura zeolítica através da utilização de soluções alcalinas, e vem sendo largamente empregada em diversos estudos nos últimos anos como tratamento póssíntese, com intuito da geração de mesoporosidade (GROEN, PEFFER e PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN, MOUJIN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SUZUKI e OKUHARA, 2001). Os mesoporos são formados a partir da criação de fraturas na superfície dos cristais, as quais vão se tornando mais profundas em direção ao interior dos cristais (SOMMER et al., 2010). Os principais fatores que afetam o processo de dessilicação são: (i) concentração da solução alcalina, (ii) razão sólido/solução, (iii) temperatura, (iv) tempo, (v) intensidade da agitação e (vi) morfologia dos cristais. Cada estrutura zeolítica requer condições específicas de tratamento, as quais permitem a geração de mesoporosidade, concomitantemente, com a obtenção de um rendimento de sólido aceitável, para que o processo se torne economicamente viável (VERBOEKEND et al., 2011a). A Figura 7 demonstra um esquema representativo correspondente ao processo de dessilicação de uma estrutura zeolítica.



Fonte: LENG, 2008.

A obtenção de mesoporos em zeólitas constituídas de um sistema de poros unidimensional, como a ZSM-23, vem sendo explorada com o objetivo de melhorar as propriedades de transferência de massa, sendo singular o tratamento pós-síntese das estruturas zeolíticas de poros unidimensionais, uma vez que, faz-se necessário um tratamento ácido após a dessilicação (Figura 8), para a remoção de depósitos de sílica gerados pelo tratamento alcalino, os quais acabam bloqueando parcialmente os poros da zeólita (GROEN *et al.*, 2004; VERBOEKEND *et al.*, 2011a).



Figura 8 - Representação esquemática da dessilicação e do tratamento ácido na zeólita ZSM-23.

O único trabalho publicado, até então, no que concerne a abordagem da modificação da zeólita ZSM-23 foi o publicado por Muraza *et al.* (2013), os quais descrevem a cristalização da ZSM-23 utilizando isopropilamina e cristais sementes através do método de síntese utilizando microondas por 6 h a 180 °C. Os materiais obtidos passaram por um tratamento alcalino (dessilicação) com concentração de hidróxido de sódio de 0,2 mol·L⁻¹ a 85 °C por 10 min, utilizando o método de microondas. Os experimentos de síntese por microondas levaram à obtenção de cristais dez vezes menor em relação ao método hidrotérmico convencional (tamanho de cristais por microondas igual a 900 nm e pelo método convencional igual a 10.000 nm) e as amostras dessilicadas apresentaram valores de volume de mesoporos entre 0,114 e 0,33 cm³·g⁻¹.

A diferença entre este trabalho e o desenvolvido por Muraza *et al.* (2013) é que, o presente estudo, avaliou a obtenção da ZSM-23 através de quatro diferentes agentes direcionadores de estrutura, o que impacta em diferentes propriedades texturais e acidez (ambos afetando diretamente a atividade catalítica) das zeólitas, e posterior tratamento pós-síntese, ambos pelo método hidrotérmico convencional, o qual já é consolidado industrialmente, devido a sua reprodutibilidade e viabilidade econômica diante de outros métodos. Além disto, na seção 5.5 serão discutidos os valores obtidos das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio, os quais denotaram similaridade com os resultados descritos por Muraza *et al.* (2013).

Fonte: Adaptado de VERBOEKEND et al., 2011a.
3.6 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

3.6.1 Craqueamento catalítico de moléculas modelo

O craqueamento de hidrocarbonetos de alta massa molar para a produção de frações menores de alto valor agregado é um dos principais processos químicos nas refinarias de petróleo (JIMÉNEZ-GARCÍA *et al.*, 2013). O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre catalisadores sólidos ácidos envolve uma grande quantidade de parâmetros e variáveis de processos, que vão desde as propriedades físico-químicas dos catalisadores e das moléculas de hidrocarbonetos processadas, até as condições reacionais utilizadas. As dificuldades surgem quando se pretende ajustar e/ou otimizar os processos de craqueamento catalítico, para obtenção de produtos específicos devido principalmente a: (i) desativação dos catalisadores com o tempo de residência, via formação de coque, e (ii) a presença de um grande número de etapas reacionais e produtos, sendo que essas etapas reacionais envolvem a ocorrência de múltiplos ciclos catalíticos interligados (SANCHEZ-CASTILLO *et al.*, 2002).

A avaliação das propriedades dos catalisadores (volume e distribuição de poros, composição química, fases cristalinas, sítios ácidos, etc.) faz-se necessária através de técnicas de caracterização de sólidos (adsorção-dessorção de N₂, DRX, TPD-NH₃, etc.) e do estudo das taxas, seletividades e energias de ativação das etapas de reação de hidrocarbonetos, preferencialmente das etapas elementares através de moléculas modelo (KOVOKIS et al., 2016). No estudo sistematizado do catalítico sobre zeólitas escala laboratorial. craqueamento em alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como o n-heptano, têm sido utilizados como representativos do gasóleo proveniente da destilação a vácuo, carga inicial do processo de craqueamento catalítico fluidizado (do inglês Fluid Catalytic Cracking), possibilitando a determinação de parâmetros cinéticos, elucidação de mecanismos reacionais, desenvolvimento de catalisadores e validação, ajuste e/ou otimização de unidades de craqueamento (BENDIKSEN, TANGSTAD e MYRSTAD, 1995; KONNO et al., 2014).

Muraza *et al.* (2014) avaliaram o desempenho catalítico da ZSM-23 microporosa e hierarquizada, obtidas pelo método por microondas, no craqueamento do n-hexano a 650 °C. A zeólita microporosa apresentou uma seletividade a olefinas

leves com razão propeno/eteno = 1,5 e após 240 min houve a desativação do catalisador. Já os catalisadores hierarquizados apresentaram um incremento na seletividade com razão propeno/eteno = 2,5 e, uma maior resistência à desativação, com a manutenção de 70% da conversão após 240 min de reação, devendo-se às menores dimensões dos cristais, reduzindo o caminho difusional, e tão como uma melhor acessibilidade através da porosidade secundária gerada após o tratamento. Destaca-se que, o presente trabalho avaliou os catalisadores obtidos através da síntese e tratamento pós-síntese por meio convencional, na reação de craqueamento catalítico do n-heptano, a qual esta molécula modelo não foi abordada em nenhuma publicação até o momento.

3.6.2 Craqueamento catalítico de polímeros

O craqueamento catalítico de polímeros ocorre de maneira semelhante ao processo de FCC do gasóleo, onde hidrocarbonetos pesados são convertidos a produtos mais leves (C5 a C12) de maior valor agregado. Esse tipo de craqueamento ocorre a temperaturas controladas e mais baixas (inferior a 400 °C) que o craqueamento térmico (LEE *et al.*, 2002).

Segundo Aguado, Serrano e Escola (2008), a utilização de catalisadores permite que o mecanismo da degradação de polímeros seja alterado, no que diz respeito ao craqueamento térmico. Inicialmente, dois efeitos positivos são esperados pela incorporação do catalisador no meio de reação: (i) redução da temperatura de craqueamento, e (ii) o controle adequado da seletividade.

A análise do processo de craqueamento catalítico de polímeros é demasiadamente complexa, em consequência das inúmeras reações envolvidas, as quais são peculiares para cada tipo de polímero. A modelagem do craqueamento catalítico tem despertado à atenção de muitos pesquisadores e correlaciona, com regularidade, resultados de análises térmicas (TG/DTG) em complemento a estudos realizados em reatores catalíticos (PREDEL e KAMINSKY, 2000).

A acidez em termos de tipo, força e quantidade de sítios ácidos, exerce uma profunda influência sobre o desempenho do catalisador, uma vez que determina a atividade e a seletividade dos catalisadores. A atividade dos catalisadores aumenta com a sua força, desde que os impedimentos estéricos ou difusionais não ocorram. Outro aspecto relevante é a natureza de sítios ácidos, uma vez que, os sítios de Brønsted são mais ativos que os sítios de Lewis para o craqueamento de poliolefinas e também podem conduzir para diferentes seletividades (SERRANO, AGUADO e ESCOLA, 2012).

Serrano *et al.* (2010) descreveram testes catalíticos do craqueamento do polietileno usando como catalisadores a zeólita ZSM-5 nanocristalina e nanocristalina hierarquizada. Observaram que a zeólita com estrutura hierárquica de poros demonstrou uma atividade superior (6 vezes maior) em relação a ZSM-5 microporosa. Isto, devido principalmente aos seus maiores valores de área superficial externa e forte acidez, fazendo com que a combinação das duas propriedades conduzisse a uma maior efetividade no craqueamento do polímero.

Pyra *et al.* (2019) avaliaram a zeólita Beta microporosa e hierarquizada na degradação catalítica do polietileno de baixa densidade (LDPE). Verificaram que o tratamento pós-síntese promoveu uma conversão parcial de sítios ácidos de Brønsted em sítios ácidos de Lewis, afetando a força ácida do material hierarquizado, e com isso a zeólita microporosa obtendo melhor desempenho na decomposição do polímero. Evidenciando a necessidade da sinergia entre a acessibilidade em conjunto com a força ácida do catalisador.

Lima *et al.* (2021) compararam a dessilicação da zeólita ZSM-5 pelos métodos convencional e microondas, com aplicação no craqueamento catalítico do LDPE. Ambos os métodos geraram estruturas hierárquicas, com o método convencional proporcionando uma faixa mais ampla de distribuição de tamanho de poros, melhores propriedades texturais de área e volume, e maior redução na temperatura de degradação do polímero em comparação ao método por microondas.

O craqueamento catalítico de polímeros vem despertando notório interesse nas últimas décadas, principalmente no aspecto do desenvolvimento de catalisadores mais efetivos. Justificando-se os estudos de novas estratégias na obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, pois, estes materiais possuem propriedades texturais otimizadas em relação às zeólitas microporosas, e tais fatores, afetam em uma maior eficiência no desempenho em reações envolvendo moléculas volumosas (KOOHSARYAN e ANBIA, 2016; TARACH *et al.*, 2017). Isto podendo ser explorado, principalmente, em zeólitas como a ZSM-23, devido ao fator impeditivo imposto pelo seu sistema unidimensional de poros a difusão de moléculas de cadeia longa, tais como o polietileno de ultra alto peso molecular (UMWHPE), ao interior da estrutura zeolítica, o que até então não é relatado na literatura.

Os modelos de degradação térmica e catalítica de materiais poliméricos dependem de diversos fatores, sendo os principais a temperatura, o tipo e a quantidade de catalisador adicionado ao sistema (ABBAS-ABADI *et al.*, 2014). A taxa de reação e outros parâmetros cinéticos devem ser determinados através de dados experimentais, porém devido à complexidade das reações de degradação de polímeros, os métodos convencionais de determinação de dados cinéticos são difíceis de serem aplicados (LIN *et al.*, 2001; COELHO *et al.*, 2010).

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é a mais importante análise utilizada para determinação do tipo de estrutura e pureza de uma fase (ROLAND e KLEINSCHMIDT, 2005). A técnica de DRX se baseia no uso de radiações eletromagnéticas, cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å, de forma controlada em um equipamento denominado difratômetro, obtendo se assim as informações sobre as propriedades de um determinado material (FORMOSO, 1984). Quando um feixe de raios X incide sobre um sólido cristalino, ele será difratado pelos planos cristalográficos, como ilustrado na Figura 9.





Fonte: LENG, 2008.

Para a obtenção de uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a lei de *Bragg* (BRAGG, W. H. e BRAGG, W. L., 1915), descrita na Equação 1.

$$n\lambda = 2d.sen(\theta)$$
 (Equação 1)

onde *n* é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, θ o ângulo de incidência do feixe, e *d* a distância entre os planos dos cristais paralelos (LENG, 2008).

A difratometria de raios X é técnica de caracterização essencial para a identificação e caracterização das zeólitas em diferentes etapas do processo de síntese, modificação estrutural e seu uso como catalisadores. O entendimento detalhado das estruturas zeolíticas é essencial para explanação sobre suas propriedades catalíticas, de adsorção e troca iônica. A técnica de DRX permite examinar a estrutura atômica de longo alcance de materiais cristalinos. Para as zeólitas, isso inclui a topologia da estrutura e as posições de cátions extra-estruturais e/ou moléculas adsorvidas. Os cátions influenciam fortemente a adsorção e a catálise em zeólitas através das interações que eles têm com as espécies vizinhas (BURTON, 2009a).

Os dados cristalinos e os espectros simulados de 225 estruturas zeolíticas foram publicados na 4^ª edição d*a Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* pela *Internacional Zeolite Association* (IZA). Esta coleção serve de fonte de padrões de referência para identificação das fases puras de zeólitas (TREACY e HIGGINS, 2011). A Figura 10 ilustra os difratogramas fornecidos pela IZA para as estruturas TON (ZSM-22) e MTT (ZSM-23). Nota-se que os padrões de DRX de cada zeólita são distintos um do outro, sendo cada difratograma uma "impressão digital" de cada material cristalino, com estes possuindo perfis únicos. Muitas informações podem ser obtidas a partir de um perfil de difração: a estrutura topológica de um material, o tamanho aproximado do cristal, tensão ou estresse no material, a extensão aproximada da substituição de heteroátomos, cristalinidade ou a presença de distúrbio de empilhamento, dentre outras (BURTON, 2009a).



Figura 10 - Difratogramas das estruturas TON e MTT.

Fonte: Adaptado de TREACY e HIGGINS, 2011.

A cristalinidade de uma zeólita pode ser mensurada através da comparação da intensidade dos feixes refletidos ou através da área abaixo do(s) pico(s) gerados de um padrão determinado. Para cada diferença de intensidade ou área do pico entre a amostra e o padrão de difração de raios X, denota uma diminuição no grau de cristalinidade. Fases amorfas não produzem picos de difração e pequenas partículas irão produzir grandes picos de difração, enquanto que uma partícula cristalina apresenta picos de difração bem nítidos (RAMLI e BAHRUJI, 2003).

Outra informação importante que pode ser obtida a partir da análise de DRX é a estimativa do diâmetro médio de cristalito, através da equação de Scherrer (SCHERRER, 1918). As dimensões cristalinas das zeólitas têm importante implicação nas taxas de difusão intracristalina de moléculas, bem como na contribuição da área de superfície externa para as taxas de adsorção e reação. As zeólitas de poros unidimensionais, como a ZSM-23, geralmente possuem cristais em formato de "agulha" ou "bastão", cuja maior dimensão é paralela aos eixos dos poros. E nestes casos, a taxa de difusão intracristalina das moléculas do reagente ou produto é controlada pela dimensão dos cristais paralela aos poros. O pico escolhido para estimativa do diâmetro médio de cristalito deve, portanto, ser criteriosamente selecionado para dar uma dimensão que é relevante para as propriedades catalíticas ou de adsorção do material (BURTON *et al.*, 2009b).

3.7.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) possibilita determinar a composição química da superfície dos materiais, a qual consiste em captar os raios X gerados pelo decaimento dos elétrons das nuvens eletrônicas dos átomos presentes na amostra que foram excitados pelo feixe principal do microscópio. Cada elemento possui um decaimento distinto de seus elétrons e, desta forma, ao se analisar energia referente aos raios X dos decaimentos, pode-se determinar os elementos presentes na superfície da amostra gerando um gráfico semi-quantitativo (GOLDSTEIN *et al.*, 2012). A técnica de EDX permite avaliar o teor de Si e Al presentes na estrutura zeolítica, podendo-se determinar a razão SiO₂/Al₂O₃ dos catalisadores. A Figura 11 apresenta um espectro de EDX característico de uma estrutura zeolítica.





Fonte: SAEED et al., 2019.

3.7.3 Análises térmicas

As análises térmicas (TG/DTG) avaliam a variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição e oxidação) em função do tempo ou temperatura sob uma atmosfera controlada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009). As curvas de variação de massa apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra original, de algum composto intermediário que possa ser formado e ainda a composição de resíduos, caso haja. A estabilidade térmica é a capacidade de uma substância em manter suas propriedades, o mais próximo de suas características iniciais, durante o tratamento térmico. Toda curva TG deve ser analisada com auxílio da curva DTG, através da qual é possível identificar em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termoxidativa (MATOS e MACHADO, 2004).

As análises de TG/DTG são amplamente utilizadas como técnica de caracterização das zeólitas, principalmente os materiais sintetizados com auxílio de compostos orgânicos. As moléculas orgânicas podem estar quimissorvidas nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis das zeólitas, e fisicamente adsorvidas no sistema de poros, ou ocluídas nos canais e cavidades durante a síntese (DYER, 1987). Diferentes moléculas orgânicas auxiliam a síntese de zeólitas com alta razão SiO₂/Al₂O₃ como a ZSM-23. Este tipo de análise pode ser aplicado para caracterizar os precursores de gel e os produtos obtidos durante a síntese hidrotérmica (PÁL-BORBÉLY, 2005). A Figura 12 apresenta as curvas TG/DTG características de uma estrutura zeolítica sintetizada com agente direcionador de estrutura.



