



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



RAUL CÉSAR DA SILVA NASCIMENTO

**GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA NA ZEÓLITA FERRIERITA
SINTETIZADA POR CONVERSÃO DO GEL SECO COM ADIÇÃO DE POLÍMERO
CATIÔNICO SEGUIDO DE TRATAMENTO ALCALINO**

Maceió - AL
2022

RAUL CÉSAR DA SILVA NASCIMENTO

**GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA NA ZEÓLITA FERRIERITA
SINTETIZADA POR CONVERSÃO DO GEL SECO COM ADIÇÃO DE POLÍMERO
CATIÔNICO SEGUIDO DE TRATAMENTO ALCALINO**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Maceió - AL
2022

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

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

N244g Nascimento, Raul César da Silva.
Geração de porosidade secundária na zeólita ferrierita sintetizada por conversão do gel seco com adição de polímero catiônico seguido de tratamento alcalino / Raul César da Silva Nascimento. – 2022.
92 f. : il.

Orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 75-92.

1. Zeólitas. 2. Síntese conversão de gel seco. 3. Mesoporosidade. 4. Poliquatérnio-16. 5. Dessilicação. I. Título.


CDU: 549.67

Raul César da Silva Nascimento

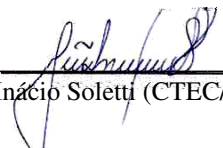
**GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA NA ZEÓLITA FERRIERITA
SINTETIZADA POR CONVERSÃO DO GEL SECO COM ADIÇÃO DE
POLÍMERO CATIONICO SEGUIDO DE TRATAMENTO ALCALINO**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Materiais da Universidade Federal de Alagoas e
aprovada em 28 de janeiro de 2022.

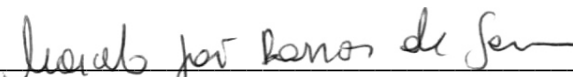
BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMateriais/UFAL)


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


Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL)


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

“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade.”

Raul Seixas

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial a minha mãe, pai e irmão que estiveram ao meu lado nesse e em todos os momentos.

A minha noiva Camila, pelo seu imensurável apoio, paciência e amor demonstrados ao longo dessa jornada.

Aos colegas de laboratório Bruno, Julyane, Thais, Diogo e Angelo, pela prestação e auxílio dados durante a realização da pesquisa; e pela amizade que tornou o trabalho muito mais agradável.

Ao Prof. Osimar, por sua orientação, incentivo e amizade ao longo do desenvolvimento dessa tese.

A Ana Rúbia do Grupo de Óptica e Nanoscopia – UFAL, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Rayssa do Grupo de Catálise e Reatividade Química – UFAL, pelas análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A ferrierita é uma zeólita de poros médios com grande aplicação industrial, utilizada em diversas reações devido a seu excelente caráter ácido, principalmente na isomerização do n-buteno em isobuteno, insumo de grande interesse para as indústrias petroquímicas e de polímeros. Apesar disso, muitas vezes o tamanho dos poros desse material pode acarretar uma limitação difusional, dificultando o acesso de moléculas volumosas ao interior de sua estrutura. Ao longo dos anos, diversos métodos vêm sendo desenvolvidos para a geração de mesoporos em estruturas zeolíticas. Diante disso, o presente trabalho estudou a criação de mesoporosidade na zeólita ferrierita através da síntese direta com adição do LUVIQUAT, um polímero catiônico com alto peso molecular, como agente promotor de mesoporosidade. A síntese da ferrierita foi realizada através do método de conversão de gel seco por transporte em fase vapor utilizando etilenodiamina como agente direcionador de estrutura. Tendo em vista uma otimização no ganho de porosidade, foi utilizada a dessilicação como tratamento pós-síntese. As amostras foram caracterizadas por espectrometria de raios X por energia dispersiva, difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, análises térmicas, adsorção-dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que o polímero interagiu bem com a fase microporosa da ferrierita, não impedindo a sua formação. As amostras sintetizadas com 20, 40 e 60% de LUVIQUAT mostraram a obtenção da ferrierita com boa cristalinidade para um tempo de cristalização de 24 horas. As zeólitas obtidas denotaram razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 18 e 20, mostrando similaridade do caráter ácido dos materiais. Após a dessilicação houve um decaimento da cristalinidade e dos valores das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, devido a extração de silício estrutural. As análises termogravimétricas mostraram que os eventos de perda de massa referentes à termoxidação dos compostos orgânicos do polímero coincidiram com os das amostras sintetizadas na sua presença, e que sua quantidade efetivamente incorporada nos materiais após a cristalização variou de 3,9 a 5,1% da massa da amostra. Para os materiais sintetizados com o LUVIQUAT, houve pouca variação no volume de microporos e aumento no volume de mesoporos, onde a amostra com 40% de polímero dobrou o volume de mesoporos da amostra padrão, se mostrando ideal dentre as demais, formando uma zeólita cristalina com propriedades físicas superiores às da amostra sem a presença do polímero e com geração de maior volume de mesoporos. O tratamento alcalino de dessilicação para as amostras padrão e com 20% de polímero preservou o volume de microporos, e para as com 40 e 60%, diminuiu esse volume. Em contrapartida aumentou consideravelmente o volume de mesoporos com as amostras contendo 40 e 60% de LUVIQUAT chegando a aumentos de 332,4 e 373%, respectivamente, em relação a amostra padrão; mostrando que esse pós tratamento é capaz de aumentar a formação de mesoporos para os materiais sintetizados com polímeros de 3 a 6 vezes mais com relação ao material padrão.

Palavras-chave: Zeólita Ferrierita; Síntese conversão de gel seco; Agente gerador de mesoporos; Poliquatérnio-16; Dessilicação.

ABSTRACT

Ferrierite is a medium-pore zeolite that has wide industrial application used in several reactions due to its excellent acid character, mainly in the isomerization of n-butene into isobutene, an input of great interest to the petrochemical and polymer industries. Despite this, the pore size of this material can often lead to a diffusional limitation, making it difficult for bulky molecules to access the interior of its structure. Over the years, several methods have been developed for mesopores generation in zeolitic structures. Therefore, the present work studied the creation of mesoporosity in zeolite ferrierite through direct synthesis with LUVIQUAT addition, a high molecular weight cationic polymer, as mesoporosity generator agent. Ferrierite synthesis was carried out by the vapor-phase transport dry gel conversion method using ethylenediamine as structure-directing agent. In order to improve the porosity gain, desilication was used as post-synthesis treatment. Samples were characterized by energy dispersive X-ray spectrometry, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analysis, nitrogen adsorption-desorption and scanning electron microscopy. Results obtained showed that polymer interacted well with microporous phase of ferrierite, not preventing its formation. Samples synthesized with 20, 40 and 60% LUVIQUAT showed that ferrierite had good crystallinity for 24 hours crystallization time. Zeolites presented a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio between 18 and 20, showing similarity in materials acidity. After desilication, there was a decrease in crystallinity and values of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, due to structural silicon extraction. Thermogravimetric analyzes showed that mass loss events related to polymer organic compounds thermoxidation coincided with samples synthesized containing polymer and that the amount effectively incorporated into the materials after crystallization ranged from 3.9 to 5.1% of sample's mass. Materials synthesized with LUVIQUAT had little variation in micropores volume and increase in mesopores volume, in which sample with 40% polymer doubled mesopores volume compared to standard sample, proving to be ideal sample among the others, forming a crystalline zeolite with physical properties superior to the properties of sample without polymer and generating higher mesopores volume. Desilication for standard sample and 20% polymer sample preserved micropores volume, and for those with 40 and 60% polymer this volume decreased. On the other hand, mesopores volume considerably increased with samples containing 40 and 60% of LUVIQUAT, reaching increases of 332.4 and 373%, respectively, compared to standard sample, showing that this post-treatment is able to increase mesopores formation for materials synthesized with polymers 3 to 6 times more than the standard material.

Keywords: Ferrierite zeolite; Dry gel conversion synthesis; Mesopores generating agent; Polyquaternium-16; Desilication.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de compensação de cátions	18
Figura 2 – Tipos de unidades de construção secundárias.....	18
Figura 3 – Estruturas das zeólitas A e sodalita, originadas a partir da unidade sodalita.....	19
Figura 4 – Reações envolvidas na formação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas.....	22
Figura 5 – Tipos de seletividade: a) seletividade de reagente, (b) seletividade do estado de transição e (c) seletividade de produto	23
Figura 6 – Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas	25
Figura 7 – Métodos DGC: (a) VPT e (b) SAC.....	26
Figura 8 – Estrutura da ferrierita nas direções [001] e [010]. As aberturas dos anéis de 10 e 8 membros estão em destaque.....	32
Figura 9 – Comparação mostrando a difusão de moléculas em zeólitas convencionais e hierárquicas.....	35
Figura 10 – Visão geral da quantidade de publicações sobre técnicas de síntese de zeólitas hierárquicas de diferentes topologias	36
Figura 11 – Estrutura da unidade do copolímero poliquatérnio-16	38
Figura 12 – Ilustração esquemática da zeólita ferrierita mesoporosa usando o polímero catiônico LUVIQUAT	38
Figura 13 – Representação esquemática da influência do teor de Al no processo de dessilicação de zeólitas MFI em solução de NaOH	42
Figura 14 – Representação esquemática do procedimento de recristalização levando a diferentes tipos de materiais.....	44
Figura 15 – Esquema do procedimento de preparo do gel seco para síntese da zeólita ferrierita..	46
Figura 16 – Esquema do aparato utilizado para a síntese DGC pelo método VPT.....	47
Figura 17 – Ilustração da influência da quantidade de LUVIQUAT na criação de mesoporos secundários	48

Figura 18 – Metodologias utilizadas para a obtenção da zeólita ferrierita hierárquica.....	50
Figura 19 – Difratoogramas das amostras FERLUV20% e da FER comercial.	56
Figura 20 – Difratoogramas das amostras FER sintetizadas, tratadas e da FER comercial.....	57
Figura 21 – Espectros de absorção de IR das amostras FER	58
Figura 22 – Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT.	60
Figura 23 – Curva TG/DTG do polímero LUVIQUAT.....	61
Figura 24 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de ferrierita.....	64
Figura 25 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras de ferrierita.....	65
Figura 26 – Variações percentuais nos volumes de microporos e mesoporos: (a) material sintetizado com polímeros original e (b) após o tratamento alcalino de dessilicação.....	67
Figura 27 – Micrografias das zeólitas sintetizadas e dessilicadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (a) FER-BRA, (b) FERLUV20%, (c) FER-BRA-DES e (d) FERLUV20%-DES.....	69
Figura 28 – Micrografias das zeólitas sintetizadas e dessilicadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (a) FERLUV40%, (b) FERLUV60%, (c) FERLUV40%-DES e (d) FERLUV60%-DES...	70
Figura 29 – Micrografia da zeólita FERLUV40% com ampliação de 5.000 vezes	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanhos típicos e números de átomos T de zeólitas	20
Tabela 2 – Zeólitas sintetizadas com direcionadores orgânicos.....	29
Tabela 3 – Código e descrição das amostras.....	50
Tabela 4 – Resultados obtidos a partir das sínteses e pós tratamento.....	54
Tabela 5 – Resultados de cristalinidade relativa e áreas dos picos baseados nas análises de DRX..	57
Tabela 6 – Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das amostras de ferrierita.....	59
Tabela 7 – Perdas de massa associadas as amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT obtidas a partir das curvas TG/DTG.....	62
Tabela 8 – Perdas de massa associadas a remoção dos orgânicos etilenodiamina e LUVIQUAT obtidas a partir das curvas TG/DTG	63
Tabela 9 – Propriedades texturais das amostras de ferrierita encontradas por adsorção-dessorção de nitrogênio.....	66
Tabela 10 – Dados de variações percentuais do volume de microporos e de mesoporos das amostras de ferrierita sintetizadas com polímero e após o tratamento alcalino	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner e Halenda</i>
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium Bromide</i>
DGC	<i>Dry Gel Conversion</i>
DRX	Difratomeria de raios X
EDA	Etilenodiamina
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FER	Topologia da zeólita Ferrierita e ZSM-35
INCI	<i>International Nomenclature of Cosmetic Ingredient</i>
IZA	<i>Internacional Zeolite Association</i>
MCM-41	<i>Mobil Composite Material number 41</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	<i>Mobil five</i> – topologia da zeólita ZSM-5
MOR	Topologia da zeólita mordenita
MTBE	<i>Methyl tert - butyl ether</i>
MTT	<i>Mobil thirty three</i> – topologia da zeólita ZSM-23
NH ₄ FER	Amostra ferrierita comercial na forma amoniacal
QVI	<i>Quaternized N-vinylimidazole</i>
SAC	<i>Steam Assisted Conversion</i>
SAR	<i>Sílica-alumina ratio</i>
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous number 15</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SDA	<i>Structure directing-agents</i>
TG/DTG	Termogravimetria/Termogravimetria derivada
THF	Tetrahidrofurano
TMAH	Tetrametilamônio
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
TS-1	<i>Titanium silicalite-1</i>
VP	<i>Vinylpyrrolidone</i>
VPT	<i>Vapour phase transport</i>
ZSM-22	<i>Zeolite Socony Mobil number 22</i>
ZSM-23	<i>Zeolite Socony Mobil number 23</i>
ZSM-35	<i>Zeolite Socony Mobil number 35</i>
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil number 5</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	ZEÓLITAS	16
3.1.1	Histórico	16
3.1.2	Estrutura	17
3.1.3	Propriedades	21
3.1.3.1	Estabilidade térmica	21
3.1.3.2	Troca iônica	21
3.1.3.3	Acidez	21
3.1.3.4	Seletividade de forma	22
3.2	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	23
3.2.1	Método hidrotérmico	23
3.2.2	Método gel seco	25
3.3	FATORES QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS	27
3.3.1	Composição da mistura reacional	27
3.3.1.1	Razão sílica-alumina $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	27
3.3.1.2	Alcalinidade	27
3.3.1.3	Teor de água	28
3.3.1.4	Cátions inorgânicos	28
3.3.1.5	Direcionadores orgânicos	29
3.3.2	Reagentes	29
3.3.3	Temperatura e tempo de cristalização	30
3.3.4	Cristais sementes	31
3.4	FERRIERITA	31
3.4.1	Estrutura	31
3.4.2	Aplicações	32
3.4.3	Síntese	33
3.5	AGENTES PROMOTORES DE MESOPOROSIDADE	34

3.5.1	Métodos diretos	36
3.5.1.1	Direcionadores flexíveis (<i>soft template</i>)	37
3.5.1.2	Direcionadores rígidos (<i>hard template</i>)	40
3.5.2	Métodos pós-síntese	40
3.5.2.1	Desaluminação	40
3.5.2.2	Dessilicação.....	41
3.5.2.3	Dissolução-recristalização.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	REAGENTES UTILIZADOS	45
4.2	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	45
4.3	CALCINAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.4	OBTENÇÃO DO MATERIAL NA SUA FORMA ÁCIDA (TROCA IÔNICA).....	49
4.5	TRATAMENTO ALCALINO (PÓS-SÍNTESE).....	49
4.6	NOMENCLATURA DA AMOSTRAS.....	50
4.7	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	51
4.7.1	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)	51
4.7.2	Difratometria de raios X (DRX)	51
4.7.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	52
4.7.4	Análises térmicas (TG/DTG)	52
4.7.5	Adsorção-dessorção de nitrogênio	52
4.7.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	SÍNTESE E TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE	54
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	55
5.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	57
5.4	ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG).....	59
5.5	ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	63
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	68
6	CONCLUSÕES	72
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos conhecidos por suas propriedades catalíticas (atividade e seletividade) e capacidade de adsorção de diversos tipos de moléculas, destacando-se os hidrocarbonetos, muito presentes na indústria do petróleo. Estes materiais zeolíticos possuem, também, alta área superficial, estabilidade térmica, hidrotérmica e estabilidade química, possibilitando a sua aplicação em diferentes processos, desde a indústria petroquímica até remediações na área ambiental (VERMEIREN e GILSON, 2009; PANAGIOTIS, 2011; CUNDY e COX, 2005; CUNDY, 2005).

Dentre esta classe de materiais se encontra a zeólita ferrierita (FER), a qual apresenta poros de diâmetro médio, sendo produzida em escala comercial devido ao seu marcante desempenho catalítico, e sendo utilizada principalmente em reações ácidas e redox, tais como: isomerização de n-alquenos para iso-alquenos, craqueamento de n-parafinas e desparafinização de óleos lubrificantes (ANDERSON *et al.*, 2002). A ferrierita é empregada industrialmente devido à sua excelente estabilidade em tratamentos (hidro) térmicos e químicos. Contudo, a dimensão reduzida do seu sistema de poros em relação ao diâmetro cinético de algumas moléculas utilizadas como reagentes pode ser um fator restritivo para se explorar plenamente o seu potencial em algumas das reações já mencionadas, bem como ampliar sua aplicação a novos processos (BONILLA *et al.*, 2009). Desde as primeiras sínteses da zeólita FER nos anos de 1960 até os dias atuais, diversos estudos foram realizados em relação a síntese e modificação desses materiais, considerando a importante aplicação industrial desta zeólita no processo de isomerização de n-butenos.

A síntese hidrotérmica pelo método convencional é geralmente adotada para a preparação de materiais zeolíticos em sistemas sol-gel aquosos consistindo de hidróxido de sódio e uma fonte de silício e/ou alumínio na faixa de temperatura entre 90-250 °C. Pioneiramente, Xu e colaboradores (1990) descreveram a síntese da zeólita ZSM-5 pela exposição de um gel seco de aluminossilicato amorfo a uma fase vapor de etilenodiamina (EDA), trietilamina (Et₃N) e água a temperaturas e pressões elevadas. Desde então, este método, definido como transporte em fase vapor (do inglês VPT – *vapour phase transport*), tem sido amplamente aplicado à preparação de uma série de zeólitas e membranas (CHENG *et al.*, 2006). Comparada com a síntese hidrotérmica, a técnica VPT apresenta vantagens como o uso mínimo de direcionadores orgânicos, procedimento conveniente para separar os produtos da solução remanescente, fácil produção de zeólitas na forma de membranas em vários

substratos (ZHANG e GAVALAS, 1999) e a capacidade do gel seco bruto de reter sua forma original (WANG *et al.*, 2002).

A introdução de mesoporos em estruturas zeolíticas, originalmente microporosas, é uma abordagem com o intuito de gerar materiais com menores restrições difusionais, que são capazes de permitir o acesso de moléculas volumosas (diâmetro cinético superior a 10 Å) ao interior da estrutura da zeólita, mantendo as características ácidas do material precursor. Estas zeólitas micro-mesoporosas são denominadas de estruturas hierárquicas, um termo que designa um material zeolítico com pelo menos um nível adicional de porosidade, além do sistema microporoso intrínseco da zeólita (RAC *et al.*, 2013).

O desenvolvimento da mesoporosidade pode ser conseguido tanto durante a síntese como por métodos pós-síntese. Uma estratégia para geração de mesoporos é através de métodos de síntese com a adição de surfactantes, os quais podem ser de diversas naturezas: iônicos, aniônicos ou catiônicos (AHMADPOUR e TAGHIZADEH, 2015; NARAYANAN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2010). A principal vantagem desta metodologia é que o processo envolve uma única etapa, com a geração de mesoporos uniformes. Entre os métodos pós-síntese, tem-se o tratamento com vapor a altas temperaturas combinadas com lixiviação ácida (VAN DONK *et al.*, 2003) e a dessilicação, a qual consiste no tratamento alcalino da zeólita a temperaturas e tempos variados com soluções de diferentes níveis de alcalinidade. Este processo foi provado ser promissor, em termos de simplicidade e eficiência, mas ainda assim, trata-se de um tratamento adicional e gera mesoporos desordenados (BONILLA, *et al.*, 2009; RAC *et al.*, 2013; VAN DONK *et al.*, 2003; VERBOEKEND e PÉREZ-RAMÍREZ, 2011a).

A obtenção de mesoporos intracristalinos por síntese direta de zeólitas com topologias como EUO, BEA, AEI e CHA vem sendo bastante explorada (ZHU *et al.*, 2014; PAN *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2020b; WU *et al.*, 2012). No entanto, a literatura não descreve a obtenção da zeólita FER hierárquica com mesoporos intracristalinos por síntese direta, embora exista muito avanço na síntese com formação de mesoporos intercristalinos devido a agregação de cristais (XU *et al.*, 2020a). Nesse contexto, o presente trabalho propõe a síntese de zeólitas mesoporosas com estrutura FER através do método de transporte por fase vapor (VPT) utilizando como agente gerador de mesoporos o polímero catiônico LUVIQUAT, com o intuito de se obter novos materiais com propriedades texturais (principalmente mesoporosidade secundária) superiores as apresentadas pelas zeólitas sintetizadas por rotas convencionais. O polímero foi escolhido baseando-se em seu alto peso molecular, sua estabilidade térmica, elevada solubilidade em meio aquoso, seu baixo custo e baixa toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter zeólitas do tipo FER micro-mesoporosas através da síntese pelo método de transporte em fase vapor com a adição de polímero catiônico e por meio de tratamento pós-síntese.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita ferrierita convencional microporosa através do método de transporte em fase vapor (VPT) utilizando a etilenodiamina como agente direcionador de estrutura;
- Avaliar o tempo de cristalização para a obtenção da ferrierita utilizando o polímero LUVIQUAT;
- Estudar a influência de diferentes proporções de polímero adicionado ao gel de síntese na cristalização da zeólita FER pelo método VPT;
- Efetuar o tratamento pós-síntese das amostras sintetizadas através da dessilicação;
- Caracterizar os materiais através das técnicas de: espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Determinar a influência da quantidade de LUVIQUAT utilizado, bem como o posterior uso do tratamento alcalino sobre as propriedades físicas das amostras de zeólita FER.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ZEÓLITAS

3.1.1 Histórico

Em 1756, ao investigar um tipo de mineral desconhecido, o mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt observou que durante o aquecimento deste material ocorria à liberação de vapor de água. Cronstedt utilizou o termo zeólita, do grego *zeo* (“ferver”) e *lithos* (“pedra”), para denominar esta nova classe de materiais; onde mais tarde foi relatado que se tratava da zeólita estilbita (COLELLA e GUALTIERI, 2007). A primeira síntese de zeólita (levinita) realizada em laboratório foi feita por St. Claire Deville em 1862 (CUNDY e COX, 2003), onde na ocasião a ideia era reproduzir as condições naturais necessárias que envolvem altas temperaturas (superior a 200 °C) e pressões (acima de 100 bar) (DAVIS e LOBO, 1992).

No início do século XX, a pesquisa sobre os materiais zeolíticos despertou maior interesse, devido as suas propriedades e características físico-químicas intrínsecas. Em 1925, Weigel e Steinhoff foram os primeiros a descrever que cristais desidratados da zeólita chabazita adsorviam rapidamente água, álcool metílico, álcool etílico e ácido fórmico, mas excluía essencialmente acetona, éter ou benzeno. A partir da observação deste fenômeno, em 1932, McBain estabeleceu o termo "peneira molecular" para definir materiais sólidos porosos que atuam como peneiras em escala molecular (FLANIGEN, 1991).