Figura 12 - Curvas de TG/DTG da zeólita ZSM-22 sintetizada com direcionador orgânico estrutural.

Fonte: Sousa et al., 2017.

Outra aplicação das análises de TG/DTG é permitir avaliar o grau de coqueamento dos catalisadores após sua utilização no craqueamento catalítico, onde a partir destas pode-se obter dados sobre a resistência dos catalisadores ao processo de coqueificação dos seus sítios ativos, e tão como, condições de temperatura ideal de regeneração dos mesmos, permitindo a seleção de melhores catalisadores para unidades industriais específicas, gerando redução de custos e a otimização das unidades (JANSEN, 1989; GUISNET e MAGNOUX, 2001).

Uma maneira prática de caracterização do coque depositado sob um catalisador é através da determinação da energia de ativação (E_a) do processo de remoção de coque, através das análises de TG/DTG sob uma atmosfera oxidante. Os valores de E_a indicam a relativa facilidade e/ou dificuldade da remoção do coque (GAYUBO *et al.*, 1994; SILVA et al., 2004).

3.7.3.1 Determinação de parâmetros cinéticos através das análises térmicas

A compreensão da cinética da degradação térmica torna-se útil na escolha dos tipos de materiais a serem utilizados em um determinado processo industrial. As técnicas de análise térmica podem ser utilizadas na investigação da cinética de fenômenos físicos e químicos de diversos tipos de materiais (BIANCHI *et al.*, 2010; FIORIO, 2011).

Os parâmetros cinéticos podem ser determinados a partir de experimentos isotérmicos ou dinâmicos. Nos experimentos isotérmicos, a temperatura da amostra é elevada até um valor pré-determinado, sendo a perda de massa avaliada por unidade de tempo. No caso dos experimentos dinâmicos um gradiente constante de temperatura é utilizado para analisar a perda de massa em função da temperatura (BIANCHI *et al.*, 2010). Dois dos métodos mais utilizados para a interpretação de resultados cinéticos obtidos a partir de análises térmicas são o modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (OZAWA, 1965; OZAWA, 1966; FLYNN e WALL, 1966) e o modelo de Vyazovkin (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1997; VYAZOVKIN, 2000), utilizados para determinar a energia de ativação (E_a) de reações químicas.

3.7.3.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa

O método de integração FWO permite estimar a energia de ativação a partir dos dados da perda de massa (a diferentes taxas de aquecimento) em função da temperatura ou entalpia de uma determinada reação química (FIORIO, 2011). Bianchi *et al.* (2010) citam em seu trabalho que o método FWO é baseado na aproximação de Doyle (1961) para reações químicas heterogêneas. O método FWO pode ser descrito conforme a Equação 2 (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$log(\beta) = log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - log(g[\alpha(T)]) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$$
(Equação 2)

na qual β é a taxa de aquecimento (K·min⁻¹), T é a temperatura absoluta (K), A é o fator pré-exponencial, $g(\alpha)$ é uma função desconhecida da conversão, R é a constante universal dos gases e E_a é a energia de ativação (KJ·mol⁻¹).

No método FWO assume-se que a taxa de reação, a uma determinada conversão (α), é função apenas da temperatura. Portanto, em diferentes taxas de aquecimento, a uma conversão constante ($\alpha(T)$), uma relação linear é observada através da plotagem de um gráfico de *log* (β) *versus 1/T*, e a energia aparente de ativação (E_a) é obtida a partir da inclinação do ajuste linear (OZAWA, 1965; OZAWA, 1966; FLYNN e WALL, 1966). Esta energia de ativação calculada é chamada de energia de ativação aparente, por se tratar da soma das energias de ativação de reações químicas e processos físicos que ocorrem durante a conversão (ERCEG, KOVACIC e KLARIC 2005; POLETTO *et al.*, 2010). A maior vantagem do método FWO é que os valores de E_a são facilmente obtidos sem o conhecimento do mecanismo de controle da reação (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

3.7.3.3 Método de Vyazovkin

O modelo isoconversional integral proposto por Vyazovkin permite obter informações cinéticas de reações complexas. Este método é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação aparente, como função da conversão (α) da reação química (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN

e SBIRRAZZUOLI, 1997; VYAZOVKIN, 2002). O método pode ser definido através da Equação 3.

$$ln\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}} = ln\left[\frac{RA}{E_{a}g(\alpha)}\right] - \frac{-E_{a}}{R}\frac{1}{T_{\alpha}}$$
(Equação 3)

onde β é a taxa de aquecimento (K·min⁻¹), *T* é a temperatura absoluta (K), *A* é o fator pré-exponencial, $g(\alpha)$ é uma função desconhecida da conversão, *R* é a constante universal dos gases e E_a é a energia de ativação (KJ·mol⁻¹). Através da Equação 3 e do valor da temperatura para uma determinada conversão, é possível construir um gráfico $ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2}$ versus $\frac{1}{T_{\alpha}}$ e por regressão linear se obter a energia de ativação (VYAZOVKIN e WIGTH, 1999).

3.7.4 Dessorção de amônia à temperatura programada

A dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) é uma das técnicas mais utilizadas para medir a acidez da superfície das zeólitas (CORMA, 1997). À medida que a amostra é aquecida, o gás pré-adsorvido é gradativamente dessorvido. O aumento da temperatura faz com que a taxa de dessorção aumente, passando por um valor máximo e, finalmente, volta à zero à medida que a superfície é esgotada de adsorbato. Um espectro de dessorção é um registro da concentração de gás dessorvido em função da temperatura (FALCONER e SCHWARZ, 1983).

O TPD de moléculas sonda básicas adsorvidas a partir de uma superfície ácida pode produzir um perfil com vários picos de dessorção. A dependência da dessorção pela temperatura está relacionada com a força dos sítios ácidos que podem envolver adsorção física ou química. Em geral, nos perfis de TPD, as áreas dos eventos denotam a densidade de sítios ácidos, enquanto que, as temperaturas máximas dos picos estão correlacionadas com a distribuição da intensidade dos sítios ácidos da superfície que liberam as moléculas sonda. A força dos sítios ácidos é proporcional às temperaturas em que ocorrem os eventos de dessorção, quanto mais forte o sítio ácido, maior é a interação com o adsorbato, e com isso, maior será a temperatura necessária para dessorvê-lo (GORTE, 1996).

Lok, Marcus e Angell (1986) estudaram a acidez de algumas zeólitas, classificando os picos de TPD–NH₃ em duas regiões principais: entre 100 e 400 °C e acima de 400 °C. Os autores descrevem que a primeira região representa os sítios

ácidos fracos e acima de 400 °C atribuem como região de alta temperatura, se encontrando os sítios ácidos fortes. A Figura 13 ilustra perfis característicos de TPD-NH₃ de diferentes zeólitas.



Figura 13 - Perfis de TPD-NH₃ de diferentes zeólitas: Ferrierita - FER, ZSM-5 e ZSM-22.

Fonte: Adaptado de Silva et al., 2020b.

3.7.5 Adsorção-dessorção de nitrogênio

A análise de adsorção de gases permite determinar propriedades texturais como a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os principais gases utilizados são nitrogênio, dióxido de carbono, hélio, argônio e oxigênio. Informações sobre as propriedades texturais das zeólitas são geralmente obtidas por isotermas de adsorção. A textura de um catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos cristais do material (SING, 2001).

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a pressão ou concentração na fase gasosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os sólidos são classificados como microporosos quando possuem um diâmetro de poro menor que 2 nm, mesoporosos para diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporosos para diâmetros maiores que 50 nm. Quanto ao tipo de isoterma de adsorção obtida,

a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015) classifica as isotermas em seis tipos principais (Figura 14).



Figura 14 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.

Fonte: THOMMES et al., 2015.

Isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção ocorre a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. Isotermas dos tipos II e III ocorrem em sólidos não porosos finamente divididos ou nos macroporosos. Enquanto as isotermas do tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas do tipo III não o apresenta devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato. Isotermas dos tipos III e V são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa (THOMMES *et al.*, 2015).

A diferença entre as isotermas dos tipos III e a IV, é que na última o caminho final não é assintótico. As isotermas dos tipos IV e V apresentam uma histerese (indicado na Figura 14 com as setas azuis), que aparece quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Isotermas do tipo VI são típicas de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas (Figura 14) indicam o ponto B no qual o

gás adsorvido preencheu a monocamada e começa o processo de multicamada, considerada também como condensação do adsorvato (GREGG e SING, 1982; RUTHEN, 1984).

Os *loops* de histerese apresentados nas isotermas dos tipos IV e V (Figura 14), associados com a condensação capilar das estruturas mesoporosas, podem apresentar diferentes formatos dependendo da forma dos poros. Histerese do tipo H1 (Figura 15) é comum em materiais porosos formados por aglomerados ou esferas uniformes compactadas em um arranjo regular que possui uma estreita distribuição de tamanhos de poros. A histerese do tipo H2 é associada a materiais porosos que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida. A histerese do tipo H3 é observada em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros em formato de fenda e a do tipo H4 é típica de poros estreitos tipo fenda (GREGG e SING, 1982; RUTHEN, 1984).

Caso a isoterma apresente um loop de histerese a baixas pressões, vide linhas não contínuas na Figura 15, isto é devido à um dos fatores: (i) dilatação de uma estrutura porosa não rígida, (ii) adsorção irreversível das moléculas nos poros, (iii) entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato e (iv) pela interação química irreversível entre adsorvato–adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015).





Fonte: THOMMES et al., 2015.

Com o intuito de se conhecer as características porosas, tais como a área superficial de um sólido a partir da isoterma de adsorção, diferentes métodos foram desenvolvidos baseados em modelos empíricos e teóricos (WEBB e ORR, 1997).

Na década de 1930, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um método que descreve a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, o qual se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. O método BET considera que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada. O método BET correlaciona os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtêm-se o volume da monocamada através do volume de gás adsorvido a uma determinada pressão (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

Um método convencional para determinar o volume de poros é o *t-plot* de Lipens e De Boer. O método consiste na geração da curva do volume de gás versus t, a espessura estatística do filme adsorvido. Quando o adsorvente contém microporos, a adsorção é melhor em regiões de baixa pressão, e a isoterma correspondente é distorcida. A extrapolação da curva fornece uma interceptação positiva, que é equivalente ao volume de microporos (NGUYEN e DO, 2001).

Dollimore e Spooner (1974) descrevem um método que permite a determinação rápida e precisa da área superficial específica para materiais com um único ponto na isoterma de adsorção de nitrogênio, denominado método *single-point* por BET. O cálculo é feito a partir de um único ponto de adsorção, que pode estar praticamente em qualquer lugar na isoterma, sendo utilizado para fornecer valores precisos em uma faixa de pressão maior.

Barret, Joyner e Halenda, em 1951 (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951), desenvolveram o método BJH para o cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. Este método utiliza a equação de Kelvin como base (WEBB e ORR, 1997), assumindo o esvaziamento dos poros cheios de líquido com a diminuição da pressão. Pode ser aplicado em ambos os ramos da isoterma, contanto que o decréscimo da pressão ocorra a partir do ponto em que os poros estejam totalmente preenchidos, aproximadamente em $P/P_0 = 0.95$ (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

3.7.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização amplamente aplicável no estudo morfológico das estruturas zeolíticas. Esta permite a ampliação de imagens em até 100.000 vezes por meio da incidência de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, produzindo imagens com caráter tridimensional. Para a caracterização de uma amostra típica de zeólita, pouco esforço é necessário para a preparação da amostra e a interpretação das informações morfológicas das imagens é geralmente direta (BRADLEY *et al.*, 2010). A Figura 16 apresenta a micrografia dos cristais unidimensionais da ZSM-22.



Figura 16 - Micrografia da zeólita ZSM-22.

Fonte: SILVA et al., 2018.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente tópico são apresentados os reagentes utilizados e caracterizações realizadas no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada em cada etapa do mesmo.

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-23

4.1.1 Reagentes

- Fonte de silício e sódio: silicato de sódio (29,6 % SiO₂ e 9,2 % Na₂O, Quimesp);
- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio octadecahidratado (99 %, Merck);
- Fonte de sódio: hidróxido de sódio (99 %, Sigma-Aldrich);
- Agente direcionador de estrutura: isopropilamina (99 %, Sigma-Aldrich), etilenoglicol (99 %, Dinâmica), N,N-dimetilformamida (99 %, Sigma-Aldrich) e pirrolidina (99 %, Sigma-Aldrich);
- Ajuste de pH: ácido sulfúrico (99 %, Sigma-Aldrich);
- Solvente: água destilada.

4.1.2 Procedimento de síntese

A composição e procedimento de preparação das misturas reacionais, utilizando os agentes direcionadores de estrutura individualmente, tiveram como base os estudos promovidos por Liu *et al.* (2009) para a isopropilamina (IPA), Sugimoto *et al.* (1986) para o etilenoglicol (ETG), Ernst *et al.* (1989) para a pirrolidina (PYR) e Wang *et al.* (2010) para a N,N-dimetilformamida (DMF). Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma a se obter misturas com as seguintes composições molares:

 $\begin{array}{l} 100 \ IPA: 30 \ Na_2O: 1,0 \ Al_2O_3: 100 \ SiO_2: 27,6 \ H_2SO_4: 2000 \ H_2O\\ 666,7 \ ETG: 30 \ Na_2O: 1,0 \ Al_2O_3: 100 \ SiO_2: 22,1 \ H_2SO_4: 2000 \ H_2O\\ 45 \ PYR: 30 \ Na_2O: 1,0 \ Al_2O_3: 100 \ SiO_2: 27,6 \ H_2SO_4: 2000 \ H_2O\\ 67 \ DMF: 36 \ Na_2O: 1,0 \ Al_2O_3: 100 \ SiO_2: 3,0 \ H_2SO_4: 3500 \ H_2O\\ \end{array}$

O procedimento para obtenção do gel de síntese típico (JACOBS e MARTENS, 1987) para a cristalização de zeólitas, consistiu nas seguintes etapas: (i) diluição do silicato de sódio (Na₂SiO₃) em 30% da água necessária para a síntese; (ii) dissolução do sulfato de alumínio $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ em 30% da água e posterior adição do ácido sulfúrico (H_2SO_4); (iii) transferência gota a gota da solução obtida no passo (ii) para o recipiente contendo a solução (i) sob agitação mecânica de 200 rpm para obtenção de um gel; (iv) após homogeneização do gel obtido no passo (iii), adição do agente direcionador de estrutura (IPA, ETG, PYR ou DMF), previamente disperso em 40% da água. A mistura final foi homogeneizada por 1 h, sob agitação mecânica de 400 rpm. Todas as etapas de mistura foram realizadas a temperatura ambiente. Ο procedimento de preparação das misturas reacionais está esquematizado na Figura 17.





Após a etapa de obtenção das misturas reacionais, estas foram dispostas em um reator de aço inoxidável com capacidade de 1 L, modelo Parr 4520, para a realização da síntese hidrotérmica, sob agitação de 400 rpm a 170 °C por 20 h. Ao término deste período, a autoclave foi resfriada com água até atingir a temperatura ambiente. Na sequência, o material sólido foi separado da fase líquida por filtração a vácuo e lavado com água destilada, para remoção de impurezas solúveis. Este procedimento de lavagem e separação foi repetido até que o pH da água de lavagem atingir o valor de aproximadamente 8. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 100 °C durante 24 h.

Para determinar o rendimento percentual de sólido após a síntese, foram pesados o gel inicial e o sólido final. O rendimento percentual de sólido após a síntese foi calculado em base seca, isto é, descontando a massa de água utilizada na mistura reacional (sólido teórico a ser obtido), mediante a Equação 4 (LIU *et al.*, 2016).

Rendimento após a síntese (%) = $\left(\frac{Massa do sólido obtido}{Massa do gel em base seca}\right) x 100$ (Equação 4)

4.1.3 Tratamento térmico e troca iônica

Os materiais sintetizados foram submetidos a um primeiro tratamento térmico em um forno do tipo mufla microprocessado Tecnal EDG 3000-10P, com o objetivo de eliminar o agente direcionador orgânico da estrutura da zeólita, sob fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ até atingir a temperatura de 550 °C por 6 h.