Nos anos de 1940, Barrer promoveu a cristalização de zeólitas em condições mais severas de alcalinidade e temperatura após algumas horas de processo. Na mesma época, Milton e colaboradores desenvolveram o método de síntese hidrotérmica, utilizando fontes solúveis de silício e alumínio em meio fortemente alcalino e condições mais brandas de temperatura (em torno de 100 °C) e pressão autógena (MILTON, 1989).

A introdução de compostos orgânicos como aminas e sais de amônio quaternário ocorreu quando Barrer e Denny, em 1961, sintetizaram um material similar à zeólita A utilizando na mistura reacional cátions tetrametilamônio (TMA⁺), e observaram que estes possibilitavam a obtenção de estruturas com razões SiO₂/Al₂O₃ em uma faixa mais ampla, além de atuarem como agentes direcionadores de estrutura das unidades do tipo sodalita. Em 1962, as zeólitas sintéticas X e Y foram aplicadas de forma pioneira pela *Mobil Oil Company* no processo de craqueamento catalítico de petróleo (do inglês *Fluid Catalytic Cracking* - FCC), apresentando atividade superior aos catalisadores convencionais (sílica-alumina amorfa)

utilizados na época, além de permitirem a produção de gasolina de melhor qualidade e em larga escala (BRAGA e MORGON, 2007).

O surgimento dos compostos orgânicos possibilitou o aumento na variedade de zeólitas, como sais quaternários de amônio e aminas, e junto com eles ganharam espaço as chamadas zeólitas sintéticas de alta sílica, a exemplo da beta e das pertencentes a série ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) que originou materiais de grande aplicação industrial como a ZSM-5, ZMS-11 e ZSM-12. Em meados da década de 1970, a *Mobil* desenvolveu um processo para converter metanol em gasolina de alta octanagem utilizando a ZSM-5 como catalisador (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

O início dos anos 1990 se destacou pelo surgimento das peneiras moleculares mesoporosas, uma nova classe de materiais que contem poros distribuídos de maneira regular, entre 2 e 50 nm, onde as paredes não possuem ordenamento cristalino. Tais materiais são produzidos mediante a condensação da sílica em torno de moléculas surfactantes, que posteriormente são removidas, originando uma estrutura porosa com paredes amorfas (MARTENS *et al.*, 2011). Dentre estes materiais mesoporosos destacam-se os da série M41S desenvolvidos pela *Mobil*. No entanto, o fato desses materiais possuírem estrutura amorfa faz com que tenham uma menor estabilidade hidrotérmica e normalmente uma baixa acidez, o que limita as suas aplicações (KERSTENS *et al.*, 2020).

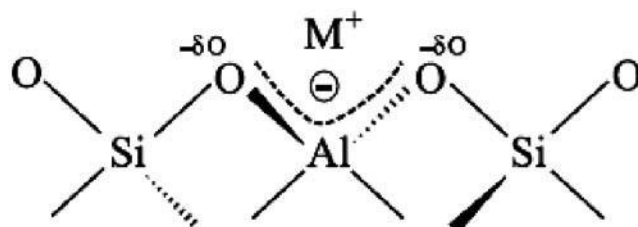
Ao longo dos últimos anos, uma nova classe de zeólitas vêm atraindo a atenção de pesquisadores no mundo inteiro: as zeólitas micro-mesoporosas. Esses materiais micro-mesoporos possuem uma rede porosa hierárquica interconectada capaz de aumentar a difusão molecular dos reagentes/produtos, facilitando o transporte de massa com sítios ativos mais acessíveis capazes de promover uma excelente catálise heterogênea seletiva de forma/tamanho (TANGALE, 2018; CORMA, 1997; MÖLLER e BEIN, 2013).

3.1.2 Estrutura

A definição clássica diz que zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, sejam elas de origem natural ou sintética, com estrutura formada por uma extensa rede tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , onde T é representado por átomos de silício ou alumínio unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. As unidades primárias tetraédricas são SiO_4 ou AlO_4^- , onde íons Si^{4+} ou Al^{3+} situam-se no centro dos tetraedros com os átomos de oxigênio ocupando os vértices. As cargas negativas das unidades AlO_4^- são balanceadas por cátions de

compensação, que geralmente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos (BRAGA e MORGON, 2007), como ilustrado na Figura 1.

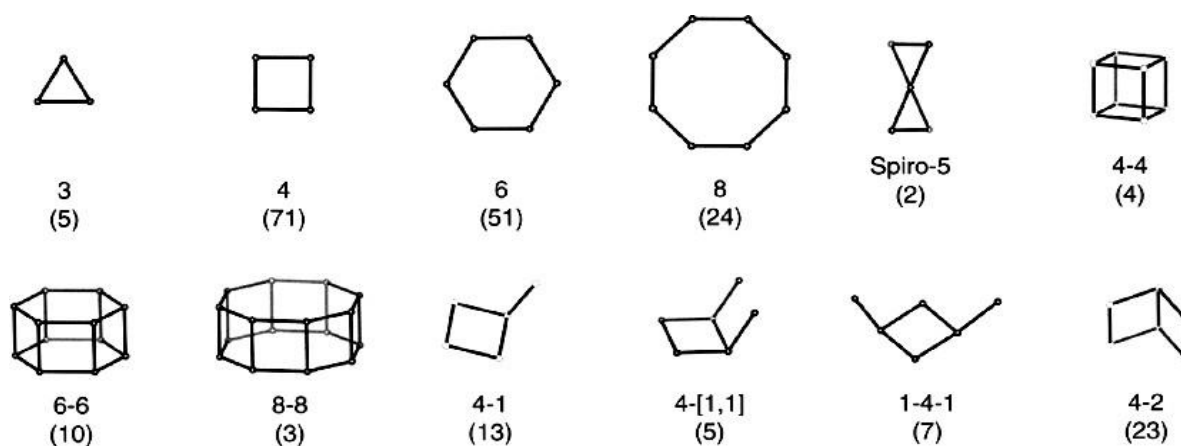
Figura 1 - Estrutura de compensação de cátions



Fonte: MARTINS e CARDOSO, 2006.

Os tetraedros se combinam de maneiras diferentes originando unidades de construção secundárias (do inglês *Secondary Building Units* - SBU's), cuja forma pode variar desde um simples anel triangular até estruturas com anéis duplos de oito membros. Normalmente as redes cristalinas são representadas por apenas uma unidade secundária com menos de 16 vértices, porém há casos em que as combinações das SBU's podem ser encontradas (BRAGA e MORGON, 2007). A Figura 2 apresenta alguns tipos de unidades secundárias, com os átomos T (T = Si ou Al) situados nos vértices e cada aresta representando uma ligação T-O-T (BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Figura 2 - Tipos de unidades de construção secundárias.

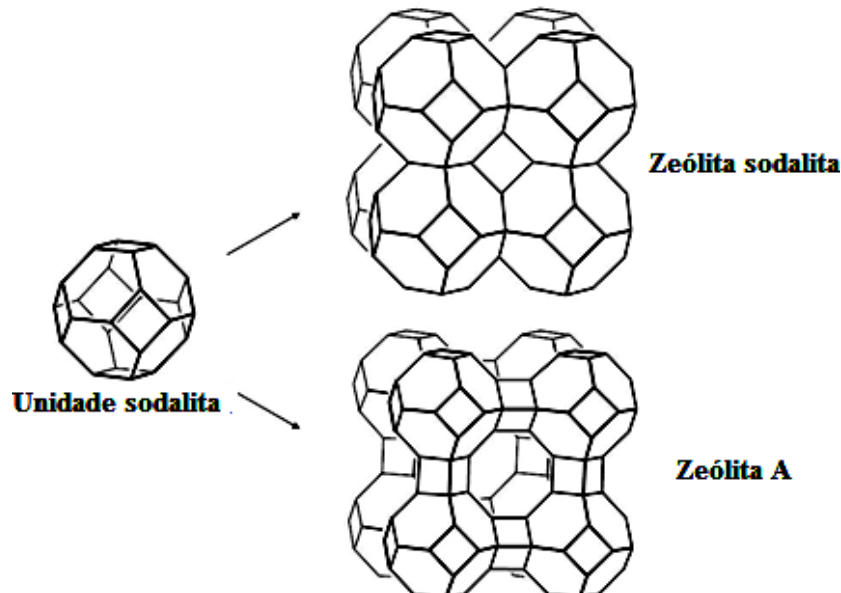


Fonte: Adaptada de BAERLOCHER *et al.*, 2007.

As zeólitas podem ser constituídas por anéis de 4, 5, 6, 8, 10, 12 e mais de 12 membros, sendo os quatro últimos, divididos nas seguintes subclasses: i) poros pequenos com diâmetro entre 0,3 e 0,5 nm, ii) poros médios entre 0,5 e 0,6 nm, iii) poros grandes com diâmetros 0,6 e 0,9 nm e iv) poros extragrandes com diâmetros maiores que 0,9 nm (SANTOS, 2015).

As SBU's podem se conectar de variadas formas no espaço, permitindo a construção de unidades mais complexas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas bidimensionais e poliedros (BRAGA e MORGON, 2007). Dessa forma são originados os poros, canais e cavidades características das zeólitas. A Figura 3 mostra uma unidade sodalita, um poliedro formado por anéis de quatro e seis membros, que é base para a formação das zeólitas A e sodalita, entre outras.

Figura 3 - Estruturas das zeólitas A e sodalita, originadas a partir da unidade sodalita.



Fonte: Adaptado de McCUSKER e BAERLOCHER, 2007

A composição química da cela unitária de uma zeólita pode ser representada pela fórmula empírica da Equação 1:

$$My/m^{m+} = [(SiO_2)_x(AlO_2^-)_y] \cdot zH_2O \quad (\text{Equação 1})$$

Onde M representa o cátion de compensação com valência m , z o número de moléculas de água e o somatório de x e y o número total de tetraedros na cela unitária (WEITKAMP, 2000).

A nomenclatura das zeólitas é designada pela Associação Internacional de Zeólitas (do inglês *International Zeolite Association - IZA*) que utiliza um código de três letras maiúsculas para identificar os tipos de estrutura. Desta forma, materiais com composições químicas diferentes, mas com estruturas idênticas são representados pelo mesmo código (BAERLOCHER *et al.*, 2007). Por exemplo, o código FER indica a topologia característica das zeólitas ferrierita e ZSM-35. As peneiras moleculares isoestruturais ZSM-5, NU-4 e TS-1 são designadas pelo código MFI.

Os poros possuem formato aproximadamente circular ou elíptico, e seu tamanho é função do número de átomos T que compõem o perímetro da abertura. Poros formados por até 8 átomos T são considerados pequenos, enquanto aqueles que apresentam 10 e 12 átomos T são classificados como médios e grandes, respectivamente (McCUSKER e BAERLOCHER, 2007). A Tabela 1 apresenta os tamanhos típicos e o número de átomos de Si ou Al que constituem os poros de algumas zeólitas selecionadas. O sistema de poros das zeólitas pode ser uni, bi ou tridimensional, sendo que este último permite uma maior mobilidade das espécies químicas em seu interior, sendo geralmente menos suscetíveis à desativação (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Tabela 1 - Tamanhos típicos e números de átomos T de zeólitas.

Zeólita	Diâmetro (Å)^a	Número de átomos T
A	4,1	8
	3,5 x 4,8	8
Ferrierita	4,2 x 5,4	10
	5,1 x 5,5	10
ZSM-5	5,3 x 5,6	10
	2,6 x 5,7	8
Mordenita	6,5 x 7,0	12
Y	7,4	12

Fonte: BAERLOCHER *et al.*, 2007.

^a Duas dimensões são para aberturas não circulares.

3.1.3 Propriedades

3.1.3.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica varia em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com a composição química. As zeólitas com baixo teor de sílica possuem temperatura de decomposição em torno de 700 °C, enquanto as que possuem alto teor de sílica apresentam estabilidade até por volta de até 1300 °C (PAYRA e DUTTA, 2003).

3.1.3.2 Troca iônica

A presença de Al na estrutura zeolítica cria uma densidade de carga negativa, a qual é compensada por cátions localizados dentro dos poros. Estes íons possuem mobilidade e podem ser substituídos por outros da mesma espécie em condições adequadas, produzindo desta forma uma estrutura mais estável. Quanto maior o número de alumínio, conseqüentemente menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior a capacidade de troca iônica do material zeolítico (BRAGA e MORGON, 2007). O processo de troca iônica se dá pelo uso de uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse, facilitando o processo de transferência de massa com o aumento da temperatura e fazendo uso de agitação no sistema. Mesmo se tratando de um procedimento versátil, apresenta limitações: em alguns casos, a esfera de solvatação do cátion impede a sua entrada no sistema poroso, ou o sal utilizado é pouco solúvel em água. Porém, se a esfera de hidratação do cátion de troca é grande demais para o poro, ou o sal não se solubiliza com facilidade, pode-se fazer a troca iônica em estado sólido, que consiste na trituração da zeólita desidratada juntamente com o sal do cátion desejado, seguida de um tratamento térmico (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

3.1.3.3 Acidez

A acidez é uma propriedade fundamental para a aplicação industrial de zeólitas como catalisadores, pois grande parte das reações que envolvem hidrocarbonetos e diversos compostos orgânicos são realizadas na presença de zeólitas na forma ácida (GRECCO e RANGEL, 2013). Os sítios ácidos presentes podem ser de Brönsted e de Lewis, o que possibilita a obtenção de zeólitas com acidez comparável à do ácido sulfúrico, com a vantagem de poderem ser manuseadas de forma mais segura (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

O que gera a acidez das zeólitas é a substituição dos cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio, gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted). Com o aquecimento desses sólidos ocorre a formação de sítios ácidos de Lewis, provocando a saída desses grupos na forma de água (CALDEIRA, 2011), como está ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Reações envolvidas na formação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas.



Fonte: GRECCO e RANGEL, 2013.

Os dois tipos de sítios podem coexistir na forma de uma grande distribuição de sítios ácidos tanto de Brønsted quanto de Lewis, podendo apresentar sítios superácidos, que são formados pela interação entre um sítio de Brønsted da rede e um sítio de Lewis extra rede na forma catiônica de espécies de alumínio (ZOLA, 2006). Estudos feitos na área de refino de petróleo e petroquímica sobre catalisadores zeolíticos concluíram que os centros de acidez protônica (sítios ácidos de Brønsted) são altamente ativos em reações dessa área, enquanto os sítios ácidos de Lewis presentes promovem um aumento da força ácida destes centros protônicos (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

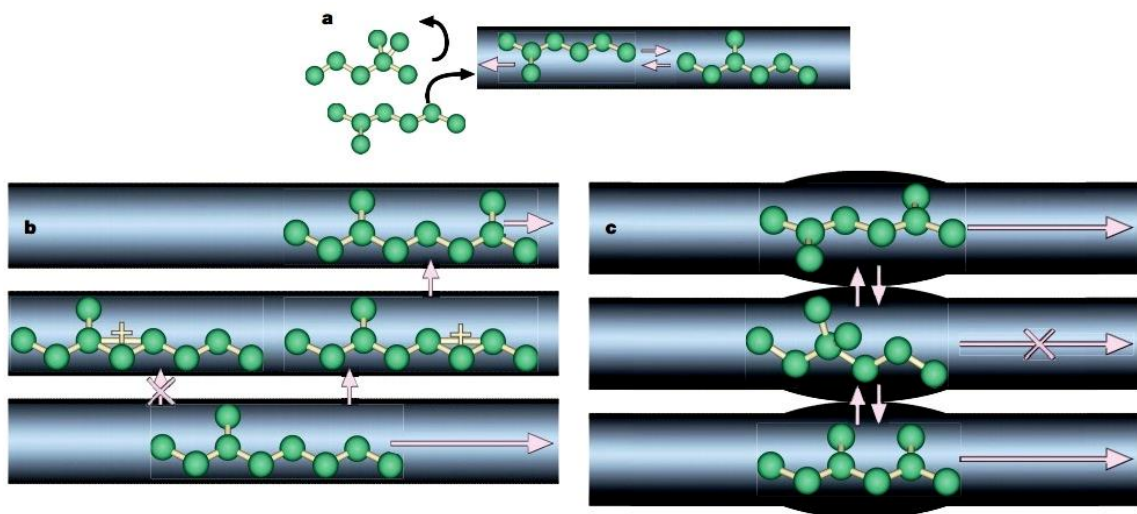
3.1.3.4 Seletividade de forma

Esta propriedade de seletividade decorre do fato de seus sítios ativos estarem localizados nos canais e cavidades do sistema poroso das zeólitas, cujas dimensões são próximas do tamanho das moléculas (VIEIRA *et al.*, 2014). As zeólitas se destacam por apresentarem

distribuição regular de poros, cujo tamanho depende do tipo de estrutura cristalina. Assim, o acesso ao espaço intracristalino fica restrito apenas para moléculas cujo diâmetro cinético seja menor que o tamanho do poro, o que permite às zeólitas apresentarem propriedades especiais de seletividade e atividade catalítica (CUNDY e COX, 2003).

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica para obtenção de um determinado produto específico, evitando-se reações paralelas indesejadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A Figura 5 apresenta os três tipos de seletividade de forma presentes na zeólita, que pode ocorrer devido à limitação do acesso de alguns tipos de reagentes ao interior dos poros (seletividade de reagente), à limitação difusional de produtos para o exterior da estrutura zeolítica (seletividade de produto) e às restrições de determinados estados de transição que precisam de espaço maior do que o disponível nos canais e poros (seletividade de estado de transição) (LERCHER e JENTYS, 2002).

Figura 5 - Tipos de seletividade: a) seletividade de reagente, (b) seletividade do estado de transição e (c) seletividade de produto.



Fonte: SMIT e MAESEN, 2008.

3.2 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

3.2.1 Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica geralmente se refere a um processo reacional que ocorre sob condição de elevada temperatura (superior a 100 °C) e pressão (acima de 1 bar) em soluções aquosas em um sistema fechado. Estas condições de elevada temperatura e pressão aceleram as

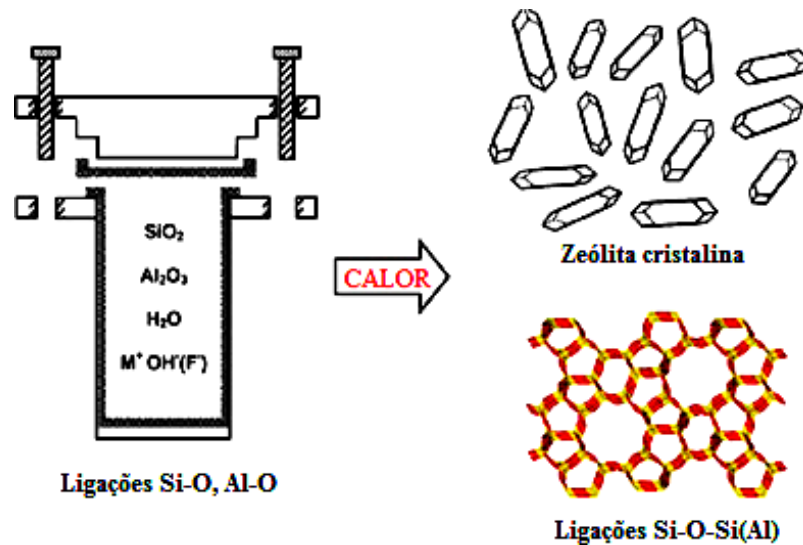
reações químicas entre os íons complexos, intensificam as reações de hidrólise e modificam de forma significativa as propriedades físico-químicas dos reagentes. Consequentemente, o método hidrotérmico pode aumentar a reatividade de espécies que apresentam baixa solubilidade e são pouco reativas à temperatura ambiente (YU, 2007).

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

1. Os reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio são misturados com uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso altamente alcalino;
2. A mistura reacional é inserida em uma autoclave, selada e aquecida a temperaturas normalmente superiores a 100 °C;
3. Durante algum tempo após o alcance da temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos. Este tempo é denominado “período de indução”;
4. Após o término do período de indução, os primeiros cristais da zeólita podem ser detectados;
5. De forma gradual, essencialmente todo o material amorfo é substituído por uma quantidade equivalente de produto cristalino, que é então recuperado por processos de filtração, lavagem e secagem.

Durante o curso da síntese hidrotérmica, as ligações Si-O e Al-O das fontes de silício e alumínio são convertidas em ligações tipo Si-O-Si (Al), com o auxílio de um agente mineralizante, geralmente um hidróxido de metal alcalino ou fluoretos (CUNDY, 2005). A partir destas ligações surgem as unidades primárias tetraédricas, que por sua vez originam a estrutura cristalina das zeólitas. Uma representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas está ilustrada na Figura 6.

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

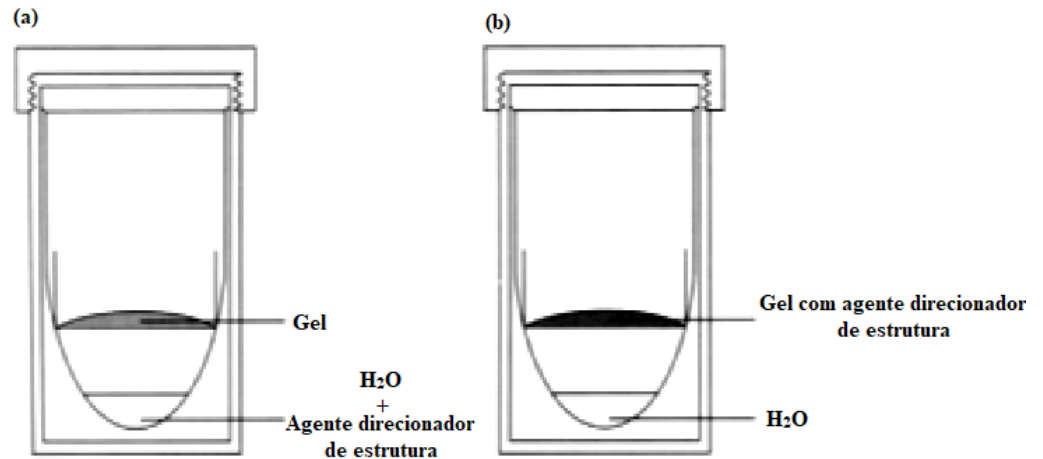


Fonte: Adaptado de CUNDY e COX, 2005.

3.2.2 Método gel seco

Em 1990, Xu e colaboradores foram os primeiros a relatar a conversão de um gel seco amorfo em zeólita cristalina, a ZSM-5 (MFI), promovendo o contato deste gel com vapores de água e aminas a 180 e 200 °C (XU *et al.*, 1990). Este método de síntese foi denominado por conversão de gel seco (do inglês *Dry Gel Conversion* - DGC). O método DGC é dividido em duas metodologias (Figura 7): (i) o método por transporte em fase vapor (do inglês *Vapor-Phase Transport* - VPT), no qual um gel seco é cristalizado em contato com vapor de água e de agente direcionador de estrutura e (ii) o método de conversão assistida por vapor (*Steam-Assisted Conversion* - SAC) no qual um gel seco já contendo agente direcionador de estrutura é cristalizado em presença de vapor de água (MATSUKATA *et al.*, 1999).

Figura 7 - Métodos DGC: (a) VPT e (b) SAC



Fonte: Adaptado de MATSUKATA *et al.*, 1999.