Em seguida, para a geração de sítios ácidos de Brønsted, uma porção dos materiais calcinados na etapa anterior foi submetida ao processo de troca iônica do cátion sódio por cátions amônio utilizando nitrato de amônio (NH₄NO₃, 99%, Sigma-Aldrich). Para tal procedimento, 1 g de cada material foi adicionado a 100 mL de solução de NH₄NO₃ 0,1 mol·L⁻¹, e a suspensão foi mantida sob agitação de 200 rpm por 2 h à 80 °C. Após este período, os sólidos foram filtrados a vácuo e lavados com água destilada até pH neutro, para remover os íons sódio (Na⁺) trocados e os íons nitrato (NO₃⁻), em seguida repetiu-se o procedimento por mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Após a troca, os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, e posteriormente secos em estufa a 100 °C por 24 h. Por fim, foi realizado um novo tratamento térmico, sob fluxo de ar sintético de 100 mL·min⁻¹, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ até 550 °C por 6 h, para a eliminação da amônia e consequente obtenção dos sítios ácidos de Brönsted.

4.2 TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE

O procedimento de tratamento pós-síntese adotado neste trabalho teve como base as condições adotadas por Verboekend *et al.* (2011a), que estudaram a dessilicação e lavagem ácida da zeólita ZSM-22, a qual possui estrutura unidimensional similar a da ZSM-23.

O tratamento alcalino (dessilicação) de uma porção das amostras microporosas calcinadas foi realizado em um reator de 300 mL, modelo Parr 4560, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol·L⁻¹ a 65 °C por 2 h sob agitação de 200 rpm. Em todos os experimentos foi utilizada a proporção de 1 g de zeólita por 50 mL de solução alcalina. Após o período de tratamento, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada até pH inferior a 8 e seco em estufa a 100 °C por 24 h.

Em seguida, a lavagem ácida foi realizada utilizando solução de ácido clorídrico (HCI) 0,1 mol·L⁻¹, realizada no mesmo reator Parr da etapa de dessilicação, a 65 °C por 2 h sob agitação de 200 rpm. Posteriormente, os sólidos foram recuperados, lavados e secos nas mesmas condições após o tratamento alcalino. Por fim, os materiais foram calcinados a 550 °C por 6 h, sob fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹. O rendimento percentual de sólido após o tratamento foi calculado por meio da Equação 5 (BONILLA, BAUDOUIN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2009).

Rendimento após o tratamento =
$$\left(\frac{\text{massa de sólido recuperado}}{\text{massa de sólido inicial}}\right) \times 100$$
 (Equação 5)

Baseado no trabalho de Bonilla, Baudouin e Pérez-Ramírez (2009), os rendimentos foram corrigidos para a perda por manipulação, estimada em cerca de 10% por experiências de controle realizadas apenas com água destilada e a zeólita.

4.3 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura das amostras e a descrição de preparação das zeólitas ZSM-23 são apresentadas na Tabela 3.

Código da amostra	Descrição				
Z-IPA	Amostra sintetizada com isopropilamina				
AZ-IPA	Amostra sintetizada com isopropilamina e submetida ao tratamento pós-síntese				
Z-ETG	Amostra sintetizada com etilenoglicol				
AZ-ETG	Amostra sintetizada com etilenoglicol e submetida ao tratamento pós-síntese				
Z-PYR	Amostra sintetizada com pirrolidina				
AZ-PYR	Amostra sintetizada com pirrolidina e submetida ao tratamento pós-síntese				
Z-DMF	Amostra sintetizada com N,N- dimetilformamida				
AZ- DMF	Amostra sintetizada com N,N- dimetilformamida e submetida ao tratamento pós-síntese				

Tabela 3 - Código e descrição das amostras.

Fonte: Autor, 2021.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Difratometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo 20 entre 3 e 40°, com velocidade de varredura de goniômetro de 2°·min⁻¹ e passo de 0,02°. A partir dos difratogramas foram calculadas as cristalinidades relativas dos materiais, através da razão entre a soma das áreas dos picos (região 20 entre 18,8° e 27,8°) escolhidos de cada material em análise pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão, a qual é descriminada como 100% cristalina, conforme a Equação 6 (CUNDY e COX, 2005).

Cristalinidade relativa (%) =
$$\frac{\sum \acute{A} rea \ dos \ picos \ da \ amostra}{\sum \acute{A} rea \ dos \ picos \ da \ amostra \ padrão} x \ 100$$
 (Equação 6)

O diâmetro médio de cristalito foi determinado através da equação de Scherrer (Equação 7) aplicada ao plano *hkl* [0 0 6], localizado na região $2\theta = 24,80^{\circ}$ (MÖLLER e BEIN, 2011). Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, *K* (assumido o valor de 0,9 ou 1) é uma constante relacionada à fatores com a estrutura, forma de crescimento e formato da partícula, β é *a* largura à meia altura do pico de difração e *cos*(θ) sendo o cosseno da metade do valor da posição 2 θ em radianos (CULLITY e STOCK, 2001).

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos(\theta)}$$
(Equação 7)

4.4.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva

A técnica de EDX foi aplicada para determinar a composição química dos materiais em termo quantitativo, permitindo identificar as razões SiO_2/Al_2O_3 dos sólidos obtidos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX – 7000/8000, que analisa a faixa de elementos do sódio (¹¹Na) ao urânio (⁹²U), com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh). O Equipamento detecta linhas de energia K_a, K_β, L_a e L_β de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Na-U), mas, no caso específico desse trabalho, apenas as linhas de energia correspondentes ao Si e Al foram selecionadas.

Inicialmente foram preparados oito padrões com diferentes teores de Si e Al, para uma massa total de 5 g, utilizando sílica coloidal (40% em peso, LUDOX® HS-40) e aluminato de sódio (53%, Merck). O preparo foi realizado inserindo a mistura (sílica + aluminato) em um cadinho de teflon, posteriormente submetido a aquecimento a 120 °C por 4 h em estufa (até que toda água evaporasse), sendo o sólido recuperado e homogeneizado em almofariz. Estas diferentes concentrações dos padrões foram convertidas em percentagem de Si e Al para a construção das curvas de calibração. Para obtenção dos espectros, os padrões e as amostras foram colocados em recipientes cobertos com filme de polipropileno (parcialmente lacrados), onde os mapeamentos foram realizados sob vácuo, tempo de 1500 s e colimador de 10 mm.

4.4.3 Análises térmicas

As análises de TG/DTG das amostras sintetizadas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu 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⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL·min⁻¹.

Tendo como base o trabalho de Qian *et al.* (2001), os valores das afinidades existentes entre os compostos orgânicos e a estrutura zeolítica da ZSM-23 foram calculados com a Equação 8.

$$A_T = T_d - T_b \tag{Equação 8}$$

onde T_d é a temperatura de dessorção (temperatura de perda massa do pico de DTG) e T_b é a temperatura de ebulição do adsorbato.

A cinética de remoção do coque das zeólitas submetidas à reação de craqueamento de n-heptano foi estudada por meio das análises de TG/DTG, utilizando a mesma termobalança e massas de catalisador citados anteriormente. Inicialmente, os catalisadores parcialmente desativados foram mantidos sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹ por 1 h a 650 °C (mesma temperatura de reação) para a remoção das moléculas voláteis dos poros das zeólitas. Posteriormente, realizou-se o aquecimento até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético de 50 mL·min⁻¹, sob as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C·min⁻¹. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos FWO e Vyazovkin, permitindo o cálculo da energia de ativação aparente (E_a) do processo de regeneração dos catalisadores.

4.4.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, a -196 °C, na faixa de pressão parcial P/P₀ entre 0,01 e 0,99. Inicialmente as amostras foram desgaseificadas por 12 h, sob vácuo de 2 µmHg a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET. A área superficial externa (A_{Ext}), área microporosa (A_{micro}) e volume

microporoso (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (V_T) foi calculado pelo método BET *single-point* em P/P₀ = 0,975. O volume mesoporoso foi considerado como a diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso (V_{Meso} = V_T - V_{Micro}) (VERBOEKEND *et al.*, 2011a). A distribuição de tamanho dos poros foi obtida a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo método BJH.

4.4.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

As medidas de TPD-NH₃ foram realizadas em um sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica, com o objetivo de determinar a acidez das zeólitas obtidas. Aproximadamente 50 mg de amostra foram submetidos a um pré-tratamento a 500 °C, sob atmosfera de hélio com vazão de 30 mL·min⁻¹ por 1 h. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 100 °C e a amostra submetida à corrente de amônia, para adsorção química, por 40 min, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas por 1 h a 100 °C, em vazão de hélio de 30 mL·min⁻¹. As curvas de dessorção foram obtidas através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL·min⁻¹.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de MEV foi empregada para visualizar tridimensionalmente a morfologia da superfície das zeólitas, homogeneidade e o tamanho das partículas formadas. As micrografias foram obtidas utilizando um equipamento da Shimadzu SSX-550 Superscan, operando entre 10 e 25 kV. Os materiais foram previamente dispersos em 1 mL de acetona com auxílio de um banho ultrassônico por 30 min, posteriormente, depositados em um microtubo sobre uma fita adesiva de carbono, sendo então recobertos com ouro. Para o recobrimento foi utilizado um metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701, onde as amostras ficaram expostas por 4 min com alvo de platina e 6 min com alvo de ouro, a uma corrente de 10 mA.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.5.1 Craqueamento catalítico do n-heptano

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica Termolab TCAT-3. A reação modelo utilizada foi a de craqueamento do n-heptano (99%, Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados utilizando 100 mg de zeólita em um microrreator tubular de leito fixo a 650 °C, pressão atmosférica e tempo espacial igual a 0,54 h. O fluxo de gás de arraste (nitrogênio) na unidade catalítica foi de 30 mL·min⁻¹ e o reagente n-heptano foi enviado ao vaporizador por meio de uma válvula dosadora, sendo 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/KCI (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento). A Tabela 4 apresenta as condições iniciais estabelecidas para a reação de craqueamento do n-heptano.

Condições operacionais	Valores/grandezas
Gás de arraste	Nitrogênio
Vazão de arraste	30 mL⋅min⁻¹
Temperatura na válvula de injeção	200 °C
Temperatura da coluna	180 °C
Temperatura do detector	200 °C

Tabela 4 - Condições iniciais de operação de reação.

Fonte: Autor, 2021.

As conversões ($X_{reagente}$) obtidas foram expressas em percentagem considerando o número de mols inicial de reagente (n_0) em relação ao número de mols de reagente em um determinado tempo (n_t), conforme a Equação 9.

$$X_{reagente} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100$$
 (Equação 9)

A seletividade ($S_{produto}$) também foi expressa em percentagem através do número de mols de um produto (n_i) em relação ao número de mols do somatório de todos os produtos ($\sum_{n=1}^{0} n_n$), conforme a Equação 10.

$$S_{produto} = \frac{n_i}{\sum_n^0 n_n} \times 100$$
 (Equação 10)

Foi utilizado como um indicador da taxa de desativação em cada sistema de catalisador no tempo de 180 min, o percentual de decréscimo do reagente convertido (do inglês *percentage decrease in reactant converted* - PDRC), a qual é definida pela Equação 11 (BAKARE *et al.*, 2015).

$$PDRC = \left(\frac{Conversão inicial-Conversão final}{Conversão inicial}\right) \times 100$$
(Equação 11)

4.5.2 Degradação termocatalítica do UHMWPE

O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE, H(CH₂CH₂)_nH - Sigma-Aldrich) foi utilizado nos testes de degradação termocatalítica. O UHMWPE foi misturado aos catalisadores, previamente secos, em um almofariz, na proporção de 30% de catalisador para 70% de polímero em peso, baseado em estudo descrito por Silva *et al.* (2017) para a estrutura unidimensional da zeólita ZSM-12. As misturas foram secas em estufa a 100 °C durante 4 h, antes de cada teste.

Os experimentos de termodegradação do polímero foram realizados em uma termobalança Shimadzu DTG-60H na faixa de temperatura ambiente a 600 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹ e taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C·min⁻¹. Adicionalmente, foram realizados experimentos com a presença de um sólido inerte, sílica amorfa (99,8%, Sigma-Aldrich), na mesma proporção e tratamentos, anteriormente descritos, com intuito de se verificar se houve interferência nas características da reação de degradação. Como a sílica é praticamente isenta de acidez, foi esperado o mesmo comportamento da degradação do UHMWPE puro.

O percentual de coque (resíduo remanescente no catalisador após a degradação do polímero na temperatura de 600 °C) foi estimado pela Equação 12:

Coque (%) =
$$\left(\frac{M_{Final} - M_{Cat}}{M_{Cat}}\right) \times 100$$
 (Equação 12)

onde M_{Final} é a massa final obtida na temperatura de 600 °C, e M_{Cat} é a massa de catalisador virgem adicionado ao polímero.

Em cada experimento foram utilizados cerca de 10 mg de amostras. Os dados obtidos foram correlacionados através dos modelos cinéticos isoconversionais FWO e Vyazovkin, para determinar a energia de ativação aparente da reação de degradação do UHMWPE com e sem catalisador.

5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 SÍNTESE E TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE

A Tabela 5 resume os dados coletados pré e após a síntese das amostras de ZSM-23 (Z-IPA, Z-ETG, Z-PYR e Z-DMF), tão como os rendimentos em sólido das zeólitas posterior às sínteses e tratamento pós-síntese.

Amostra	pH (inicial)	pH (final)	Rendimento (%)	Razão SiO₂/Al₂O₃ (teórica)	^c Razão SiO₂/Al₂O₃ (final)
Z-IPA	12,3	13,2	88 ^a	100	97
AZ-IPA			65 ^b		63
Z-ETG	11,9	12,8	95 ^a	100	91
AZ-ETG			80 ^b		66
Z-PYR	12,1	13	92 ^a	100	90
AZ-PYR			50 ^b		39
Z-DMF	12,4	13,4	87 ^a	100	93
AZ-DMF			66 ^b		53

Tabela 5 - Resultados obtidos a partir das sínteses e tratamento pós-síntese.

Fonte: Autor, 2021.

^aRendimento após a síntese (Equação 4).

^bRendimento após o tratamento (Equação 5).

^cMedido por EDX.

Os valores medidos de pH do gel, antes e após as sínteses, demonstraram comportamentos similares, com variação inicial entre 11,9 a 12,4 e final entre 12,8 a 13,4, indicando uma faixa restrita nas condições estudadas da cristalização da ZSM-23. A alcalinidade é um dos parâmetros mais importantes na cristalização das zeólitas, determinando sua composição, e em grande parte é responsável pelo tipo de estrutura obtida (FEIJEN, MARTENS e JACOBS, 1994). Os valores de pH são pouco relatados na literatura em conexão com os parâmetros de cristalização, onde geralmente as estruturas zeolíticas são obtidas dentro de uma faixa estreita, com variações de 1 a 2 unidades na escala de pH (DONAHOE e LIOU, 1985; JANSEN, 1989; ROBSON, 1989).

Os materiais sintetizados apresentaram elevados rendimentos de sólido, com variação entre 87 a 95% (Z-ETG > Z-PYR > Z-IPA > Z-DMF), onde esta oscilação de valores, possivelmente, está intrinsecamente ligada as diferentes moléculas orgânicas (outros parâmetros como razão $SiO_2/Al_2O_3 = 100$, razão $OH/SiO_2 = 0,005$ e cátion inorgânico Na^+ , foram os mesmos em todos os casos) utilizadas como agentes direcionadores de estrutura.

Estas moléculas orgânicas influenciam fortemente a cristalização das zeólitas, onde durante o processo de síntese, são cercadas por espécies de aluminosilicatos em uma determinada geometria, fornecendo unidades de construção para uma determinada fase zeolítica, podendo a diferença da natureza estrutural das moléculas orgânicas gerar distintos efeitos de preenchimento de poros, afetando ou não na diminuição da energia interfacial e, assim, influenciando de maneiras diversas o potencial químico da zeólita em crescimento, tão como outras interações adicionais, através de formação por pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas e de *Van der Waals* (LOK, CANNAN e MESSINA, 1983). Posteriormente ao tratamento alcalino e ácido, foram obtidos rendimentos entre 50 a 80% sendo isto, um indicativo da extração de átomos de silício das estruturas zeolíticas (GROEN, MOULIJN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; VERBOEKEND e PEREZ-RAMIREZ, 2011b).

Através das medidas de EDX, observou-se que as amostras precursoras após a cristalização, obtiveram valores de razão SiO₂/Al₂O₃ próximos a razão teórica (100), com Z-IPA = 97, Z-ETG = 91, Z-PYR = 90 e Z-DMF = 93, indicando grande parte do alumínio foi incorporado a rede da estrutural das zeólitas. Ernst, Kumar e Weitkamp (1989) descrevem a síntese da ZSM-23 com composição de gel: 20,6 Na₂O : Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4610 H₂O : 46,2 PYR : 18,8 H₂SO₄, utilizando pirrolidina e razão teórica de SiO₂/Al₂O₃ = 100, onde a partir de medidas de espectrometria de fluorescência atômica por plasma indutivamente acoplado (AFS/ICP), verificaram a obtenção do valor real da razão SiO₂/Al₂O₃ = 78, sendo justificado este resultado devido ao sistema reacional ser mais diluído, razão $H_2O/SiO_2 = 46,1$, em relação a razão adotada neste trabalho, $H_2O/SiO_2 = 20$, o que afeta diretamente a taxa de cristalização, tão como, o rendimento de sólido (BELOV, 1973), pois quanto mais concentrado o sistema reacional maior será o rendimento, e por consequência, uma maior inserção de alumínio na rede zeolítica (SAND, COBLENZ e SAND, 1971; BAJPAI, 1986).