No método DGC, a água e o direcionador orgânico vaporizam a elevada temperatura (na faixa de 150 a 200 °C), entrando em contato com o gel seco, e com isso, iniciando o processo de cristalização. Uma grande vantagem dos métodos de conversão de gel seco está na minimização do uso de direcionador orgânico e descarte de resíduos, na redução do volume de reação, na conversão completa do gel em zeólitas cristalinas uniformes com alto rendimento e, comparado a cristalização hidrotérmica convencional, as zeólitas obtidas pelo método DGC mantêm a relação $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ (M representa Al, Ti, etc.) do gel precursor (YU, 2007; BAI *et al.*, 2020).

Grupos de pesquisadores como os de Matsukata *et al.*, (1993) e Kim *et al.*, (1993) comprovaram que é possível utilizar o método de conversão de gel seco para vários tipos de zeólitas, como MFI, FER e MOR; na presença de vapores de água, etilenodiamina e trietilamina, na faixa de 180 a 200 °C. Zeólitas hierárquicas obtidas através do método DGC também são bastante relatadas na literatura, como por exemplo a ZSM-5, TS-1, Beta, entre outras (LUO *et al.*, 2020; SMEETS *et al.*, 2020; MÖLLER *et al.*, 2011; GE *et al.*; 2016; DU *et al.*, 2017). Zhou e colaboradores (2010) sintetizaram a zeólita TS-1 mesoporosa, com diâmetro de mesoporos centrado em 11,2 nm, utilizando o método assistido por vapor pela cristalização de precursores desse material. Möller *et al.*, (2011) sintetizaram a zeólita beta micro-mesoporosa por tratamento assistido por vapor para o gel seco contendo os seus precursores, incluindo o agente direcionador de estrutura, com diâmetro médio de mesoporos de 13 nm. Os autores também relataram que o teor ideal de água é crucial para a redução do tempo de cristalização do material. Da mesma forma, Li *et al.*, (2009) obtiveram nanocristais de zeólita MFI micro-mesoporosas pelo mesmo tratamento.

3.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A cristalização de uma zeólita representa um dos processos químicos mais complexos, pois envolve reações complicadas de dissolução, precipitação, polimerização, despolimerização, nucleação e cristalização (YU, 2007). Muitas variáveis afetam a formação de uma fase específica de uma zeólita, como a composição da mistura reacional, que envolve razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, alcalinidade, teor de água, cátions inorgânicos e direcionadores orgânicos. Dentre outras variáveis se destacam também os tipos de reagentes, temperatura e tempo de cristalização e utilização de sementes.

3.3.1 Composição da mistura reacional

3.3.1.1 Razão sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

A grande maioria das zeólitas é obtida sob condições muito restritas de razão sílica-alumina (do inglês *sílica-alumina ratio* - SAR), onde essa relação é responsável pela natureza da fase cristalina, composição da estrutura, tamanho dos cristais, morfologia e a distribuição de Si e Al na rede cristalina (SZOSTAK, 1998). Em geral, zeólitas com baixa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como as zeólitas A (LTA), X (FAU) e hidroxisodalita (SOD), são preparadas a partir de misturas reacionais com baixo SAR (≤ 10) e elevada alcalinidade; ao contrário das zeólitas de alto teor de sílica (SAR > 10), como a beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), que são feitas a partir de um gel com elevada razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e baixa alcalinidade (YU, 2007).

O sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser utilizado para exemplificar a relação entre o tipo de estrutura formada e a quantidade de Si e Al na mistura reacional. Quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varia entre 4 e 5, o material obtido é a zeólita analcima, porém ao se aproximar de 8 a estrutura obtida é a da mordenita. É possível ainda que este mesmo sistema promova a formação de quartzo, quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atinge valores próximos a 12 (SZOSTAK, 1998).

3.3.1.2 Alcalinidade

Geralmente as sínteses de zeólitas são realizadas em meio fortemente básico (pH > 11), com a razão OH^-/SiO_2 sendo definida como a alcalinidade da mistura reacional. O íon hidroxila (OH^-) exerce o papel de agente mineralizante, cuja função é despolimerizar e/ou hidrolisar as

partículas de silicato amorfo, levando a solução a um estado supersaturado favorável ao crescimento dos cristais (BARRER, 1981). De acordo com Szostak (1998), o íon hidroxila atua como excelente solubilizante e mineralizante, e sua concentração pode alterar o tempo de cristalização, a composição e até mesmo o tipo de estrutura formada.

O tamanho e a morfologia dos cristais resultantes também sofrem influência da alcalinidade da mistura reacional. Altas concentrações de OH^- podem aumentar a taxa de dissolução do material cristalino, resultando em cristais com menores dimensões (YU, 2007).

3.3.1.3 Teor de água

A principal função da água é agir como solvente durante a síntese de zeólitas. A variação do teor de água presente na mistura reacional altera a concentração dos reagentes, alterando o processo de cristalização. Na maioria dos casos, misturas diluídas favorecem mais a etapa de crescimento dos cristais do que a de nucleação, resultando assim na produção de cristais com maiores dimensões (YU, 2007). O emprego de misturas diluídas altera também o tempo de cristalização.

3.3.1.4 Cátions inorgânicos

Os cátions inorgânicos atuam neutralizando a carga negativa da estrutura zeolítica, além disso são capazes de influenciar o tipo de estrutura formada, a cristalinidade e a morfologia da zeólita (SZOSTAK, 1998). Por exemplo, estruturas do tipo FAU, LTA e MOR são obtidas normalmente na presença do íon Na^+ , enquanto LTL e TON são geralmente produzidas com íons K^+ presentes na mistura reacional (YU, 2007). De acordo com Feijen *et al.*, (1994), durante a síntese ocorre um ordenamento das moléculas de água em torno dos cátions, que são posteriormente substituídas por espécies contendo Si e Al, dando origem a centros de nucleação.

Para certas estruturas quando dois ou mais cátions distintos são empregados na mesma síntese, a cristalinidade do material pode ser otimizada a partir da concentração destes íons no sistema reacional (SZOSTAK, 1998).

3.3.1.5 Direcionadores orgânicos

Os direcionadores orgânicos (do inglês *Structure-Directing Agents - SDA's*) são moléculas orgânicas como as aminas e cátions quaternários, que presentes na mistura reacional favorecem a formação da estrutura de zeólitas com alto teor de silício com estruturas diversificadas.

As moléculas orgânicas, por apresentarem maior volume que os cátions inorgânicos, permitem a cristalização de estruturas com maior tamanho de poros e com menor teor de alumínio (BURTON e ZONES, 2007). A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de zeólitas sintetizadas com o uso de direcionadores orgânicos.

Tabela 2 - Zeólitas sintetizadas com direcionadores orgânicos.

Zeólita	Código estrutural	Direcionador orgânico
A	LTA	Tetrametilamônio
Y	FAU	Tetrametilamônio
Beta	BEA	Tetraetilamônio
ZSM-5	MFI	Tetrapropilamônio
ZSM-8	MFI	Tetraetilamônio
ZSM-11	MEL	Tetrabutilamônio
ZSM-12	MTW	Tetraetilamônio
ZSM-23	MTT	Pirrolidina
ZSM-35	FER	Etilenodiamina

Fonte: SZOSTAK, 1998.

Um mesmo direcionador orgânico é capaz de proporcionar a síntese de mais de um material zeolítico. Por outro lado, uma mesma zeólita pode ser cristalizada na presença de diferentes direcionadores (JANSEN, 1991). Este comportamento ocorre devido ao efeito de parâmetros como composição e temperatura, que influenciam o tipo de estrutura obtida.

3.3.2 Reagentes

A formação de uma fase zeolítica pode ser afetada pela natureza dos reagentes precursores. Há sistemas em que a simples substituição da fonte de um dos reagentes pode

alterar a cristalinidade, a taxa de formação ou até mesmo o tipo de estrutura obtida (SZOSTAK, 1998).

Impurezas presentes nos materiais de origem podem causar perturbações na síntese, de maneira que esses contaminantes podem permanecer insolúveis e causar nucleações indesejadas ou ainda promover a precipitação de espécies presentes na mistura reacional. Embora seja desejável aplicar produtos químicos puros como materiais de partida, reagentes menos puros podem ser utilizados a fim de reduzir o custo. Além de pureza e custo, aspectos como solubilidade e disponibilidade devem ser avaliados para seleção dos reagentes (KUHL, 2001).

Em uma síntese típica de zeólitas são utilizados reagentes, em geral, como uma fonte de silício, alumínio, metal alcalino e/ou alcalino terroso como contraíon, e dependendo das condições de síntese da estrutura pretendida, faz-se o uso de aminas ou sais de amônio quaternário como agente direcionador de estrutura, algum ácido para o controle do pH do meio reacional e cristais sementes (zeólita pré-formada) como pré-núcleos (SZOSTAK, 1998).

3.3.3 Temperatura e tempo de cristalização

A temperatura é um parâmetro preponderante no processo de síntese das zeólitas, pois afeta diretamente a cristalização desses materiais. De acordo com Davis e Lobo (1992), materiais com baixo teor de sílica são comumente obtidos em torno de 100 °C, enquanto os de alto teor de sílica se formam na faixa entre 100 a 200 °C.

A cristalinidade de uma zeólita geralmente aumenta com o tempo. Cada estrutura é obtida em um tempo ótimo específico, tendo que a extrapolação deste período pode acarretar na dissolução de uma determinada fase e a formação de outra, pois em grande parte dos casos, os materiais zeolíticos são termodinamicamente metaestáveis. Dessa forma, é de fundamental importância o conhecimento da cinética do processo de síntese para a obtenção da curva de cristalinidade a fim de que se obtenha a estrutura zeolítica pretendida com alto grau de cristalinidade (YU, 2007).

Temperatura e tempo de cristalização são parâmetros fortemente ligados, visto que, de maneira geral, a elevação da temperatura dentro de uma determinada faixa reduz o tempo de formação do material. O conhecimento desses dois parâmetros é essencial para a redução de custos no processo de síntese de zeólitas.

3.3.4 Cristais sementes

A utilização de cristais sementes na síntese de zeólitas é um método bastante útil para redução do tempo de cristalização do material. A principal função destes é fornecer ao sistema reacional a área superficial sobre a qual a fase zeolítica pretendida possa se desenvolver, evitando assim a necessidade de geração desta superfície pelo próprio sistema (THOMPSON, 1998). Além da redução do tempo de síntese, os cristais sementes proporcionam a obtenção de materiais com menor teor de impurezas (CUNDY e COX, 2005).

O tamanho e a quantidade dos cristais adicionados são parâmetros essenciais para que esta técnica seja eficaz. Com o aumento da área superficial acrescentada, o consumo dos reagentes ocorre mais rapidamente e a supersaturação do meio de síntese é suprimida, evitando o surgimento de novos núcleos e a formação de produtos cristalinos com ampla distribuição de tamanho. Assim, para uma dada massa de cristais sementes, a taxa de cristalização aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais (THOMPSON, 1998).

3.4 FERRIERITA

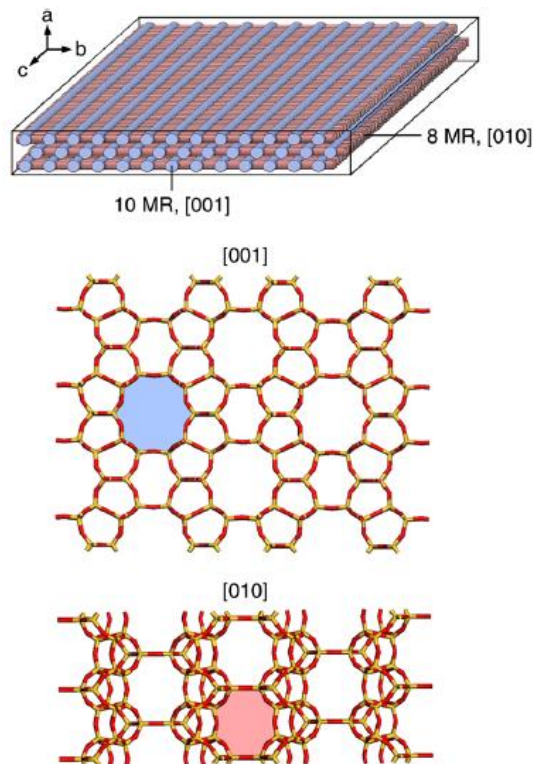
A ferrierita é uma zeólita com alto teor de silício pertencente à família pentasil, ou seja, é uma estrutura formada basicamente por unidades de construção secundária com cinco tetraedros. Foi descrita e nomeada por Graham em 1918, em homenagem ao mineralogista Walter F. Ferrier, responsável pela descoberta deste material em sua forma natural no lago *Kamloops* em *British Columbia*, Canadá (ENGLAND e OSTWALD, 1978). Os cristais de ferrierita natural podem ser encontrados como pequenas incrustações cristalinas em rochas vulcânicas, ou como extensos depósitos sedimentares, apresentando em sua composição cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} , em quantidades que variam em função do local de ocorrência do material. Na forma sintética, são utilizados classicamente apenas Na^+ e/ou K^+ , embora sejam encontrados na literatura exemplos de síntese empregando outros íons, como Li^+ e Sr^{2+} (BAERLOCHER *et al.*, 2007).

3.4.1 Estrutura

A estrutura cristalina da ferrierita (identificada pelo código FER) foi determinada de maneira independente por Kerr (1966) e Vaughan (1966), sendo formada por canais unidimensionais com anéis de 10 membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) na direção cristalográfica [001] e por

canais unidimensionais com anéis de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção $[010]$, que se interseccionam perpendicularmente, conforme mostrado na Figura 8. A interseção dos canais de 8 membros com os canais de 6 membros na direção c leva a cavidades esféricas (“gaiola” FER) (VAUGHAN, 1966; BAERLOCHER *et al.*, 2007)

Figura 8 - Estrutura da ferrierita nas direções $[001]$ e $[010]$. As aberturas dos anéis de 10 e 8 membros estão em destaque.



Fonte: BONILLA *et al.*, 2009.

3.4.2 Aplicações

As zeólitas com poros de tamanho médio, como por exemplo as com estrutura do tipo FER e MFI tem despertado grande interesse industrial ao longo dos anos. É notável o desempenho desses materiais como catalisadores ácidos em várias reações, como a conversão de metanol em dimetil éter, a isomerização de xilenos em *p*-xileno e o craqueamento de *n*-parafinas (GÖĞEBAKAN *et al.*, 2007).

A principal aplicação catalítica que utiliza a ferrierita é a isomerização do *n*-buteno em isobuteno, uma vez que essa zeólita apresenta excelente seletividade de forma (LONG *et al.*, 2000). Segundo Xu *et al.*, (1995), as dimensões dos poros da ferrierita suprimem a reação paralela de dimerização do *n*-buteno, aumentando assim o rendimento em isobuteno. Essa

reação de isomerização representa uma rota alternativa para produção do isobuteno, normalmente obtido através do craqueamento catalítico do petróleo. O isobuteno é um insumo importante na indústria petroquímica, sendo a principal matéria-prima utilizada para a produção de MTBE (*methyl tert - butyl ether*), um importante aditivo usado na gasolina (RIGUTTO *et al.*, 2007). Esse alceno é utilizado também na produção de produtos químicos de interesse industrial, como o isopreno e o ácido metacrílico, que são usados como aditivos na indústria de polímeros (LLORENS *et al.*, 1998).

Prasad *et al.*, (2008) realizaram a síntese de dimetil éter a partir de gás de síntese, onde as zeólitas Y, ZSM-5 e ferrierita foram testadas como componente ácido de um catalisador bifuncional à base de zinco e cobre. A utilização da ferrierita proporcionou melhor conversão e seletividade de reação em comparação as demais zeólitas, sendo estes resultados atribuídos a uma maior facilidade de difusão dos reagentes e produtos em seu sistema de poros.

Na área petroquímica, a ferrierita também tem sido aplicada na desparafinação de óleo diesel e lubrificantes (RIGUTTO *et al.*, 2007). Na área da catálise ambiental, estudos de redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio apresentaram resultados promissores com a utilização da zeólita ferrierita (FERREIRA *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2010).

3.4.3 Síntese

Barrer e Marshall (1964) foram os primeiros a sintetizar a ferrierita, ainda que sem saber, utilizando uma composição molar anidra $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{-}9 \text{ SiO}_2$ com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 7-9 e elevadas temperaturas (340-400 °C), durante períodos a partir de dois dias. Eles chamaram este “novo material” de Sr-D, o que mais tarde após maiores investigações veio a se revelar como uma estrutura cristalina do tipo FER.

Kibby e colaboradores (1974) reproduziram a ferrierita com o emprego do direcionador orgânico hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), em temperaturas entre 300 e 325 °C, obtendo materiais com SAR entre 7,4 e 14. Daí em diante outros compostos orgânicos foram adicionados com sucesso na síntese da ferrierita, com destaques para aminas como a piridina, a pirrolidina, a etilenodiamina e a cicloexilamina (XU *et al.*, 1995). Plank *et al.*, (1977) patentearam pela *Mobil Oil Corporation* a síntese da zeólita denominada ZSM-35, de estrutura do tipo FER, utilizando como agentes direcionadores de estrutura a pirrolidina e a etilenodiamina.

O uso de direcionadores orgânicos facilita a cristalização de zeólitas de alto teor de sílica, além de ser fundamental para a formação de determinados tipos de estrutura. Porém, desenvolver sínteses que eliminem ou reduzam o uso desses compostos é essencial em termos de produção industrial de zeólitas, impactando em aspectos econômicos e ambientais. O procedimento padrão de síntese (hidrotérmica) da ZSM-35 desenvolvido por Dong (2001) e publicado pela IZA estabelece que para cada 10 g de produto seco são necessários 18,3 g de etilenodiamina, o que dificulta sua aplicação em larga escala devido ao alto custo de produção. A síntese pelo método DGC tem uma vantagem sobre esse aspecto: a redução do consumo de aminas através do método VPT, o que levaria a uma maior produtividade da zeólita (XU *et al.*, 1990).

A maior parte das sínteses realizadas pelo método VPT fazem uso de etilenodiamina (EDA), trietilamina (Et_3N) e água na fase vapor, em que EDA atua como agente direcionador e Et_3N e a água podem agir como estimulantes a cristalização da estrutura. Outras aminas voláteis como metilamina, etilamina, n-butilamina e tri-n-propilamina também são usadas como direcionador na fase vapor (CHENG *et al.*, 2006a). Cheng e colaboradores (2006a) fizeram uso de cristais sementes ao realizar sínteses de zeólitas de alta sílica, incluindo do tipo FER, pelo método VPT, a uma temperatura de 160 °C. Matsukata *et al.*, (1993) sintetizaram a ferrierita pelo método de transporte em fase vapor a uma temperatura de 180 °C e um período de cristalização de 72 h. Modesto Neto (2011) sintetizou a ferrierita pelo método gel seco fazendo uso de cristais sementes e EDA como direcionador orgânico, onde obteve estruturas com excelente grau de cristalinidade para uma temperatura de 160 °C e período de cristalização de 36 h, confirmando em seu trabalho um tempo de síntese reduzido.

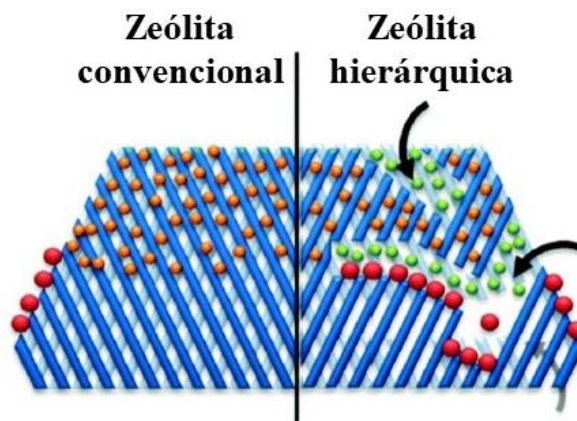
3.5 AGENTES PROMOTORES DE MESOPOROSIDADE

Nos últimos anos, muitos trabalhos foram desenvolvidos para melhorar a difusão através dos microporos das peneiras moleculares, como a síntese de materiais mesoporosos ordenados, por exemplo, SBA-15 e MCM-41 (CUI *et al.*, 2011; SUBHAN *et al.*, 2012), materiais compósitos (LIU *et al.*, 2013; ALSOBAAI *et al.*, 2007) e zeólitas hierárquicas (YIN *et al.*, 2015). No entanto, materiais mesoporosos e materiais compósitos geralmente apresentam baixa estabilidade hidrotérmica e acidez (MENG *et al.*, 2009). A zeólita hierárquica tem grandes benefícios sobre as demais por possuir alta estabilidade hidrotérmica, forte acidez e ampla estrutura mesoporosa, combinando as vantagens dos cristais de zeólitas e dos materiais mesoporosos.

As zeólitas que combinam estrutura microporosa e mesoporosidade intracristalina mostram atividades catalíticas aprimoradas em muitas reações orgânicas devido ao aumento da difusão de reagentes e produtos de/para locais ativos nos microporos através das estruturas mesoporosas (CHOI *et al.*, 2009). Tais materiais ajudam a superar a limitação do tamanho dos poros das zeólitas microporosas e, portanto, permitem que grandes moléculas se difundam através da estrutura (PETUSHKOV *et al.*, 2011).

As moléculas volumosas não podem acessar os microporos da zeólita convencional e reagem apenas nas entradas dos poros. As zeólitas hierárquicas (mesoporosas), conferem um nível secundário de mesoporosidade aos microporos intrínsecos da estrutura, facilitando a difusão dentro do cristal e aumentando o número de sítios ativos acessíveis. Na Figura 9, através da hierarquização da zeólita, percebe-se que a porosidade secundária aumenta o número de poros acessíveis, melhorando a difusão para dentro e para fora dos poros (esferas verdes). Problemas de difusão podem causar um mau uso dos cristais, uma vez que a superfície externa é usada de forma mais eficaz e o interior permanece cataliticamente inativo.

Figura 9 – Comparação mostrando a difusão de moléculas em zeólitas convencionais e hierárquicas.