Além disso, a quantidade de água do meio reacional também pode influenciar o tipo de estrutura obtida. Suzuki *et al.* (1986) verificaram que na cristalização da ZSM-39, ZSM-48 e ZSM-23, apenas a variação da razão H₂O/SiO₂

de 20 para 80, foram obtidas diferentes estruturas zeolíticas. Com baixo teor de água e altas razões SiO₂/Al₂O₃, a ZSM-39 foi obtida, enquanto, a ZSM-23 foi cristalizada a partir de géis mais ricos em alumínio. Em sistemas mais diluídos, a ZSM-48 é observada em altas razões SiO₂/Al₂O₃. Verifica-se que o tratamento póssíntese promoveu uma significante redução dos valores da razão SiO₂/Al₂O₃, ocorrendo uma variação entre 39 a 66, denotando a extração seletiva de silício da rede estrutural das zeólitas e corroborando com os resultados de rendimento anteriormente descritos. As amostras AZ-PYR e AZ-DMF foram as que apresentaram variações mais drásticas da razão SiO₂/Al₂O₃, podendo ser atribuído às zeólitas precursoras obtidas com PYR e DMF, serem constituídas em parte por sílica amorfa, acarretando um maior grau de extração de silício (MOLINO *et al.*, 2017).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões de Bragg da estrutura da zeólita ZSM-23 foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos (Figura 18). Comparando os difratogramas das amostras precursoras com o padrão da estrutura MTT, relatado por Treacy e Higgins (2007), pode-se identificar a presença de todos os picos associados à estrutura da ZSM-23, com os picos mais representativos (intensidade relativas mais proeminentes) centrados em valores de 20 e respectivos índices de Miller iguais a 7,94° (1 0 0), 8,21° (0 0 2), 8,93° (1 0 1), 8,95° (-1 0 1), 11,42° (1 0 2), 11,45° (-1 0 2), 19,8° (1 1 1), 19,81° (-1 1 1), 21,06° (1 1 2), 21,07° (-1 1 2), 22,95° (2 0 4), 23°(-2 0 4), 23,01° (1 1 3), 23,03° (-1 1 3), 23.97° (3 0 0), 24,19° (2 1 1), 24,21° (-2 1 1), 24,80° (0 0 6), 25,36° (3 0 2), 25,40° (-3 0 2), 26,12° (2 0 5), 26,19° (-2 0 5) e 35,71° (0 2 0).

As amostras sintetizadas com IPA e PYR apresentaram traços da fase ZSM-5 (SUZUKI, T.; OKUHARA, 2001). É comumente relatada na literatura a dificuldade na obtenção da zeólita ZSM-23 pura, devido à sua síntese ser muito sensível às condições experimentais (ERNST, KUMAR e WEITKAMP, 1989; ROLLMANN *et al.*, 1999). Ao contrário da amostra Z-PYR, a amostra sintetizada com IPA (Z-IPA), embora tenha denotado traços da fase ZSM-5, apresentou características de adsorção e morfologia semelhantes aos materiais sintetizados com ETG e DMF, que estão de acordo com o reportado na literatura (LIU *et al.*, 2009) para a estrutura da ZSM-23 (discutido nas seções 5.4 e 5.5).



Figura 18 - Difratogramas das amostras de ZSM-23 e do padrão da estrutura MTT.

As amostras Z-IPA e Z-ETG apresentaram uma melhor definição e intensidade dos picos de difração, evidenciando uma maior influência das duas moléculas orgânicas para a cristalização da fase MTT, como já descritos por Burton e Zones (2007) para o caso da isopropilamina e Sugimoto *et al.* (1986) no caso do etilenoglicol. Caso contrário é observado nos DRX apresentados pelas amostras sintetizadas com PYR e DMF, as quais apresentam uma menor definição dos picos de difração, com altura inicial do sinal ($2\theta = 3^{\circ}$) superior em relação as outras, indicando a presença de fase não cristalizada (amorfa), conforme descrevem Molino *et al.* (2017), que verificaram através do refinamento *LeBail* dos difratogramas da ZSM-23, sintetizada com N,N-dimetilformamida ou pirrolidina, a presença de picos de difração menos nítidos e a presença de sílica amorfa. Möller e Bein (2011) descrevem que pequenas quantidades ou cristais muito pequenos não são detectados através da técnica de DRX, devido à sobreposição das linhas de difração mais intensas da ZSM-5 com as da ZSM-23, tornando difícil a distinção destas fases.

A identificação da fase concorrente ZSM-5 é mais evidente através de análises de MEV, devido a diferentes morfologias dos cristais. Tal observação também foi relatada por Suzuki *et al.* (1986), que identificaram a ZSM-5 como um subproduto frequente da síntese da ZSM-23.

Verificou-se a manutenção da estrutura cristalina da fase MTT após os tratamentos alcalino e ácido. Houve uma mínima variação na intensidade dos picos das amostras AZ-IPA e AZ-ETG em relação as suas precursoras, corroborando a dificuldade da lixiviação dos átomos de silício da rede estrutural das zeólitas de poros unidimensionais (Verboekend *et al.*, 2011a) bem cristalizadas. O inverso é apresentado pelas amostras AZ-PYR e AZ-DMF, onde se verifica através dos difratogramas dos respectivos materiais que há uma expressiva diminuição da intensidade dos picos de difração, confirmando com as maiores variações das razões de SiO₂/Al₂O₃ ocorridas. Segundo o estudo realizado por Molino *et al.* (2017), as zeólitas sintetizadas com PYR e DMF são constituídas em parte e/ou há a existência de deposição de sílica amorfa sobre estas estruturas, acarretando uma maior extração de silício, havendo a redução dos picos característicos da estrutura MTT posterior ao tratamento pós-síntese.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios X. As cristalinidades relativas resultantes confirmam o efeito dos agentes direcionadores de estrutura IPA e ETG, sendo estes mais eficazes na cristalização da ZSM-23, assim como descrito por Muraza *et al.* (2013), Burton (2007) e Sugimoto *et al.* (1986). E o inverso foi observado para as zeólitas sintetizadas com pirrolidina e N,N-dimetilformamida, como descrito por Molino *et al.* (2017), onde estes materiais apresentaram as menores cristalinidades entre as amostras, possivelmente devido a estes serem constituídos em parte por uma fase não cristalina (amorfa). A ordem de cristalinidade das amostras precursoras foi a seguinte: Z-IPA > Z-ETG > Z-DMF > Z-PYR. As amostras tratadas apresentaram redução das cristalinidades após os tratamentos alcalino e ácido, devido à lixiviação parcial de átomos de silício estrutural e de depósitos superficiais de sílica amorfa.

Os diâmetros médios dos cristalitos das amostras precursoras variaram na ordem: Z-IPA > Z-ETG > Z-PYR > Z-DMF. As amostras Z-IPA e Z-ETG apresentaram maiores valores de diâmetros médios de cristalitos, com 31 e 27 nm, respectivamente, pois, obtiveram picos de difração com largura máxima inferior a metade do máximo (FWHM), devido à maior intensidade de seus picos e acompanhando os resultados de cristalinidade, onde de acordo com Marler *et al.* (1993), os valores obtidos estão coerentes com a estrutura MTT, e que os materiais são constituídos de policristais. A mesma tendência das cristalinidades foi observada para os valores dos materiais tratados, havendo a uma redução de seus diâmetros médios de cristalito, devido à extração de silício da estrutura, desgaste e/ou ruptura dos cristais.

Amostro	^a Cristalinidade relativa	^b Diâmetro médio de cristalito	
Anostra	(%)	(nm)	
Z-IPA	100	31	
AZ-IPA	95	29	
Z-ETG	78	27	
AZ-ETG	75	26	
Z-PYR	67	24	
AZ-PYR	50	17	
Z-DMF	72	22	
AZ-DMF	65	19	

Tabela 6 - Resultados de cristalinidade relativa e diâmetro médio de cristalito obtidos a partir das análises de DRX.

Fonte: Autor, 2021.

^aCalculado a partir da Equação 3.

^bCalculado a partir da Equação 4.

5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

As curvas TG/DTG das amostras precursoras são mostradas na Figura 19. Verifica-se que durante o aquecimento dos materiais é possível identificar cinco regiões principais de perda de massa: (I) remoção de água superficial, (II) dessorção de água intracristalina, (III) degradação do composto orgânico fisissorvido na estrutura, (IV) decomposição do composto orgânico quimissorvido na estrutura (possivelmente compensando cargas estruturais) e (V) remoção de coque formado pela decomposição dos compostos orgânicos (VERBOEKEND e PEREZ-RAMIREZ, 2011b). Os valores percentuais de perda de massa associados a cada etapa estão listados na Tabela 7.



Figura 19 - Curvas TG/DTG das amostras precursoras.

Tabela 7 - Perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG das amostras sintetizadas.

- -

massa (0/) / intervale de termeture $(^{\circ}C)$

_		Feida de massa (%) / miervalo de temperatura (°C)					
Amostra	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	Perda total	
Z-IPA	0,6 ΔT = 30- 100	3,2 ΔT = 100- 310	1,9 ΔT = 310- 411	1,4 ΔT = 411- 600	0,9 ΔT = 600- 800	8,0	
Z-ETG	0,4 ΔT = 30- 110	3,8 ΔT = 110- 335	2,8 ∆T = 335- 445	2,2 ∆T = 445- 524	5,7 ΔT = 524- 800	14,9	
Z-PYR	1,3 ΔT = 30- 113	2,8 ΔT = 113- 228	4,5 ΔT = 228- 431	2,6 ∆T = 431- 569	1,6 ΔT = 569- 800	12,8	
Z-DMF	2,1 ΔT = 30- 82	2,0 ∆T = 82-185	2,7 ΔT = 185- 346	4,9 ΔT = 346- 597	2,2 ΔT = 597- 800	13,9	

Fonte: Autor, 2021.

Analisando a região IV das curvas TG/DTG (Figura 19), associada à decomposição de compostos orgânicos quimissorvidos, verificou-se a seguinte ordem de perdas de massa: Z-IPA < Z-ETG < Z-PYR < Z-DMF. Através das curvas de DTG foram obtidos os valores das temperaturas de dessorção (T_d), onde IPA = 557 °C, ETG = 486 °C, PYR = 501 °C e DMF = 540 °C. As temperaturas de ponto de ebulição (T_b) segundo a IUPAC para cada uma das quatro moléculas orgânicas utilizadas como direcionadores de estrutura são: IPA = 34 °C, ETG = 197,3 °C, PYR = 87 °C e DMF = 153 °C. Através da Equação 8, os seguintes valores de afinidade (A_T) foram determinados: com IPA = 523 °C, ETG = 289 °C, PYR = 414 °C e DMF = 387 °C, com a seguinte ordem: IPA > PYR > DMF > ETG.

Qian et al.(2001) descrevem que a variação das afinidades ocorre, devido às ligações de hidrogênio formadas com átomos de oxigênio da estrutura zeolítica serem mais fortes do que as formadas entre os átomos de nitrogênio das próprias moléculas das aminas. Tendo então que, com o aumento da massa molar das aminas, os valores de AT diminuem. O fenômeno é provavelmente causado pelo crescimento das forças de dispersão, provocado pelo incremento da interação entre as moléculas da amina com o aumento da massa molar. Comportamento similar foi tendo os valores de massa molar para IPA = 59,11 g·mol⁻ obtido. 1 < PYR = 71,12 g·mol⁻¹ < DMF = 73,09 g·mol⁻¹. O etilenoglicol apresentou menor afinidade, possivelmente devido ao caráter hidrofóbico da interação entre os grupos OH dos alcoóis e átomos de oxigênio na estrutura da zeólita, acarretando os baixos valores de A_T. Outro aspecto é o efeito do grupo funcional da molécula adsorvida no valor de A_T com a variação do tamanho do poro da zeólita, onde com a diminuição do tamanho dos poros o valor de AT aumenta. O que não é caso das amostras precursoras de ZSM-23, em que todos os materiais obtiveram valores similares (discutido na seção 5.5).

A menor perda apresentada pela amostra Z-IPA na região IV das curvas TG/DTG (Figura 19), tão como a maior afinidade obtida para a isopropilamina, podem indicar uma incorporação mais efetiva deste composto à estrutura da ZSM-23 em relação aos outros SDA's, refletindo-se na maior cristalinidade obtida pela amostra Z-IPA. Apesar de o etilenoglicol apresentar o menor valor de afinidade, a sua menor incorporação na estrutura e maior cristalinidade do material obtido, em relação à PYR e DMF, pode-se inferir que, de acordo com Sugimoto *et al.* (1986), o etilenoglicol atua simultaneamente como agente direcionador de estrutura e como

co-solvente, havendo então uma competição de papéis no processo de nucleação da ZSM-23. A maior incorporação na estrutura zeolítica da DMF em relação à PYR, apesar de possuir menor afinidade, reflete-se na maior cristalinidade da amostra Z-DMF defronte a Z-PYR.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 20 e 21 apresentam as micrografias das amostras precursoras e tratadas, respectivamente. Observa-se que as zeólitas precursoras obtidas a partir da IPA, ETG e DMF apresentaram a morfologia característica da ZSM-23, com aspecto de um denso aglomerado de macroestruturas compostas por policristais em formato de "agulhas", que se alinham em longas hastes intercaladas (comprimento superior a 1 μ m), dando origem a espaços intersticiais entre elas. A amostra Z-PYR demonstrou um perfil totalmente diferente, apresentando-se como um conjunto de aglomerados de diferentes morfologias, com a interposição entre as hastes em formato de "agulhas" e uma fase secundária de cristais cúbicos, aos quais são concernentes à zeólita ZSM-5, como relatado por Möller e Bein (2011). Através das micrografias das amostras tratadas (Figura 21), como observado por Muraza *et al.* (2013), não há alteração perceptível da morfologia dos cristais em relação as amostras precursoras, ficando mais evidente o efeito tratamento através dos resultados de EDX e adsorção-dessorção de N₂ (seção 5.5).
Figura 20 - Micrografias das zeólitas precursoras calcinadas com ampliação de 10.000 vezes: (a) Z-IPA, (b) Z-ETG, (c) Z-PYR e (d) Z-DMF.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 21 - Micrografias das zeólitas tratadas com ampliação de 10.000 vezes: (a) AZ-IPA, (b) AZ-ETG, (c) AZ-PYR e (d) AZ-DMF.



Fonte: Autor, 2021.

5.5 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Figura 22 são mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de ZSM-23 sintetizadas e submetidas ao tratamento póssíntese. As amostras precursoras apresentaram perfis de isotermas característicos de materiais microporosos (isoterma do tipo I), exibindo adsorção de grandes quantidades de N₂ na faixa de P/P₀ < 0,1. Em contrapartida, exibem uma modesta adsorção na faixa de pressões relativas entre média e alta, P/P₀ > 0,1, indicando a natureza predominantemente microporosa das zeólitas. Foi observada uma histerese nas isotermas da amostra Z-PYR, a partir de pressões relativas superiores a P/P₀ > 0,4, indicando a existência de mesoporosidade, onde as possíveis causas desse fenômeno são: (ii) o preenchimento/esvaziamento de poros irregulares formados pelo contato, (ii) intercrescimento entre os cristais ou partículas que formam esses materiais ou (iii) uma obstrução para difusão do nitrogênio nos poros unidimensionais (MÖLLER e BEIN, 2011).

As amostras tratadas apresentaram isotermas combinadas dos tipos I e IV, indicando uma baixa adsorção em P/P₀ < 0,1 e um pequeno aumento na quantidade adsorvida no intervalo entre $0,1 < P/P_0 < 0,8$, como observado em sólidos microporosos. Em altas pressões relativas, P/P₀ > 0,8, as amostras tratadas apresentaram um aumento considerável na adsorção de nitrogênio em comparação às precursoras, sendo esta característica um indicativo de sistemas porosos hierárquicos que combinam micro e mesoporosidade (MURAZA *et al.*, 2014).