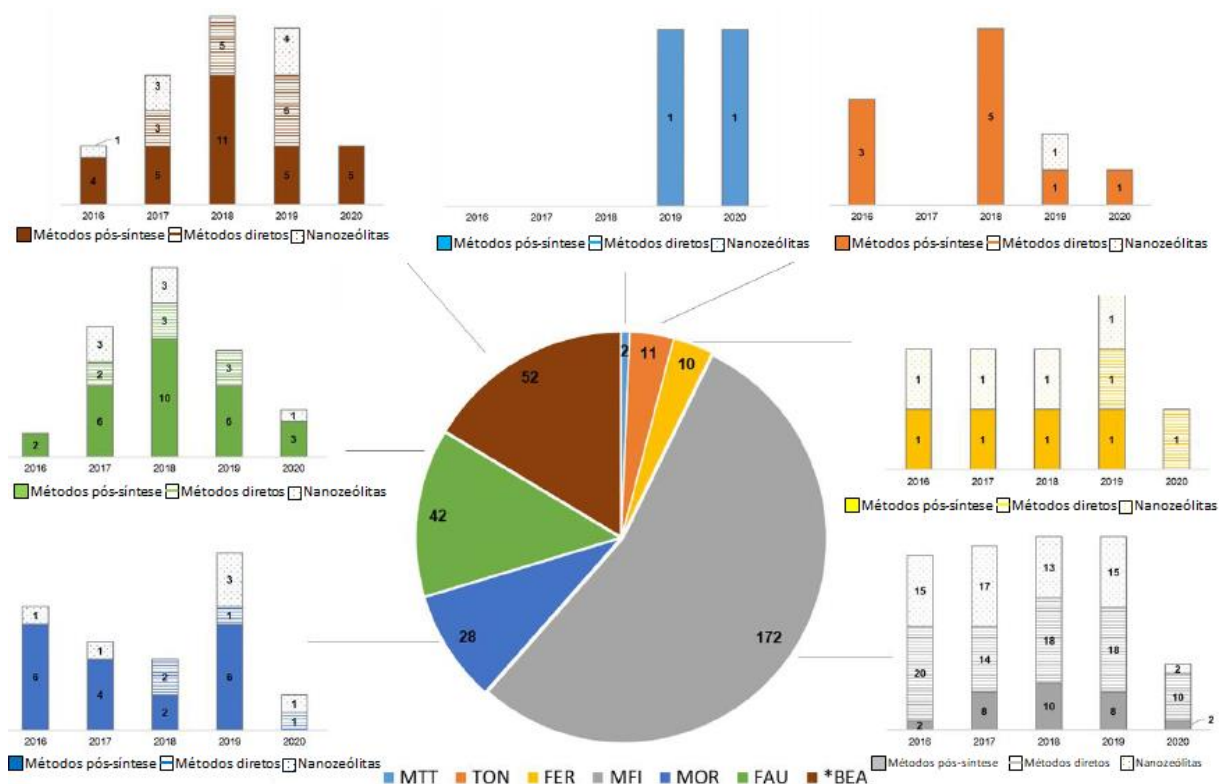
Fonte: Adaptado de ENNAERT *et al.*, 2016.

Nas últimas décadas, várias formas foram desenvolvidas para produzir zeólitas hierárquicas. Esses caminhos podem ser classificados em i) métodos diretos e ii) métodos pós-síntese. Métodos diretos são considerados não destrutivos, quando o sistema hierárquico é criado durante a síntese da zeólita. Já os métodos pós-síntese são realizados para zeólitas previamente sintetizadas, onde o material hierárquico é criado após procedimentos de pós-tratamento. Removendo parte da estrutura da zeólita e, em alguns casos, recristalizando-a,

mesoporos podem ser gerados. Esses últimos métodos, portanto, são considerados destrutivos. Uma terceira classe de sistemas hierárquicos são as nanozeólitas, que podem tanto ser produzidas de forma direta como pelo método pós-síntese.

A Figura 10 mostra uma visão geral do número de publicações por ano (de 2016 a 2020) em relação às técnicas de síntese de zeólitas hierárquicas supracitadas, onde as topologias apresentadas são de zeólitas com anéis de 10 e 12 membros com relevância em seu uso industrial. O gráfico mostra que estudos de hierarquização para zeólitas do tipo FER são pouco explorados em comparação a outras topologias, essa diferença pode refletir a facilidade ou interesse de estudo de cada estratégia na zeólita utilizada (KERSTENS *et al.*, 2020).

Figura 10 - Visão geral da quantidade de publicações sobre técnicas de síntese de zeólitas hierárquicas de diferentes topologias.



Fonte: KERSTENS *et al.*, 2020.

3.5.1 Métodos diretos

Os métodos diretos se baseiam no fato de que os mesoporos são criados durante a síntese da zeólita. Normalmente, o gerador de mesoporos é adicionado à síntese, embora existam

métodos sem a presença de direcionadores. De um modo geral, esses métodos são subdivididos em: i) direcionadores flexíveis (*soft template*) e ii) direcionadores rígidos (*hard template*).

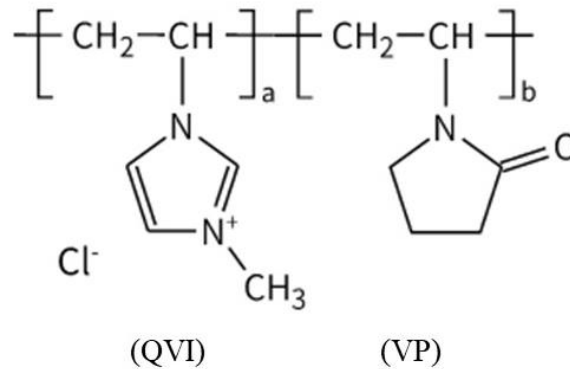
3.5.1.1 Direcionadores flexíveis (*soft template*)

Durante a síntese da zeólita, existe o método em que o direcionador de estrutura e o gerador de mesoporos são adicionados, exercendo as suas funções específicas de formador de microporos e mesoporos, respectivamente. Materiais como surfactantes, polímeros ou organossilanos são considerados direcionadores flexíveis (BAI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2019; MÖLLER e BEIN., 2013; KOOHSARYAN e ANBIA, 2016; VALTCHEV e MINTOVA, 2016; NA e SOMORJAI, 2015), que podem atuar como um suporte físico, por exemplo, formando micelas, em torno das quais os mesoporos podem ser formados; ou também podem interagir quimicamente com a fase zeolítica (MÖLLER e BEIN., 2013).

No presente trabalho, foi utilizado um polímero do grupo poliquatérnio, que se trata de uma designação da *International Nomenclature of Cosmetic Ingredient* (INCI) para vários polímeros policatiônicos usados principalmente na indústria de produtos capilares. Poliquatérnio é um neologismo usado para enfatizar a presença de centros de amônio quaternário no polímero. Dentre as justificativas para o uso desses polímeros em produtos como xampus e condicionadores está a sua natureza catiônica. Valores de pH acima do ponto isoelétrico (faixa de pH onde há neutralidade de cargas) fazem com que a superfície capilar se carregue negativamente, aumentando a eletricidade estática e repulsão entre os fios. Assim, ingredientes carregados positivamente como esses são atraídos pelas cargas negativas.

Segundo Koohsaryan e Anbia (2016), a escolha do agente promotor de mesoporos é muito importante, uma vez que dentre as suas propriedades, essa precisa ser hidrotérmicamente estável durante a síntese de zeólitas. O polímero utilizado nas sínteses da presente pesquisa foi o poliquatérnio-16, um reagente solúvel em água e com elevado peso molecular (aproximadamente 80.000 g/mol). Trata-se de um copolímero dibloco de vinilimidazol quaternizado (QVI) e vinilpirrolidona (VP) de caráter catiônico, conforme mostra a Figura 11. LUVIQUAT é o nome comercial do polímero em solução aquosa, um líquido viscoso de coloração amarelada. Até onde se sabe, não existem trabalhos reportados na literatura para a síntese da ferrierita com o uso desse polímero.

Figura 11 - Estrutura da unidade do copolímero poliquatérnio-16.



Fonte: Adaptado de GMAHL e RUESS, 1993.

O esquema da Figura 12 mostra o processo de síntese da zeólita FER hierárquica com a utilização do agente direcionador de estrutura etilenodiamina (EDA) e do agente promotor de mesoporos LUVIQUAT. Interagindo com o agente direcionador de estrutura EDA, as espécies de aluminossilicato são hidrolisadas para formar o precursor zeólita ferrierita carregado negativamente onde após, o precursor e o polímero catiônico sofrem uma automontagem durante a cristalização (SCOTT *et al.*, 2013; SERRANO *et al.*, 2013). Desta forma, o polímero é incorporado aos cristais da zeólita para finalmente ser removido após calcinação a alta temperatura (em torno de 500 °C), formando assim mesoporos secundários na estrutura zeolítica.

Figura 12 – Ilustração esquemática da zeólita ferrierita mesoporosa usando o polímero catiônico LUVIQUAT.



Fonte: Adaptado de QU *et al.*, 2020.

Um outro método para a obtenção de zeólita hierárquica em uma única etapa é a utilização de um direcionador “dois em um” (direcionador de estrutura e gerador de mesoporos simultaneamente), que consiste em uma cadeia alquil hidrofóbica de um lado e um grupo de amônio quaternário hidrofílico do outro. A cauda hidrofóbica participará da formação das micelas e, portanto, será responsável pela formação dos mesoporos e a cabeça hidrofílica da formação dos microporos da zeólita (BAI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2019; MÖLLER e BEIN, 2013).

Muitos trabalhos de síntese direta com a utilização de polímeros são reportados na literatura, seja pelo método DGC ou pelo método convencional hidrotérmico. Zhou e colaboradores (2011) empregaram copolímeros em bloco (F127, P123 ou Brij) na síntese de ZSM-5 mesoporosa utilizando um processo de cristalização assistida por vapor. Zhou *et al.*, (2013) usaram o copolímero F127 e o surfactante catiônico cetiltrimetil amônio como direcionadores de estrutura na síntese de ZSM-5 mesoporosa através da síntese hidrotérmica. Com a ajuda de copolímeros em bloco, a agregação de cristais cria os maiores canais de mesoporos nas zeólitas (ZHAO *et al.*, 2016). Zhao e coautores (2016) relataram a síntese direta de zeólita Y mesoporosa, usando o copolímero em bloco (Pluronic F127) como gerador de mesoporos. A zeólita apresentou dois tipos de mesoporos: pequenos e grandes. Segundo os autores, o Pluronic F127 introduziu mesoporos nas amostras da zeólita, resultando em melhorias nas propriedades ácidas e catalíticas do sólido.

Dentre os surfactantes, os sais de poliquatérnio se mostraram um tipo de agente direcionador de estrutura promissor para a síntese de zeólitas hierárquicas (HAN *et al.*, 2018). Zhu *et al.*, (2014) relataram a preparação de zeólita beta hierárquica usando poliquatérnio-6 como um molde direcionador de estrutura bifuncional para produzir microporos e mesoporos em zeólitas simultaneamente. Du *et al.*, (2017) relataram a síntese da zeólita TS-1 hierárquica com mesoporos intracristalinos usando o poliquatérnio-6 (PDADMAC) como agente direcionador de mesoporos e Han *et al.*, (2018) sintetizaram a mesma zeólita na presença do poliquatérnio-7.

Utilizando um agente direcionador de estrutura combinado com um promotor de mesoporos, Bolshakov *et al.*, (2019) produziram a ferrierita hierárquica na presença de N-metilpirrolidina (NMP) (como direcionador orgânico) e brometo de N, N-metilhexadecilpirrolidínio (C16NMP) (como gerador de mesoporos), obtendo uma ferrierita altamente cristalina e ácida com a presença de micro e mesoporos. Em um segundo trabalho, Bolshakov e colaboradores (2020) descreveram a síntese da ferrierita hierárquica através da transformação de um precursor do tipo FAU na presença de NMP (como direcionador orgânico)

e do gerador de mesoporos anfifílico brometo de 1,2-dimetil-3-hexadecil-1H-imidazol-3-íon (C16dMI_{mz}). Uma zeólita ferrierita fortemente cristalina foi apresentada com alta mesoporosidade e pequeno tamanho de cristal, onde em relação ao estudo anterior esse material apresentou uma maior densidade de sítios ácidos.

3.5.1.2 Direcionadores rígidos (*hard template*)

Assim como os direcionadores flexíveis, os direcionadores rígidos também podem ser utilizados junto com agentes direcionadores de estrutura para a síntese de zeólitas hierárquicas. São materiais sólidos com estrutura relativamente rígida, como por exemplo espécies carbonáceas, poliméricas e biológicas. Durante a síntese, esse tipo de direcionador atua como um molde em torno do qual a zeólita microporosa é formada. Este composto então pode ser removido através do processo de calcinação ou dissolução, criando meso/macroporos no lugar onde estavam os direcionadores rígidos. Em geral, esses direcionadores são quimicamente inertes; admitem o controle do tamanho de mesoporo; são de fácil remoção após a síntese, embora exijam altas temperaturas para isso, podendo levar a perdas do produto e suas aplicações são limitadas devido a um caráter mais hidrofóbico. Zeólitas hierárquicas sintetizadas com esse tipo de direcionador normalmente são menos estáveis hidrotérmica e mecanicamente, além de possuírem interconectividade muito baixa entre os mesoporos (KERSTENS *et al.*, 2020; BAI *et al.*, 2019; FELICZAK-GUZIŁ, 2018; JIA *et al.*, 2019; KOOHSARYAN e ANBIA, 2016; LI *et al.*, 2014; MÖLLER e BEIN, 2013).