A distribuição de diâmetros de poros pelo método BJH (Figura 23) demonstrou a natureza microporosa das amostras precursoras, com diâmetros de poros Dp ≤ 2 nm, com exceção da amostra Z-PYR que apresentou uma distribuição mais ampla, entre 10 a 105 nm, indicando a presença de um sistema mesomacroporoso. Neste caso, o material é constituído simultaneamente pela ZSM-23, a qual possui um sistema de poros unidimensionais e morfologia de cristais em forma de "agulha", e pela ZSM-5 que possui um sistema tridimensional de poros e morfologia de cristais em formato cúbico, e com isso, podendo gerar uma mesomacroporosidade interpartículas. As amostras de ZSM-23 sintetizadas com IPA, ETG e DMF, após o tratamento pós-síntese passaram a apresentar mesoporos definidos em uma faixa de distribuição entre 10 e 50 nm, e no caso das amostras com PYR, houve um incremento da distribuição na faixa meso-macroporosa (entre 10 a 105 nm).



Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de ZSM-23.

Figura 23 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras de ZSM-23.



Fonte: Autor, 2021.

As propriedades texturais obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio estão listadas na Tabela 8. O tratamento pós-síntese acarretou a redução da área microporosa com IPA de 225 a 205 m²·g⁻¹, ETG de 213 a 212 m²·g⁻¹, PYR de 254 a 205 m²·g⁻¹, exceto para a amostra da série DMF de 207 a 221 m²·g⁻¹, devido à remoção de defeitos e/ou material amorfo presentes no material precursor, onde esta diminuição da área microporosa, se refletiu diretamente no incremento dos valores da área superficial BET, com as amostras das séries IPA de 275 a 284 m²·g⁻¹, ETG de 250 a 261 m²·g⁻¹, PYR de 334 a 360 m²·g⁻¹ e DMF de 263 a 320 m²·g⁻¹, e nos valores de área externa, com IPA de 50 a 80 m²·g⁻¹, ETG de 37 a 48 m²·g⁻¹, PYR de 80 a 154 m²·g⁻¹ e DMF de 56 a 99 m²·g⁻¹. Verificou-se a manutenção da integridade ou uma mínima variação do volume de microporos, com IPA de 0,09 a 0,08 cm³·g⁻¹, ETG = 0,09 cm³·g⁻¹, PYR de 0,10 a 0,08 cm³·g⁻¹ e DMF de 0,08 a 0,09 cm³ g⁻¹, denotando que a introdução de mesoporosidade em estruturas como a ZSM-22 e ZSM-23, não é tão simples devido às suas características peculiares, como a morfologia de "agulha" dos seus cristais pequenos, a unidimensionalidade do seu sistema microporoso elipsoidal, acarretando uma forte resistência a demetalação (VERBOEKEND et al., 2011a). Sucedendo-se, por outro lado, em um expressivo aumento dos valores de volume total de poros, com IPA de 0,16 a 0,25 cm³·g⁻¹, ETG de 0,13 a 0,17 cm³·g⁻¹, PYR de 0,31 a 0,49 cm³ g⁻¹ e DMF de 0,16 a 0,35 cm³ g⁻¹, e dos valores de volume de mesoporos, com IPA 0,07 a 0,17 cm³ g^{-1} , ETG de 0,04 a 0,08 cm³ g^{-1} , PYR de 0,21 a 0,40 cm³ \cdot g⁻¹ e DMF de 0,08 a 0,26 cm³ \cdot g⁻¹.

Amostra	A _{BET}	A _{Ext}	A _{Micro}	V _T	V _{Micro}	V _{Meso}
	(m ² ·g ⁻¹)	(m ² ·g ⁻¹)	(m²⋅g⁻¹)	(cm ³ ·g⁻¹)	(cm ³ ·g⁻¹)	(cm ³ ·g ⁻¹)
Z-IPA	275	50	225	0,16	0,09	0,07
AZ-IPA ^b	284	80	205	0,25	0,08	0,17
Z-ETG	250	37	213	0,13	0,09	0,04
AZ-ETG	261	48	212	0,17	0,09	0,08
Z-PYR	334	80	254	0,31	0,10	0,21
AZ-PYR	360	154	205	0,49	0,08	0,40
Z-DMF	263	56	207	0,16	0,08	0,08
AZ-DMF	320	99	221	0,35	0,09	0,26

Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras de ZSM-23 obtidas através da adsorçãodessorção de nitrogênio.

Fonte: Autor, 2021.

Os valores mais expressivos dos resultados obtidos para as amostras Z-PYR e AZ-PYR, como anteriormente discutido, e descrito por Möller e Bein (2011), devem-se à presença da fase ZSM-5 no material precursor Z-PYR, pois os valores de área superficial específica da ZSM-5 são mais elevados do que os da ZSM-23, situando-se entre 400-500 m²·g⁻¹ (SUZUKI e OKUHARA, 2001). Tal impureza ocasionou então os altos valores de área, volume e distribuição de tamanho de poros obtidos na amostra sintetizada com PYR e na resultante do tratamento póssíntese.

Em contrapartida, os valores menos expressivos das áreas superficiais, volume total e de mesoporos das amostras Z-ETG e AZ-ETG, apesar de apresentarem elevada cristalinidade e altos rendimentos de sólido, podem estar associados à sua atuação não somente como SDA (direcionamento e preenchimento de poros da estrutura), mas também como co-solvente (meio de transporte das unidades primárias e estabilização dos núcleos), pois como observado Bibby e Dale (1985) e Sugimoto *et al.* (1986), a sua atuação como agente direcionador de estrutura é diminuída frente as aminas, o que é corroborado a partir do resultado de perda massa nas curvas de TG/TDG na região (IV), atribuída aos compostos orgânicos quimissorvidos, e sua menor afinidade com a estrutura da ZSM-23.

Os resultados das propriedades texturais tornam evidente a eficiência no tratamento pós-síntese na extração seletiva de silício estrutural, remoção de bloqueios parciais dos poros por sílica amorfa ou defeitos estruturais nos poros

unidimensionais dos cristais, acarretando uma redução da característica de microporosa, para a geração de uma porosidade secundária inter e intracristalina, refletindo-se expressivamente nos valores mais elevados do volume total de poros e volume de mesoporos dos materiais modificados em relação aos seus respectivos precursores.

5.6 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA

As curvas de TPD-NH₃ das amostras na forma protônica estão ilustradas na Figura 24. Todos os catalisadores apresentaram comportamento similar, evidenciando a presença de dois eventos de dessorção, como é descrito em um perfil típico de TPD de uma zeólita (KATADA e NIWA, 2004). O primeiro pico mais intenso na região de baixa temperatura, entre 100 e 350 °C, é atribuído aos sítios de acidez fraca, enquanto o segundo pico de menor intensidade, acima de 350 °C, é associado aos sítios de acidez forte (KATADA *et al.*, 1997).

O pico na região de alta temperatura (igual ou superior a 350 °C) pode ser atribuído à dessorção de amônia dos sítios fortes de Brønsted e Lewis, os quais possuem maior relevância na atividade catalítica (KARGE, 1991). No entanto, a atribuição do pico de baixa temperatura ainda é controversa. A concentração dos grupos OH ácidos de Brønsted é proporcional à intensidade de ambos os eventos, a partir disto, sugere-se que o aparecimento do evento de baixa temperatura também está ligado, de alguma forma, à presença de hidroxilas fortemente ácidas como sítios de adsorção (HIDALGO *et al.*, 1984).

Este preceito foi seriamente questionado e, para a HZSM-5, o pico de baixa temperatura é atribuído à dessorção de grupos silanol de acidez fraca (TOPSOE, PEDERSEN e DEROUANE, 1984; LOK, MARCUS e ANGELL, 1986). A possibilidade de sítios ácidos fracos de Lewis serem responsáveis pelo pico de baixa temperatura também é considerada, sugerindo-se que algumas espécies de alumínio extra-rede, tais como, Al(OH)₂⁺ e Al(OH)²⁺, tão como alguns sítios ácidos estruturais, podem ser caracterizados como sítios ácidos fracos de Lewis (MESHRAM, HEGDE e KULKARNI, 1986; WOOLERY *et al.*, 1997). Apesar de não excluírem essa possibilidade, Igi, Katada e Niwa (1999) atribuem o pico de baixa temperatura à dessorção de amônia proveniente de cátions NH₄⁺. A partir de resultados de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear,

verificou-se a possibilidade da formação de amônia protonada sobre as zeólitas, mas com pouca importância catalítica (LÓNYI e VALYON, 2001; WANG, WANG e LI, 2006).



Figura 24 - Curvas de TPD-NH₃.

As amostras das séries ETG e DMF demonstraram comportamento inverso, havendo a redução da densidade de sítios de acidez forte para a amostra AZ-ETG

A Tabela 9 apresenta os resultados das medidas de acidez dos sólidos protônicos em função da quantidade de amônia adsorvida por massa de catalisador. As densidades dos sítios ácidos foram calculadas a partir das áreas dos picos de dessorção, assumindo a estequiometria de uma molécula de amônia por sítio ácido (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009). O tratamento pós-síntese proporcionou uma redução na densidade dos sítios de acidez fraca, causada por um processo desaluminação, promovido pelo tratamento ácido, o qual removeu espécies de alumínio extra-rede estrutural (VERBOEKEND *et a*l., 2011a; ZHANG *et a*l., 2018). As amostras das séries IPA e PYR apresentaram aumento nas densidades de sítios de acidez forte e total, atribuído à extração de átomos de Si da estrutura da zeólita e, consequentemente, promovendo aumento da acidez desses catalisadores.

(AZ-DMF praticamente não houve alteração), e diminuição da densidade total para ambas as séries. Este fato ocorreu, possivelmente, pelo o que é descrito por Verboekend et al. (2011a) para algumas estruturas da zeólita ZSM-22 (estrutura semelhante a ZSM-23), que após tratamento alcalino há o desgaste e/ou destruição dos cristais em formato de "agulha" resultando em um certo grau de desaluminação da estrutura, causando a deposição de alumínio sob a superfície externa, levando ao bloqueio dos poros. Após o subsequente tratamento ácido, grande parte deste depósito de AI é lixiviado da superfície externa, causando a diminuição da acidez materiais. Esses resultados indicam que, desses para esses materiais unidimensionais, a acidez não está relacionada apenas à relação SiO₂/Al₂O₃, mas possivelmente, também à coordenação dos átomos de alumínio dentro e fora da estrutura cristalina, sendo necessário análises complementares, como ressonância magnética nuclear ²⁷Al, para um maior entendimento.

Amostra	Densidade de sítios ácidos (µmol·g ⁻¹)				
	^ª Fraca	^b Forte	Total		
Z-IPA	237	134	371		
AZ-IPA	202	207	409		
Z-ETG	370	223	593		
AZ-ETG	234	151	385		
Z-PYR	281	94	375		
AZ-PYR	245	226	471		
Z-DMF	281	148	429		
AZ-DMF	165	145	311		

Tabela 9 - Resultados da caracterização da acidez das amostras de ZSM-23 por TPD-NH₃.

Fonte: Autor, 2021.

^aDensidade dos sítios de acidez fraca (100 a 350 °C).

^bDensidade dos sítios de acidez forte (350 a 650 °C).

5.7 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

5.7.1 Craqueamento catalítico do n-heptano

A variação da conversão do n-heptano em função do tempo de reação e o teor de coque depositado sobre os catalisadores estão apresentados na Figura 25.

Observa-se que as amostras tratadas AZ-IPA (98%), AZ-ETG (94%) e AZ-PYR (93%), apresentaram valores de conversão inicial superiores as suas respectivas precursoras, Z-IPA (95%), Z-ETG (85%) e Z-PYR (78%). Em contraste, foi observado comportamento inverso para os catalisadores da série DMF, onde inicialmente a amostra precursora, Z-DMF (93%), apresentou valor inicial de conversão superior em relação à amostra tratada, AZ-DMF (87%), sendo posteriormente, invertida essa tendência com o passar do tempo. Vale ressaltar que a conversão observada na ausência de catalisador, sob condições idênticas, foi cerca de 4%.



Figura 25 - Conversão de n-heptano em função do tempo de reação a 650 °C e teor de coque após 180 min.

A atividade catalítica superior das amostras tratadas em relação as suas respectivas precursoras está intrinsecamente ligada à maior densidade de sítios de acidez forte, os quais atuam de forma mais pronunciada em reações catalíticas, tão como, a presença de uma porosidade bimodal nas estruturas, micro e mesoporosa, o que permite uma maior acessibilidade do reagente aos sítios ácidos internos dos catalisadores em relação à estrutura microporosa das zeólitas precursoras

Fonte: Autor, 2021.

(possivelmente, seja esta a explicação para os resultados de conversão das amostras AZ-ETG e AZ-DMF, já que estas apresentaram uma redução dos sítios de acidez forte). Em todos os casos, há o declínio das curvas de conversão com o passar do tempo de reação, isto sendo um indicativo da diminuição da atividade catalítica devido à desativação parcial dos catalisadores.

O processo de desativação das zeólitas ocorre, principalmente, devido à formação de coque, o qual é produzido através de reações secundárias que ocorrem na superfície do catalisador, podendo acarretar o bloqueio das aberturas dos poros e desativação dos sítios ativos. Diante disto, os mesoporos gerados nas estruturas hierarquizadas permitem um incremento da difusão molecular. Com isto, os microporos são bloqueados mais lentamente, devido ao maior número de acessos ao interior da estrutura zeolítica, assim sendo necessária uma maior quantidade de coque para promover a desativação. Isto é verificado para os valores de teor de coque obtidos, onde todas as amostras tratadas denotaram valor inferior em relação às amostras precursoras.

O teor de coque foi mensurado através de análises térmicas (Figura A1 do apêndice), onde se verificou que todos os catalisadores apresentaram dois eventos de perda de massa, com o primeiro ocorrendo em temperaturas inferiores a 550 °C devido à degradação térmica do coque leve (compostos alifáticos) e o segundo em temperaturas acima de 550 °C atribuído à combustão do coque pesado (compostos aromáticos) (ZHU *et al.*, 2010). Inicialmente, há uma lenta taxa de oxidação dos depósitos de carbono em ambos os tipos de estruturas porosas, com um aumento mais proeminente para os materiais microporosos em relação aos hierárquicos. A Tabela A1 do apêndice denota os valores de perda de massa de cada evento, corroborando que a melhora da via difusional da estrutura porosa zeolítica proporciona uma diminuição nos valores relacionados à degradação dos depósitos de coque em comparação com as estruturas microporosas.

Em conjunto com isso, a redução da densidade de sítios ácidos externos fracos limita a formação de precursores de coque, inibindo o crescimento de depósitos dessas espécies carbonáceas dentro dos micro-mesoporos intracristalinos. Isto é verificado na Figura A2 do apêndice, que denota os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores parcialmente desativados. Todos os catalisadores coqueados apresentaram uma diminuição na intensidade de ambos os picos em relação aos catalisadores virgens, indicando certo grau de desativação dos sítios

ácidos e/ou bloqueio de poros. A Tabela A1 mostra os resultados obtidos nas análises de TPD-NH₃ dos catalisadores parcialmente desativados em relação aos catalisadores virgens. Os catalisadores coqueados apresentaram uma redução preferencial na densidade dos sítios de acidez fraca. Essa diferença indica que, por essas estruturas possuírem maiores valores de área de superfície externa em comparação aos catalisadores microporosos, as espécies carbonáceas se depositam, predominantemente, nos sítios ácidos externos (KIM, CHOI e RYOO, 2010), preservando parte dos de sítios internos de forte acidez.

Através do PDRC (Equação 11), constatou-se uma diminuição do percentual do reagente convertido para as amostras tratadas em relação às precursoras, onde foram obtidos os seguintes valores: Z-IPA = 22% para AZ-IPA = 13%, Z-ETG = 40% para AZ-ETG = 29%, Z-PYR = 22% para AZ-PYR = 19% e ZDM-F = 42% para AZ-DM-F = 26%. Estes resultados corroboram os menores valores de teor de coque (Figura 25) obtidos para as amostras tratadas, indicando um efeito direto do sistema bimodal de poros das zeólitas tratadas na redução da taxa de desativação comparativamente com os materiais precursores.

Os resultados das perdas de massa obtidas pelas análises térmicas sob as taxas de 5, 10 e 20 °C·min⁻¹, foram convertidos em dados de conversão e submetidos ao tratamento cinético pelos modelos FWO e Vyazovkin. A partir destes foram calculados as energias de ativação para o processo de termoxidação do coque, como indicado na Tabela 10. Os resultados obtidos foram semelhantes aos relatados na literatura (GAYUBO *et al.*,1994; SILVA *et al.*, 2004), que estabelecem energias de ativação para a combustão de coque para vários tipos de catalisadores, entre 125 e 185 kJ·mol⁻¹, com os maiores valores de E_a atribuídos ao coque formado em reações pobres em hidrogênio, como o craqueamento de hidrocarbonetos (NALITHAM *et al.*, 1985). Além disso, corroboram os menores teores de coque apresentados pelas amostras tratadas em relação as suas precursoras, demonstrando que além destes materiais obterem melhores resultados de atividade catalítica e maior estabilidade da conversão com o transcorrer do tempo, também apresentam menores valores de E_a, requerendo então um menor nível de energia para regeneração dos mesmos.

Amostra	^a Energia de ativação (kJ⋅mol ^{−1})			
	Método FWO	Método Vyazovkin		
Z-IPA	121	120		
AZ-IPA	110	98		
Z-ETG	151	142		
AZ-ETG	61	48		
Z-PYR	179	169		
AZ-PYR	79	66		
Z-DMF	142	133		
AZ-DMF	140	130		

Tabela 10 - Valores de energia de ativação do processo de termoxidação do coque obtidos pelos modelos FWO e Vyazovkin.

Fonte: Autor, 2021.

^aAs energias de ativação foram calculadas como média aritmética dos diversos valores de E_a obtidos em diferentes graus de conversão.

A Tabela 11 apresenta a distribuição dos produtos do craqueamento catalítico do n-heptano sobre as zeólitas ZSM-23. Todos os catalisadores apresentaram tendência semelhante nos produtos obtidos, demonstrando alta seletividade para olefinas leves (eteno e propeno), com razão propeno/eteno semelhante. O motivo provável disto deve-se à prevalência do craqueamento monomolecular em C2-C3, causado pela formação de íons carbeno, que são então decompostos para dar origem a alcanos, olefinas e íons carbenos menores, onde o ciclo catalítico continua a produzir mais olefinas (MURAZA, 2015b).

Produto	Z-IPA	AZ-IPA	Z-ETG	AZ-ETG	Z-PYR	AZ-PYR	Z-DMF	AZ-DMF
^a Seletividade (%)								
Metano	6,0	6,00	7,0	3,0	7,0	6,0	5,0	6,0
Etano	5,0	5,00	4,0	3,0	4,0	5,0	5,0	4,0
Eteno	27,0	28,0	33	18,0	21,0	27,0	25,0	28,0
Propeno	28,0	27,0	24	18,0	26,0	28,0	28,0	26,0
Isobutano	4,0	4,0	2,0	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0
Isobuteno	5,0	5,0	5,0	4,0	5,0	6,0	6,0	6,0
C7+	25,0	25,0	25	51,0	34,0	24,0	27,0	27,0

 Tabela 11 - Distribuição de produtos do craqueamento catalítico do n-heptano.

Fonte: Autor, 2021.

^aValores obtidos após 180 min de reação.

Geralmente, as propriedades ácidas e a estrutura de poros das zeólitas hierárquicas são os dois principais fatores em seu desempenho catalítico durante as reações. Para as zeólitas hierárquicas, os sítios ácidos distribuídos nos microporos ou mesoporos podem desempenhar papéis diferentes na reação (MELONI *et al.*, 2001).

Os sítios ácidos internos são os principais sítios ativos para a reação de craqueamento monomolecular, enquanto, os sítios ácidos externos mantêm a posição dominante para reações bimoleculares indesejáveis, como alquilação, transferência de hidrogênio e isomerização, devido à menor restrição espacial (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011; INAGAKI *et al.*, 2016). Produtos primários (como eteno e propeno) ao atingirem os sítios ácidos externos, podem sofrer outras reações que levam à formação do precursor de coque (benzeno, tolueno e xilenos) (JAVAID *et al.*, 2015) e os depósitos de coque, conforme proposto na Figura 26.



Figura 26 - Mecanismo proposto do craqueamento catalítico do n-heptano sobre as zeólitas ZSM-23 microporosas e hierárquicas.

Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2021.

Diante disto, apesar das estruturas de poros hierárquicos diminuírem a resistência à difusão, para uma maior obtenção de mais eteno e propeno na reação de craqueamento de n-heptano, em relação às estruturas microporosas, os sítios ácidos externos impedem a geração de mais olefinas leves. As reações bimoleculares ocorrem rapidamente na superfície externa do catalisador, contribuindo para a diminuição da seletividade a produtos como eteno e propeno. Assim, para o melhor aproveitamento da transferência de massa otimizada da estrutura das zeólitas hierárquicas, uma alternativa é a desativação seletiva dos sítios ácidos externos (ZHANG *et al.*, 2018).

5.7.2 Craqueamento catalítico do UHMWPE

As curvas das análises térmicas para o processo de degradação catalítica do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ são mostradas na Figura 27. As curvas TG e DTG indicam que a decomposição do UHMWPE, com e sem catalisador, ocorre em um único estágio de perda de massa. A adição dos catalisadores promoveu um efeito significativo na redução das temperaturas de degradação em comparação ao polímero puro.



Figura 27 - (a) Curvas TG e (b) DTG obtidas na degradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

Fonte: Autor, 2021.

Não houve diferenças significativas entre as amostras das séries IPA, ETG e DMF. No entanto, para as amostras da série PYR, o catalisador modificado induziu uma redução na temperatura de degradação em comparação ao seu material precursor. Esta diferença está associada ao intercrescimento das fases ZSM-5 e ZSM-23, onde a ZSM-5 possui uma estrutura tridimensional com tamanho de poro superior a ZSM-23. As regiões formadas pela fase ZSM-5 estão total ou parcialmente rodeadas pela fase ZSM-23 no material precursor, tornando a acessibilidade às moléculas do polímero mais restrita. O tratamento pós-síntese gera uma porosidade secundária (em conjunto com o incremento da acidez), dando maior acessibilidade às moléculas do polímero, causando uma diminuição na faixa de temperatura de craqueamento, conforme mostrado na Figura 27.

Marcilla, Beltrán e Navarro (2006) descrevem que durante o processo de degradação termocatalítica, o polímero derrete e se espalha entre os cristais das zeólitas, dispersando-se sobre a superfície externa e sítios ácidos. As macromoléculas poliméricas são quebradas na superfície externa do catalisador,

produzindo compostos de baixo peso molecular, que se difundem através do filme polimérico como produto ou reagem posteriormente nos poros. As reações continuam via carbocátion como um estado de transição, as quais são regidas pela natureza do carbocátion formado, pela natureza e força dos sítios ácidos. Na degradação térmica ocorre apenas um mecanismo de reação, enquanto os sítios ácidos presentes na superfície do catalisador fornecem diversos mecanismos de reação (ISHIHARA *et al.*, 2012). A Figura 28 representa o processo de degradação polimérica, com: (1) a degradação térmica do polímero com o mecanismo predominante via radicalar, e (2) a degradação catalítica que promove a quebra (via carbocátion) das longas cadeias poliméricas na superfície e/ou se difundem nos poros e reagem (DWIVEDI *et al.*, 2019).



Figura 28 - Representação esquemática da degradação de um polímero.

Fonte: Adaptado de SAKATA, UDDIN e MUTO, 1999.

A Tabela 12 sumariza os valores obtidos das curvas de TG/DTG da degradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. A mistura UHMWPE + SiO₂ se comporta de forma semelhante ao polímero puro, conforme indicado pelos valores semelhantes das temperaturas inicial e final da reação de decomposição do polímero, confirmando o caráter inerte da sílica no processo de degradação polimérica. Além disso, a degradação do UHMWPE na presença de sílica amorfa produziu uma pequena quantidade de coque (cerca de 0,6%), demonstrando atividade catalítica desprezível em comparação às zeólitas.

Pode-se notar que todos os catalisadores causaram efeitos de decomposição, reduzindo consideravelmente a temperatura inicial e final de degradação do polímero. Comparando as zeólitas entre si, observa-se que as zeólitas modificadas proporcionaram os menores valores de temperatura final em relação às suas precursoras. Esse fato pode ser explicado pela maior acessibilidade das macromoléculas poliméricas aos sítios ácidos desses materiais, bem como pela redução do caminho dos produtos formados.

A presença de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento promove a deposição de coque na superfície externa e na abertura dos poros, bloqueando a via difusional das moléculas ao interior dos microporos. A formação de coque na superfície dos catalisadores modificados é inibida em relação às estruturas precursoras, por serem constituídos por um sistema de poros bimodal (micromesoporo), que são eficazes na supressão de depósitos carbonáceos (LAKISS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2020).

Amostra	^a T _{inicial} (°C)	^a T _{Final} (°C)	^b Perda de massa (%)	^c Teor de coque (%)
UHMWPE	426	512	100	
UHMWPE+SiO ₂	427	506	99,2	0,60
Z-IPA	325	428	95,37	4,63
AZ-IPA	325	416	98,40	1,60
Z-ETG	349	449	95,77	4,23
AZ-ETG	349	436	98,28	1,72
Z-PYR	328	467	96,64	3,36
AZ-PYR	328	416	98,60	1,40
Z-DMF	335	430	97,25	2,75
AZ-DMF	335	419	98,10	1,90

Tabela 12 - Valores obtidos das curvas TG/DTG da degradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Fonte: Autor, 2021.

^aValores obtidos a partir da curva DTG.

^bValores obtidos na temperatura de 600 °C (normalizado pela perda de massa do UHMWPE).

^cCalculado a partir da Equação 12.

A Tabela 13 lista os valores da energia média de ativação para a degradação do UHMWPE puro e com a presença de catalisadores, obtidos pelos métodos de FWO e Vyazovkin. O polímero puro e a mistura com inerte (UHMWPE + SiO₂) apresentaram valores próximos de E_a, denotando o caráter inerte da sílica utilizada. A adição de zeólitas reduziu significativamente os valores de E_a em relação ao polímero puro, mostrando a forte influência da acidez do catalisador na reação de degradação. Os catalisadores modificados apresentaram menor nível de energia necessário para o processo de degradação em relação aos seus precursores. Os resultados mais expressivos foram obtidos pelas amostras da série PYR, possivelmente devido ao fato deste material apresentar, simultaneamente, as fases ZSM-23 unidimensional e ZSM-5 tridimensional, proporcionando diferentes tamanhos e formatos de poros, importantes parâmetros para o desempenho catalítico das zeólitas na degradação do polímero em termos de efeitos difusionais (PACHECO FILHO *et al.*, 2005), refletindo nos elevados valores de área e volume obtidos para esses materiais.

Amostra	^ª Energia de ativação (kJ⋅mol ^{−1})			
	Método FWO	Método Vyazovkin		
UHMWPE	211	201		
UHMWPE+SiO ₂	198	190		
Z-IPA+UHMWPE	159	154		
AZ-IPA+UHMWPE	117	108		
Z-ETG+UHMWPE	176	169		
AZ-ETG+UHMWPE	133	129		
Z-PYR+UHMWPE	133	127		
AZ-PYR+UHMWPE	74	71		
Z-DMF+UHMWPE	174	170		
AZ-DMF+UHMWPE	143	139		

Tabela 13 - Valores da energia de ativação do processo de termodegradação do UHMWPE obtidos pelos modelos FWO e Vyazovkin.

^aAs energias de ativação foram calculadas como média aritmética dos diversos valores de E_a obtidos em diferentes graus de conversão.

Fonte: Autor, 2021.

Os resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de FWO e Vyazovkin denotam que o menor nível energético requerido para o processo de degradação do polímero por parte das zeólitas modificadas, é promovido não somente pela influência do caráter ácido dos catalisadores, mas tão como a presença da micro-mesoporosidade nestes materiais, a qual promove uma difusão mais fácil dos reagentes/produtos aos sítios ativos internos em comparação aos precursores microporosos.

6 CONCLUSÕES

A utilização de todos os agentes direcionadores de estrutura proporcionou a obtenção da zeólita ZSM-23 com altas razões de SiO₂/Al₂O₃ ≥ 90 indicando, pelos rendimentos superiores a 87%, que todo alumínio foi inserido na rede estrutural das zeólitas. A amostra Z-IPA apresentou 100% de cristalinidade e menor perda de massa entre os catalisadores precursores, demonstrando que a IPA, dentre os SDA's estudados, foi a molécula orgânica que demonstrou uma interação mais intensa, e maior efetividade para obtenção da fase MTT pura e cristalina;

A morfologia dos materiais sintetizados com IPA, ETG e DMF apresentou características semelhantes como uma superposição de cristais aglomerados em forma de "agulha", gerando longas hastes intercaladas entre si, característicos da ZSM-23. Já a amostra Z-PYR é formada por uma mistura de cristais com morfologia em "agulhas" e cúbicas, indicando a coexistência das fases ZSM-23 e ZSM-5;

➢ O tratamento pós-síntese das amostras microporosas acarretou uma redução drástica das razões de SiO₂/Al₂O₃ ≤ 66, devido a extração de parte do silício da estrutura, refletindo-se, nos casos das amostras AZ-IPA e AZ-ETG, em um incremento da densidade dos sítios de acidez forte. O inverso foi observado para as amostras AZ-PYR e AZ-DMF, devido a um processo de desaluminação parcial dessas estruturas;

As propriedades texturais das zeólitas sintetizadas foram diretamente afetadas após os tratamentos alcalino e ácido, observando em geral uma redução nos valores de área microporosa, havendo um significativo incremento nos valores de área externa, volumes total e mesoporoso. Contudo, ocorrendo à manutenção dos valores de volume de microporos, confirmando a forte resistência das estruturas de poros unidimensionais a lixiviação por tratamento alcalino e ácido. A distribuição de tamanho de poros pelo método BJH das amostras tratadas, evidenciou uma expansão da faixa de distribuição em relação a suas precursoras, denotando uma faixa entre 10 a 50 nm, indicando a presença de um sistema bimodal de micro e mesoporos; Todos os catalisadores apresentaram elevadas conversões na reação de craqueamento do n-heptano e seletividade para olefinas leves (eteno e propeno). Verificou-se o desempenho superior das zeólitas tratadas em relação as suas precursoras, obtendo maiores conversões e estabilidade, indicando claramente o efeito positivo do sistema hierárquico de poros gerado após o tratamento póssíntese, em uma maior acessibilidade as moléculas do reagente e produtos, minimizando o efeito da desativação por coque dos sítios ácidos.

As zeólitas modificadas denotaram maior efetividade na redução da temperatura de degradação e menor nível de energia de ativação em relação aos materiais microporosos precursores para o processo de degradação do UHMWPE, devido à sinergia entre a acidez, maiores valores de área superficial e a estrutura micro-mesoporosa, a qual permite uma melhor difusão aos reagentes e produtos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da síntese e pós-tratamento da zeólita ZSM-23, obtida a partir de misturas binárias dos agentes direcionadores de estrutura;
- Estudo da síntese (isenta de agente direcionador de estrutura) da zeólita ZSM-23 utilizando cristais sementes e sais derivados de amianoácidos (como agentes promotores de mesoporosidade);
- Cristalização da zeólita ZSM-23 utilizando diferentes espécies de organosilano diretamente no gel de síntese, e através da utilização de parte da fonte de sílica silanizada, avaliando-se o efeito destes compostos na geração de mesoporos intracristalinos.

REFERÊNCIAS

ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H.; MCDONALD, A. G. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation product. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 109, p. 272-277, 2014.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 7982-7992, 2008.

AL-YASSIR, N.; AL-HAZMI, M.; SIDDIQUI, M. A. B.; JIN, Y.; AITANI, A.; AL-KHATTAF, S. Saudi Basic Industries Corporation. Modified zeolite catalyst and methods for producing and using same. **WO2014181293**, 13 Nov., 2014.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handboook Of Zeolites Science and Technology. 1^a ed. New York: Basel, 2003.

BAERLOCHER, CH.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 230.

BAI, R.; SONG, Y.; LI, Y.; YU, J. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. **Trends in Chem.**, v. 1, n° 6, p. 601-611, 2019.

BAJPAI, P. K. Synthesis of mordenite type zeólita. Zeolites, v. 6, n°1, p. 2-8, 1986.

BAKARE, I. A.; MURAZA, O.; TANIGUCHI, T.; TAGO, T.; NASSER, G.; YAMANI, Z. H.; MASUDA, T. Steam-assisted catalytic cracking of n-hexane over La-Modified MTT zeolite for selective propylene production. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 116, p. 272–280, 2015.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n° 1, p. 373–380, 1951.

BELOV, N. V. Crystal Chemistry of Large "Cation Silicates" 34-36, Consultants

Bureau, N.Y. Acaderny of Science Press, Moscow (1961), E. M. Flanigen, "Molecular Sieves" W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven, eds., ACS Advances in Chem. Series, 121, 119 (1973).

BENDIKSEN, M.; TANGSTAD, E.; MYRSTAD, T. A comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts. **Appl. Catal. A-Gen.**, v.129, p. 21–31, 1995.

BIANCHI, O.; MARTINS, J. N.; FIORIO, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; CANTO, L. B. Changes in activation energy and kinetic mechanism during EVA crosslinking. **Polym. Test.**, v. 30, p.616-624, 2010.

BIBBY, D. M.; DALE, M. P. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. **Nature**, v. 317, p.157–158, 1985.

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

BRADLEY, S. A.; BROACH, R. W.; MEZZA, T. M.; PRABHAKAR, S.; SINKLER, W.
Zeolite Characterization. In Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.
Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 85-171, 2010.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Quím. Nova**, v. 30, p. 178, 2007.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **X rays and crystal structure**. 1a ed. London: G. Bell, 1915. p. 219.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 1^a ed. New York: Jonh Wiley and Sons, 1973.

BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations. **Catalysts**, v. 8, n° 4, p. 163, 2018.

BURTON, A. W. A Priori Phase Prediction of Zeolites: Case Study of the Structure-Directing Effects in the Synthesis of MTT-Type Zeolites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, n° 24, p. 7627–7637, 2007.

BURTON, A. W.; ZONES, S. I. Organic molecules in zeolite synthesis: their preparation and structure-directing effects. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUETH, F.(eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3 ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 137-179 (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

BURTON, A.W. Powder Diffraction in Zeolite Science. In: Chester A.W., Derouane E.G. (eds) **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial**. 1a ed. Netherlands: Springer, 2009a. p. 1-64.

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. **Micropor. and Mesopor. Mat.**, v. 117, p. 75–90, 2009b.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc., v. 60, n° 2, p. 309–319, 1938.

CALDEIRA, V. P. S.; SANTOS, A. G. D.; OLIVEIRA, D. S.; LIMA, R. B.; SOUZA, L. D.; PERGHER, S. B. C. Polyethylene catalytic cracking by thermogravimetric analysis Effects of zeolitic properties and homogenization process. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 130, p.1939–1951, 2017.

CATLOW, C. R. A.; COOMBES, D. S.; LEWIS, D.; PEREIRA, J. C. G. Computer modeling of nucleation, growth, and templating in hydrothermal synthesis. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 3249–3265, 1998.

ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n° 1, p. 67–81, 2011.

CHAUMONNOT, A. COUPE, A.; SANCHEZ, C.; BOISSIERE, C. IFP Energies Nouvelles. Amorphous silicon-containing Materal with hierarchical Porosity. **US Patent 8,673,253**, 18 Mar., 2014a.

CHAUMONNOT, A.; COUPE, A.; SANCHEZ, C.; BOISSIERE; C. IFP Energies nouvelles. Crystallized material with hierarchical porosity containing silicon. **US Patent 8,685,366**, 1 Abr., 2014b.

CHENG, X.; GERARDIN, C.; FAJULA, F.; VAUGON, L.; MINOUX, D.; DATH, J-P.; Total Research & Technology Feluy e Centre National de la Recherche Scientifique. Mesoporous zeolitic material, method for making the same and use. **W02017005715**, 12 Jan., 2017.

CHEN, Y.; LI, C.; CHEN, X.; LIU, Y.; LIANG, C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 268, p. 216–224, 2018.

CHESTER, A. W.; GARWOOD, W. E. Exxon Mobil Oil Corp. **Catalytic process for manufacture of low pour lubricating oils**. US Pat. 4.414,097, 8 Nov.,1983.

COELHO, A.; COSTA, L.; MARQUES, M. M.; FONSECA, I.; LEMOS, M. A.; LEMOS, F. Using simultaneous DSC/TG to analyze the kinetics of polyethylene degradation catalytic cracking using HY and HZSM-5 zeolites. **Reac. Kinet. Mech. Cat.**, v. 99, p. 5–15, 2010.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 97, n° 6, p. 2373–2420, 1997.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **J. Catal.**, v.216, p. 298-312, 2003.

CORMA, A.; MARTINEZ, C.; DOSKOCIL, E. J.; YALURIS, G. BP Corporation North America Inc. Alkene oligomerization process. **US Patent 8,901,364**, 2 Dez., 2014.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**.3^a ed. New York: Prentice-Hall, 2001. p. 174.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 82, n° 1–2, p. 1-78, 2005.

DA LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1995.

DAMJANOVIĆ, L.; AUROUX, A. Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry. In: CHESTER, A.W.; DEROUANE, E. G. (eds) Zeolite Characterization and Catalysis. Springer, Dordrecht, 2009.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular-sieve synthesis. **Chem. Mater.**, v. 4, p. 756-768, 1992.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p. 813-821, 2002.

DEBECKER, D.; COLBEAU-JUSTIN, F.; SANCHEZ, C.; CHAUMONNOT, A. Universite Catholique de Louvain (UCL)Centre National de la Recherche Scientifique CNRS Universite Pierre et Marie Curie (Paris 6) IFP Energies Nouvelles. **Process** for metathesis of olefins using a catalyst based on a spherical material has porosity Hierarchical comprising metal oxide particles entrapped in a matrix comprising silicon oxide, FR Pat. 3007029, 13 Jun., 2013. DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C., RIBEIRO, F. R. **Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity**. Amsterdam: NATO ASI Series, Kluwer Academic, 1992. p. 352.

DEROUANE, E. G.; VÉDRINE, J. C.; PINTO, R. R.; BORGES, P. M.; COSTA, L.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F.; RIBEIRO, F. R. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. **Catal. Rev.**, v. 55, n° 4, p. 454-515, 2013.

DOLLIMORE, D.; SPOONER, P. A Single Point Method for Evaluating the Specific Surface Area of a Solid from Nitrogen Adsorption Isotherms. **J. Appl. Chem. Biotechnol.**, v. 24, p. 35-41, 1974.

DONAHOE, R. J.; LIOU, J. G. An experimental study on the process of zeolite formation. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 49, p. 2349 - 2360, 1985.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. J. Appl. Polym. Sci., v. 5, p. 285-292, 1961.

DWIVEDI, P.; MISHRA, P. K.; MONDAL, M. K.; SRIVASTAVA, N. Nonbiodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery. **Heliyon**, v. 5, n° 8, e02198, 2019.

DYER, A. Thermal analysis of zeolites. **Thermochim. Acta**, v. 110, p. 521-526, 1987.

ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 90, p. 86-94, 2005.

ERNST, S.; KUMAR, R.; WEITKAMP, J. Studies on the Kinetics of ZSM-23 Crystallization. **ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.**, v. 398, p. 560–573, 1989. ERTL, G.;KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F., WEITKAMP, J. (eds) **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2^a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, 2008. p. 161.

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

FALCONER, J. L.; SCHWARZ, J. A. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 25, n°2, p. 141-227, 1983.

FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A.Zeolites and their mechanism of synthesis. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HOLDERICH, W. (eds).
Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 3-21. (Stud. Surf. Sci. Catal., v. 84).

FENG, S.; XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. Acc. Chem. Res., v. 34, p. 234-247, 2001.

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

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa**. 2011. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 137, p. 11-35, 1991.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, p. 1-27.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers.

J. Res. Nati. Bur. Stand., v. 70, p. 487-523, 1966.

FORMOSO, M. L. L. Difratometria de Raios X. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984.

GAYUBO, A. G.; ARANDES, J. M.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Calculation of the kinetics of catalyst regeneration by burning coke following a temperature ramp. **Chem. Eng. J.**, v. 54, p. 35-40, 1994.

GEBOERS, J.; GOOSSENS, S.; PHILIPPAERTS, A.; SELS, B. Katholieke Universiteit Leuven. Method for the production of conjugated polyunsaturated fatty acids with heterogenous catalysts. **WO2012068645**, 31 Maio, 2012.

GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. **Zeolitas: características, propriedades y aplicaciones industriales**.2^a ed. Caracas: EdIT; 1990. p. 352.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMIG JR., A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media, 2012.

GÓMEZ-HORTIGÜELA, L. Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials. In: MINGOS, D.M.P. (ed.), Gewerbestrasse: Spinger, 2018, p. 5.

GORTE, R.J. Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. **Catal. Today**, v. 28, n° 4, p. 405-414, 1996.

GREGG, S. J., SING, K.S.W. **Adsorption, Surface area and Porosity**. 2a Ed. London: Academic Press, 1982.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size in modified microand mesoporous materials. pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 60, n. 1-3, p. 1-17, 2003. GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeólitas upon desilication in alkaline medium. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 69, p. 29–34, 2004.

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

GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. Appl. Catal. A-Gen., v. 212, p. 83–96, 2001.

HIDALGO, C. V.; ITOH, H.; HATTORI, T.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. **J. Catal.**, v. 85, p. 362-369, 1984.

HUYBRECHTS, W.; VANBUTSELE, G.; HOUTHOOFD, K. J.; BERTINCHAMPS, F.; NARASIMHAN, C. S. L.; GAIGNEAUX, E. M.; THYBAUT, J. W.; MARIN, G. B.; DENAYER, J. F. M.; BARON, G. V.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J.A. Skeletal isomerization of octadecane on bifunctional ZSM-23 zeolite catalyst. **Catal. Lett.**, v. 100, n° 3-4, p. 235–242, 2005.

IGI, H.; KATADA, N.; NIWA, M. **Proceeding of the 12th International Zeolite Conference**. In: TRACY, M. M. J.; MARCUS, B. K.; BISHER, M. E.; HIGGINS, J. B. (eds), (Materials Research Society (Warrendale, 1999) p. 2643.

INAGAKI, S.; SHINODA, S.; HAYASHI, S.; WAKIHARA, T.; YAMAZAKI, H.; KONDO, J. N.; KUBOTA, Y. Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, p. 2598-2604, 2016.

ISHIHARA, A.; INUI, K.; HASHIMOTO, T.; NASU, H. Preparation of hierarchical β and Y zeolite-containing mesoporous silica–aluminas and their properties for catalytic cracking of n-dodecane. **J. Catal.**, v. 295, p. 81-90, 2012.

JACOBS, A.; MARTENS, J. A. Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 33, p. 3-390, 1987.

JANSEN, J. C.Introduction to Zeolite Science and Practice. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds.), Amsterdam: Elsevier, 1989, p. 77.

JAVAID, R.; URATA, K.; FURUKAWA, S.; KOMATSU, T. Factors affecting coke formation on H-ZSM-5 in naphtha cracking. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 491, p. 100-105, 2015.

JIMÉNEZ-GARCÍA, 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.

JORGE, M.; AUERBACH, S. M.; MONSON, P. A. Modeling spontaneous formation of precursor nanoparticles in clear-solution zeolite synthesis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p.14388–14400, 2005.

KARGE, H. G. In: G. ÖHLMANN, H. PFEIFER, FRICKE, R. (eds), **Catalysis and adsorption by zeolites**. Stud. Surf. Sci. Catal., v. 65, Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 133.

KATADA, N.; IGI, H.; KIM, J.H.; NIWA, M. Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of Temperature-Programmed Desorption of ammonia based on adsorption equilibrium. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 5969–5977, 1997.

KATADA, N.; NIWA, M. Analysis of Acidic Properties of Zeolitic and Non-Zeolitic
Solid Acid Catalysts Using Temperature-Programmed Desorption of Ammonia. Catal.
Surv. Asia, v. 8, p. 161-170, 2004.

KIM, J.; CHOI, M.; RYOO, R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. **J. Catal.,** v. 269, p. 219-228, 2010.

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

KONNO, H.; OHNAKA, R.; NISHIMURA, J.; TAGO, T.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, p. 4265–4273, 2014.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese J. Catal.**, v. 37, p. 447-467, 2016.

KOVOKIS, V.; TAN, L.X.L.; CLOUGH, M.; PAN, S. S.;YILMAZ, B. **Zeolites in Fluid Catalytic Cracking (FCC). In: Zeolites in Sustainable Chemistry**.1^a ed. Berlin: Springer, 2016, p. 271-297.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J.C.; NICOLETTI, M. P. Exxon Mobil Oil Corp. **Process** for xylene isomerization using **ZSM-23 zeolite**. US Pat. 4.599,475, 7 Ago., 1986.

KUHL, G.Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H. Verified synthesis of zeolitic materials. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001, p. 19-20.

KUMAR, R.; RATNASAMY, P. Isomorphous substitution of iron in the framework of zeolite ZSM-23. J. Catal., v. 121, p. 89-98, 1990.

LAKISS, L.; NGOYEB, F.; CANAFF, C.; LAFORGE, S.; POUILLOUX, Y.; QIN, Z.; TARIGHI, M.; THOMAS, K.; VALTCHEV, V.; VICENTE, A.; PINARD, L.; GILSON, J-P.; FERNANDEZ, C. On the remarkable resistance to coke formation of nanometersized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbons transformation. J. Catal., v. 328, p. 165-172, 2015. LEE, K. H.; NOH, N.; SHIN, D. H.; SEO, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 78, p. 539-544, 2002.

LEE, H.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Zeolite Synthesis Using Degradable Structure-Directing Agents and Pore-Filling Agents. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n°6, p. 2187-2191, 2005.

LEE, H. J.; KIM, S. H.; KIM, J.H.; PARK, S.J.; CHO, S. J. Synthesis and characterization of zeolites MTT and MFI, with controlled morphologies using mixed structure directing agents. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 195, p. 205-215, 2014.

LENG, Y. Materials Characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods. 1 ed. John Wiley & Sons, 2008.

LI, J.; CORMA, A.; YU, J. Synthesis of new zeolite structures. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 7112-7127, 2015.

LI, D.; CHEN, Y.; HU, J.; DENG, B.; CHENG, X.; ZHANG, Y. Synthesis of Hierarchical Chabazite Zeolite via Interzeolite Transformation of Coke-containing Spent MFI. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 270, p. 118881, 2020.

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

LIN, Y.-H.; HWU, W.-H.; GER, M.-D.; YEH, T.-F.; DWYER, J. A combined kinetic and mechanistic modelling of the catalytic degradation of polymers. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 171, p. 143–151, 2001.

LIU, Y.; WANG, Z.; LING, Y.; LI, X.; LIU, Y.; WU, P. Synthesis of ZSM-23 Zeolite Using Isopropylamine as Template. **Chinese J. Catal.**, v. 30, n. 6, p. 525-530, 2009. LIU, Z.; OKABE, K.; ANAND, C.; YONEZAWA, Y.; ZHU, J.; YAMADA, H.; ENDO, A.; YANABA, Y.; YOSHIKAWA, T.; OHARA, K.; OKUBO, T.; WAKIHARA, T. Continuous flow synthesis of ZSM-5 zeolite on the order of seconds. **PNAS**, v. 50, n°113, p. 14267-14271, 2016.

LOK, B. M.; CANNAN, T. R.; MESSINA, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. **Zeolites**, v. 3, p. 282–291, 1983.

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

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH3-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 47, p. 293–301, 2001.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, v. 24, nº 6, p. 885-892, 2001.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 76, n° 1-2, p. 222-229, 2006.

MARLER, B.; DEROCHE, C.; GIES, H.; FYFE, C. A.; GRONDEY, H.; KOKOTAILO, G. T.; FENG, Y.; ERNST, S.; WEITKAMP, J.; COX, D. E. The structure of zeolite ZSM-23 (MTT) refined from synchrotron X-ray powder data. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 636-644, 1993.

MARTINEZ, J. G.; SENDEROV, E.; HINCHEY, R.; SPERONELLO, B. Rive Technology, INC. Mesoporous framework-modified zeolites. **WO2012138910**, 11 Out., 2012.

MATIAS, P.; SÁ COUTO, C.; GRAÇA, I.; LOPES, J. M.; CARVALHO, A. P.; RIBEIRO, F. R.; GUISNET, M. Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 399, p. 100–109, 2011.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. **Análise térmica – termogravimetria**. In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MELONI, D.; LAFORGE, S.;MARTIN, D.;GUISNET, M.;ROMBI, E.; SOLINAS, V.Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 215, n°1–2, p.55-66, 2001.

MESHRAM, N. R.; HEGDE, S. G.; KULKARNI, S. B. Active sites on ZSM—5 zeolites for toluene disproportionation. **Zeolites**, v. 6, p. 434, 1986.

MILLAR, D. M.; GARCES, J. M. The Dow Chemical Company. Process of modifying the porosity of aluminosilicates and silicas, and mesoporous compositions derived therefrom. **WO1997015528**, 1 Maio, 1997.

MINOUX, D.; DANILINA, N. Total Raffinage France. Process for preparing a mesoporized catalyst, catalyst thus obtained and use thereof in a catalytic process. **WO2013060705**, 2 Maio, 2013.

MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T. Effects of synthesis parameters on the characteristics of NaA type zeolite nanoparticles. **Proceedings of the World Congress on Recent Advances in Nanotechnology** (RAN'16), p. 1-8, 2016.

MITCHELL, N. L. M. S.; KUNZE, K.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. **Nat. Chem.**, v. 4, p. 825–831, 2012.

MOINI, A.; SCHMITT, K.D.; VALYOCSIK, E. W.; POLOMSKI, R.F. The role of diquaternary cations as directing agents in zeolite synthesis. **Zeolites**, v. 14, p. 504-511, 1994.
MOLINO, A.; ŁUKASZUK, K. A.; ROJO-GAMA, D.; LILLERUD, K. P.; OLSBYE, U.; BORDIGA, S.; SVELLE, S.; BEATO, P. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite ZSM-23 (MTT): exceptional effects of particle size on catalyst lifetime. **Chem. Commun.**, v. 53, p. 6816-6819, 2017.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Crystallization and porosity of ZSM-23. Micropor. Mesopor. Mat., v. 143, n. 2-3, p. 253-262, 2011.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quím. Nova**, v. 32, nº 2, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de matérias**. 1 ed. São Paulo: Artiber, 2009.

MURAZA, O.; BAKARE, I. A.; TAGO, T.; KONNO, H.; ADEDIGBA, A.; AL-AMER, A. M.; YAMANI, Z. H.; MASUDA, T. Controlled and rapid growth of MTT zeolite crystals with low-aspect-ratio in a microwave reactor. **Chem. Eng. J.**, v. 226, p. 367–376, 2013.

MURAZA, O.; BAKARE, I. A.; TAGO, T.; KONNO, H.; TANIGUCHI, T.; AL-AMER, A. M.; YAMANI, Z. H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite. **Fuel**, v. 135, 105-111, 2014.

MURAZA, O.; BAKARE, I.; AL AMER, A.; YAMANI, Z. King Fahd University of Petroleum and Minerals e King Abdulaziz City for Science and Technology. Controlled growth of MTT zeolite by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **US Patent 9,186,659**, 17 Nov., 2015a.

MURAZA, O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, p. 781–789, 2015b.

NALITHAM, R. V.; TARRER, A. R.; GUIN, J. A.; CURTIS, C. W. Kinetics of coke oxidation from solvent refined coal hydrotreating catalysts. **Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.**, v. 24, p. 160-167, 1985. NISHI, K.; THOMPSON, R. W. Synthesis of Classical Zeolites. In: SCHUTH, F.; SING, K.;WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. v. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 763-814.

NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlelying microscopic adsorption descrption. **Carbon**, v. 39, p. 1327-1336, 2001.

OLSON, D. H.; HAAG, W. O.; LAGO, R. M. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. **J. Catal.**, v. 61, n° 390, 1980.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 38, p. 1881-1886, 1965.

OZAWA, T. A New Method of Quantitative Differential Thermal Analysis. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 39, p. 2071-2085, 1966.

PACHECO FILHO, J. G. A.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAÚJO, A. S. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. **Catal. Today**, v. 107–108, p. 507–512, 2005.

PÁL-BORBÉLY, G. **Thermal analysis of zeolites**. In: KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. (Eds) Characterization II. Molecular Sieves, v. 5. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

PATUWAN, S.Z.; ARSHAD, S.E. Important Synthesis Parameters Affecting Crystallization of Zeolite T: A Review. **Materials**, v. 14, p. 2890, 2021.

PÉREZ-PARIENTE, J.; GÓMEZ-HORTIGÜELA, L. The role of templates in the synthesis of zeolites. In: ČEJKA J.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. (eds.) **Zeolites: from model materials to industrial catalysts**. Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 33–62.

PLANK, C. J.; ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Exxon Mobil Oil Corp. Crystalline zeolite ZSM-23 and synthesis thereof. **US Patent 4.076,842**, 28 Fev., 1978.

POLETTO, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced form plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Mater. Res.**, v. 13, p. 375–379, 2010.

PREDEL, M.; KAMINSKY, W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.70, p. 373-385, 2000.

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

PIRYUTKO, L. V.; PARFENOV, M. V.; LYSIKOV, A. I.; GERASIMOV, E. Y. Influence of Type of Organic Template on the Properties of Zeolites ZSM-23. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 92, p. 1664–1673, 2019.

QIAN, B.; JIANG, H.; SUN, Y.; LONG, Y. Affinity Study of Organics on Siliceous Ferrierite Type Zeolite. Langmuir, v. 17, p. 1119-1125, 2001.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 398, p. 1-17, 2011.

RAMLI, Z.; BAHRUJI, H. Synthesis of ZSM-5 type zeolite using crystalline silica of rice husk ash. **MJChem.**, v. 5, n° 1, p. 48-55, 2003.

RAYBAUD, P.; PATRIGEON, A.; TOULHOAT, H. The Origin of the C7-Hydroconversion Selectivities on Y, β, ZSM-22, ZSM-23, and EU-1 Zeolites. **J. Catal.**, v. 197, p. 98-112, 2001.

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

ROHRMAN Jr., A. C.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; WOOD, J. D.; VALYOCSIK, E.W.; RUBIN, M. K.; HIGGINS, J. B.; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of ZSM-23: A high silica zeolite. **Zeolites**, v. 5, n° 6, p. 352-354, 1985.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P. Zeolites. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. 39, p. 688-715, 2005.

ROLLMANN, L. D.; SCHLENKER, J. L.; LAWTON, S. L.; KENNEDY, C. L.; KENNEDY, G. J.; DOREN, D. J. On the Role of Small Amines in Zeolite Synthesis. J. Phys. Chem. B, v.103, p. 7175-7183, 1999.

RUTHEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1a ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 1984. p. 467-524.

SAEED, A. Q.; HAMADI, A. S.; SHERHAN, B. Y. Zn/HY-Zeolite as a Catalyst for Upgrading Iraqi Heavy Crude Oil Using Aquathermolysis Method. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 579, p. 2-18, 2019.

SAKATA, Y.; UDDIN, A.; MUTO, A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 51, p. 135-155, 1999.

SANCHEZ-CASTILLO, M. A.; AGARWAL, N.; MILLER, C.; CORTRIGHT, R. D.; MADON, R. J.; DUMESIC, J. A. Reaction kinetics study and analysis of reaction schemes for isobutane conversion over USY zeolite. **J. Catal.**, v. 205, p. 67-85, 2002.

SAND, M. L.; COBLENZ, W. S.; SAND, L. B. **Molecular Sieve Zeolites I.** Advances in Chern. Series, Am. Chem. Soc., Washington (1971), p. 127.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachirchten von der Gesellschaft der Wissenchaften zu Gottingen, **Math. Klasse**, v. 3, p. 98-100, 1918.

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

SEDRAN, U. A. Laboratory testing of FCC catalysts and hydrogen transfer properties evaluation. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 26, n° 3, p. 405-431, 1994.

SELS, B.; NUTTENS, N.; VERBOEKEND, D. Katholieke Universiteit Leuven. Controlled alkaline treatments on molecular sieves. **WO2017148852**, 8 Set., 2017.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M.; PERAL, A. Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies. **J. Catal.**, v. 276, n° 1, p. 152-160, 2010.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1924-1941, 2012.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A. S. Coke removal of the hzsm-12 zeolite with different silica/alumina ratio kinetic study. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 75, p. 699–704, 2004.

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

SILVA, B. J. B.; DE SOUSA, L. V.; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR JÚNIOR, N. R.; ALENCAR, S. L.; MACIEL, P. A. M.; SANTOS, J. R.; SARMENTO, L. R. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; SILVA, A. O. S. Preparation of ZSM-22 zeolite with hierarchical pore structure. **Mater. Lett.**, v. 218, p. 119-122, 2018. SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V.; SARMENTO, L. R. A.; CARVALHO, R. P.; QUINTELA, P. H. L.; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R.; SILVA, A. O. S. Effect of desilication on the textural properties, acidity and catalytic activity of zeolite ZSM-23 synthesized with different structure-directing agents. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 290, p. 109647, 2019.

SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V.; SARMENTO, L. R. A.; ALENCAR, S. L.; QUINTELA, P. H. L.; SILVA, A. O. S. Kinetic study of thermocatalytic degradation of UHMWPE over microporous and hierarchical ZSM-23 zeolite. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 267, p. 118699, 2020a.

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

SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V.; SARMENTO, L. R. A.; MELO, A. C. S.; SILVA, D. S.; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. O. S. Effect of coke deposition over microporous and hierarchical ZSM-23 zeolite. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 144, n°1, p. 1-10, 2021.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. **Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.**, v. 187-188, p. 3-9, 2001.

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

SOMMER, L.; MORES, D.; SVELLE, S.; STÖCKER, M.; WECKHUYSEN, B. M.; OLSBYE, U. Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 132, p. 384-394, 2010.

SOUSA, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; TEIXEIRA, C. M.; ARCANJO, A. P.; FRETY, R.; PACHECO, J. G. A. Fast synthesis of ZSM-22 zeolite by the seedassisted method of crystallization with methanol. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 254, p. 192-200, 2017.

SUGIMOTO, M.; TAKATSU, K.; KUWATA, N.; KONISHI, T. Crystallization of High-Silica Zeolite in the Mixture of Water and Organic Solvent. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 28, p. 193-200, 1986.

SUZUKI, K.; KIYOZUMI, Y.; SHIN, S.; FUJISAWA, K.; WATANABE, H.; SATIO, K.; NOGUCHI, K. Zeolite synthesis in the system pyrrolidine-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Zeolites**, v.6, p. 290-298, 1986.

SUZUKI, T.; OKUHARA, T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 43, p. 83-89, 2001.

SUZUKI, Y.; WAKIHARA, T.; ITABASHI, K.; OGURA, M.; OKUBO, T. Cooperative effect of Sodium and Potassium Cations on Synthesis of Ferrierite. **Top. Catal.**, v. 52, p. 67-74, 2009.

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

TARACH, K. A.; GÓRA-MAREK, K.; MARTINEZ-TRIGUERO, J.; MELIÁN-CABRERA, I. Acidity and accessibility studies of desilicated ZSM-5 zeolites in terms of their effectiveness as catalysts in acid catalyzed cracking processes. **Catal. Sci. Technol.**, v. 7, p. 858-873, 2017.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**, v.24, n°6, 2001.

TEKETEL, S.; SKISTAD, W.; BENARD, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; BEATO, P.; SVELLE, S. Shape Selectivity in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons: The Catalytic Performance of One-Dimensional 10-Ring Zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 26-37, 2011. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 9-10, 2015.

TIITTA, M.; HARLIN, E.; MAKKONEN, J.; KUMAR, N.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T. Neste Oyj. **Zeolite catalyst for skeletal isomerisation of olefins**, US Pat. 2006/0275207, 7 Dez., 2006.

TIPTIPAKORN, S. DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMDUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and siliconcontaining polyimide blends. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 92, p. 1265–1278, 2007.

TOPSOE, N.-Y.;PEDERSEN, K.; DEROUANE, E. G. Infrared and temperatureprogrammed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. **J. Catal.**, v. 70, p. 41-52, 1984.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4 ed. Amsterdam, Elsevier, 2011.

TSAI, T. C.; LIU, S. B.; WANG, I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 181, p. 355–398, 1999.

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

VALYOCSIK, E. W. Exxon Mobil Oil Corp. **Synthesis of ZSM-23 zeolite**, US Patent 4.490,342, 25 dez., 1984.

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.-P.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: Peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3408–3416, 2011a.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication Mechanism Revisited: Highly Mesoporous All-Silica Zeolites Enabled Through Pore-Directing Agents. **Chem. Eur. J.**, v. 17, p. 1137–1147, 2011b.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, v. 36, p. 42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. confidence Intervals for the Activation Energy Estimated by Few Experiments. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, p. 175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 53-68, 1999.

VYAZOVKIN, S. On the Phenomenon of Variable Activation Energy for the Condensed Phase Reaction. **New J. Chem.**, v. 24, p. 913-917, 2000.

VYAZOVKIN, S. Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 74, n° 12, p. 2749-2762, 2002.

WANG, B.; GAO, Q.; GAO, J.; JI, D.; WANG, X.; SUO, J. Synthesis, characterization and catalytic C4 alkene cracking properties of zeolite ZSM-23. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 274, p. 167-172, 2004.

WANG, K.; WANG, X.; LI, G. Quantitatively study acid strength distribution on nanoscale ZSM-5. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 94, p. 325–329, 2006.

WANG, B. C.; TIAN, Z. J.; LI, P.; WANG, L.; XU, Y. P.; QU, W.; HE, Y. L.; MA, H. J.; XU, Z. S.; LIN, L.W. A novel approach to synthesize ZSM-23 zeolite involving N,N-dimethylformamide. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 134, p. 203-209, 2010.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle**. Noreros, Technology Micrometics Instruments Corp., 1997.

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

WOOLERY, G. L.; KUEHL, G. H.; TIMKEN, H. C.; CHESTER, A. W.; VARTULI, J. C. On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. **Zeolites**, v. 19, p. 288, 1997.

XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J.; YAN, W. (Eds.), From Zeolites to Porous MOF
Materials–The 40th Anniversary of International Zeolite Conference,
Proceedings of the 15th International Zeolite Conference held in Beijing, China
12–17 August 2007, Stud. Surf. Sci. Catal. 170B (2007).

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

YANG, K. L.; WANG, B. CHEN, L.; WANG, X. L. Synthesis and characterization of Pd–ZSM-23 with Na and H form for catalytic hydrodehalogenation of bromobenzene. **Catal. Commun.**, v. 9, p. 431-436, 2008.

YE, L.; ZHENDONG, W.; YUN, L.; XIANBO, L.; YUEMING, L.; PENG, W, Synthesis of ZSM-23 Zeolite Using Isopropylamine as Template. **Chinese J. Catal.**, v. 30, n. 6, p. 525-530, 2009.

YU, J. Synthesis of zeolites. **Introduction to Zeolite science and practice**. 3^a ed. Amsterdam: Elsevier, v. 168, p. 39–103, 2007.

ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v.189, p.11-21, 2014.

ZHANG, X.; TANG, D.; ZHANG, M.; YANG, R.. Synthesis of NaX zeolite: influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. **Powder Technol.**, v. 235, p. 322–328, 2013.

ZHANG, X.; CHENG, D-G.; CHEN, F.; ZHAN, X. The Role of External Acidity of Hierarchical ZSM-5 Zeolites in n-Heptane Catalytic Cracking. **ChemCatChem**,v.10, n°12, p. 2655-2663, 2018.

ZHU, X.; LIU, S.; SONG, Y.; XU, L. Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al2 ratios. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 288, p. 134–142, 2005.

ZHU, N.; LIU, Y.; WANG, Y.; CHEN, F.; ZHAN, X. Kinetic Models for the Coke Combustion on Deactivated ZSM-5/MOR Derived from n-Heptane Cracking. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 89–93, 2010.

APÊNDICE – Análises complementares

A Figura A1 apresenta as curvas de TG/DTG dos catalisadores coqueados após a reação de craqueamento de n-heptano, sob a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Figura A1 – Curvas TG/DTG dos catalisadores coqueados após a reação de craqueamento de n-heptano, sob a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: Autor, 2021.

A Tabela A1 sumariza os valores dos percentuais de perda de massa, referentes ao processo de termoxidação do coque depositado sobre as estruturas dos catalisadores microporosos e hierárquicos, sob a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

	Teor de coque (%)		
Amostra _			
	Coque leve	Coque pesado	
	(400 – 550 °C)	(550 – 800 °C)	
Z-IPA	0,54	2,48	
AZ-IPA	0,42	1,84	
Z-ETG	3,43	0,85	
AZ-ETG	1,38	0,69	
Z-PYR	0,16	2,86	
AZ-PYR	0,43	1,45	
Z-DMF	0,81	1,9	
AZ-DMF	0,12	1,68	

Tabela A1 - Teor de coque obtidos a partir das análises térmicas dos catalisadores coqueados após a reação de craqueamento de n-heptano.

Fonte: Autor, 2021.

A Figura A2 denota os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores virgens e coqueados após a reação de craqueamento de n-heptano.

Figura A2 – Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores virgens coqueados após a reação de craqueamento de n-heptano.



Fonte: Autor, 2021.

A Tabela A2 descreve os valores obtidos a partir das análises de TPD-NH₃ dos catalisadores virgens e coqueados após a reação de craqueamento do n-heptano.

	Densidade de sítios ácidos (µmol g⁻¹)		
Amostra _			
	^a Fraca	^b Forte	Total
Z-IPA	237	134	371
Z-IPA-Coqueada	66	79	145
AZ-IPA	202	207	409
AZ-IPA- Coqueada	41	105	145
Z-ETG	370	223	593
Z-ETG- Coqueada	88	82	170
AZ-ETG	234	151	385
AZ-ETG- Coqueada	140	120	260
Z-PYR	281	94	375
Z-PYR- Coqueada	119	56	175
AZ-PYR	245	226	471
AZ-PYR- Coqueada	93	88	182
Z-DMF	281	148	429
Z-DMF- Coqueada	115	90	205
AZ-DMF	165	145	311
AZ-DMF- Coqueada	73	135	208

Tabela A2 – Resultados obtidos a partir das análises de TPD-NH₃.

Fonte: Autor, 2021.

^aDensidade dos sítios de acidez fraca (100 a 350 °C).

^bDensidade dos sítios de acidez forte (350 a 650 °C).