3.5.2 Métodos pós-síntese

3.5.2.1 Desaluminação

A desaluminação é o método mais antigo usado para introduzir mesoporos em uma zeólita. É utilizado industrialmente desde meados dos anos 1960 para aumentar a estabilidade de zeólitas microporosas de alto teor de alumínio, pois ao remover o Al da estrutura, a acidez e a relação SiO₂/Al₂O₃ são alteradas. Além disso, zeólitas desaluminadas também aumentam a mesoporosidade do material. Nessa técnica, o processo pode ser realizado com o uso de vapor, de ácido ou através de tratamento térmico (BAI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2014; MÖLLER e BEIN, 2013).

Tradicionalmente, os tratamentos a vapor são realizados em temperaturas superiores a 500 °C em uma atmosfera de vapor de água, causando a quebra das ligações Al-O-Si e a formação de defeitos. O Al liberado permanecerá na superfície da zeólita e nos poros como Al extra-estrutural, enquanto o Si menos estável se moverá para as regiões empobrecidas de Al criando regiões ricas em Si. Dessa forma, uma parte da estrutura amorfa gerada durante a desaluminação é recuperada com a criação dos mesoporos. O uso de vapor durante o tratamento causa uma mobilidade melhorada de Al e Si em comparação com tratamentos térmicos sem o seu uso. Geralmente uma lavagem ácida é realizada após o tratamento com vapor para remover o Al que permanece na forma de detritos, abrindo os mesoporos formados anteriormente. O tratamento com ácido forte é utilizado para hidrolisar as ligações Si-O-Al, onde neste caso o Al é imediatamente removido da estrutura, aumentando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e promovendo a formação de mesoporos sem a necessidade de uma lavagem ácida adicional (BAI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2014; MÖLLER e BEIN, 2013; KOOHSARYAN e ANBIA, 2016; VALTCHEV e MINTOVA, 2016; CHAL *et al.*, 2011; VAN DONK *et al.*, 2003).

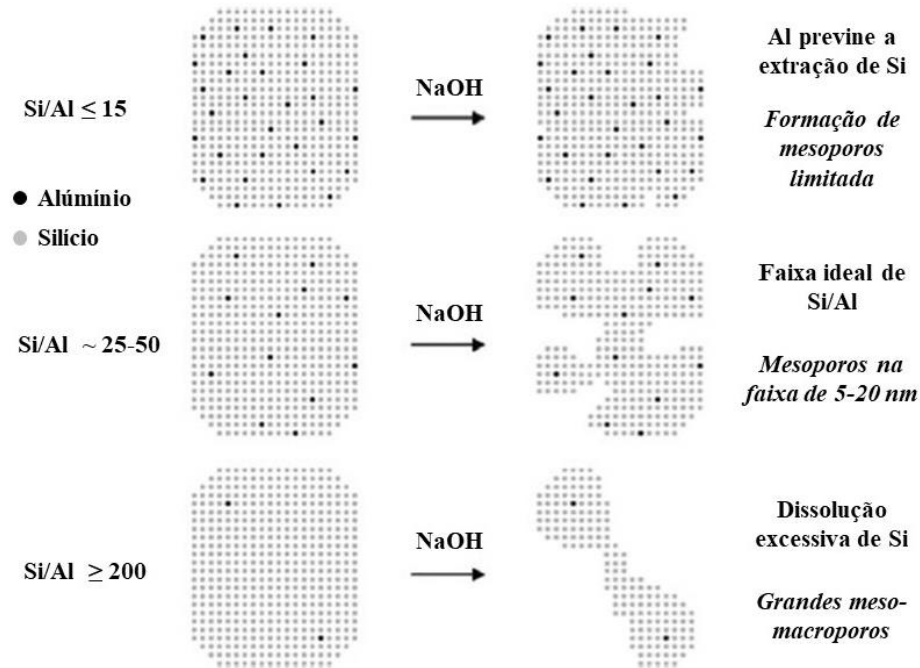
Dentre as desvantagens do uso da técnica de desaluminação estão: amorfização parcial causando redução de cristalinidade relativa da zeólita; muitas vezes não há conexão entre as cavidades e os mesoporos formados, ou estes estão dentro da estrutura, o que significa que eles não estão conectados à superfície e que, portanto, não são ideais para a difusão de moléculas no cristal (BAI *et al.*, 2019; FELICZAK-GUZIK, 2018; JIA *et al.*, 2019; VAN DONK *et al.*, 2003).

3.5.2.2 Dessilicação

Ao promover o contato entre a zeólita e uma solução alcalina, as ligações Si-O-Si são seletivamente hidrolisadas causando a remoção preferencial de Si da estrutura, formando assim os mesoporos. O processo é preferencialmente iniciado na superfície do cristal da zeólita causando defeitos estruturais, sendo assim, a morfologia do cristal tem um impacto importante no processo de dessilicação. Além disso, a estrutura Al e a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita microporosa são fatores importantes durante a dessilicação, pois a carga do Al impede a extração de espécies vizinhas de Si (Figura 13). (BAI *et al.*, 2019; FELICZAK-GUZIK, 2018; JIA *et al.*, 2019; VAN DONK *et al.*, 2003). Frequentemente o Al é lixiviado da estrutura durante a dessilicação, mas precipita novamente na superfície da zeólita formando uma camada amorfa bloqueando seus microporos. Esses alumínio residuais podem ser removidos em uma etapa

posterior através de uma lavagem com ácido moderado, abrindo os microporos novamente (MÖLLER e BEIN, 2013).

Figura 13 – Representação esquemática da influência do teor de Al no processo de dessilicação de zeólitas MFI em solução de NaOH.



Fonte: Adaptado de QU *et al.*, 2020.

Mesoporos interconectados podem ser formados através do processo de dessilicação, enquanto, normalmente, a zeólita mantém seu caráter microporoso. Entretanto, o uso de soluções alcalinas muito concentradas leva à perda de material zeolítico, o que pode acarretar em uma drástica diminuição de microporosidade. Sendo assim, o rendimento de sólido pós tratamento alcalino deve ser levado em consideração (LI *et al.*, 2014; MÖLLER e BEIN, 2013).

O procedimento mais comum para dessilicação é tratar as amostras de zeólita com solução de NaOH 0,2 M por 30 min a 65 °C, com uma proporção de zeólita para solução de 33 g/L. No entanto, diferentes tipos de zeólitas apresentaram características diferentes nas condições padrão de tratamento de dessilicação (JIA *et al.*, 2019).

A dessilicação tem se mostrado um método de geração de mesoporos simples, eficiente e amplamente aplicado a muitos tipos de zeólitas, incluindo as com topologia MFI, MTW, MOR, BEA, AST, FER, MWW, IFR, STF, CHA, FAU, TON e TUN (WEI e SMIRNIOTIS, 2006; GROEN *et al.*, 2007; GROEN *et al.*, 2008; PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2008; BONILLA *et al.*, 2009; MOKRZYCKI *et al.*, 2009; DE JONG *et al.*, 2010; MUSILOVÁ PAVLACKOVÁ

et al., 2010; SOMMER *et al.*, 2010; VERBOEKEN *et al.*, 2010; KUBU *et al.*, 2011; QIN *et al.*, 2011; VERBOEKEN *et al.*, 2011; VERBOEKEND *et al.*; 2012).

Groen *et al.*, (2008) relataram que a zeólita beta apresentou alta extração de silício e gerou muitos mesoporos devido à menor estabilidade do alumínio em sua estrutura do que na ZSM-5 ou mordenita, mas também causou grandes perdas de microporosidade e cristalinidade. Outro exemplo é a ZSM-22, relatado por Verboekend *et al.*, (2011), onde a geração de área superficial dos mesoporos pelo tratamento com NaOH é menor em comparação a zeólita MFI. Após o tratamento ácido brando, a área de mesoporos aumentou de 95 para 114 m²/g, e 90% da microporosidade original foi restaurada, enquanto apenas 37% da acidez original de Brønsted permaneceu após o tratamento. A eficiência de dessilicação é relativamente baixa em comparação com a da ZSM-5, provavelmente devido à morfologia da ZSM-22.

Pereira *et al.*, (2017) utilizou apenas o procedimento de dessilicação com NaOH para introduzir mesoporos na ferrierita. Em comparação com a ferrierita precursora, observou-se um aumento da área de mesoporos, enquanto o volume de microporos diminuiu ligeiramente. O catalisador também perdeu cristalinidade. Recentemente, Catizzone *et al.*, (2019) relataram a pós-síntese da zeólita FER por tratamentos sequenciais com soluções de NaAlO₂, HCl e NaOH. Os materiais obtidos apresentam alto volume mesoporoso e nenhuma alteração significativa na acidez. Mais importante, a zeólita FER hierárquica apresentou superioridade para a conversão de metanol em éter dimetílico através da reação de desidratação, apesar da formação de subprodutos em altas temperaturas.

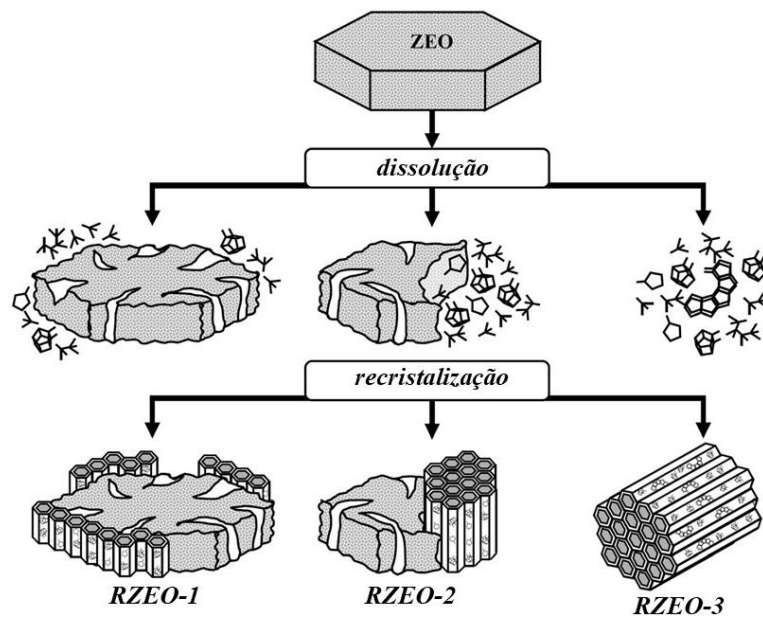
Nguyen *et al.*, (2021) produziram uma zeólita ferrierita mesoporosa através do método de dessilicação-recristalização. Eles relataram que as estruturas mesoporosas com uma distribuição de tamanho de mesoporos na faixa de 5-40 nm para a FER derivada de sementes com a copresença do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) alteraram amplamente a quantidade de sítios ácidos de Brønsted, bem como sua cristalinidade. O aumento desses sítios ácidos, com defeitos menores, foram responsáveis por um aumento da atividade catalítica na reação de carbonilação de éter dimetílico em fase gasosa, com menor formação de precursores de coque devido a difusão mássica facilitada pela presença de grandes mesoporos.

3.5.2.3 Dissolução-recristalização

A técnica baseada na recristalização de uma zeólita parcialmente dissolvida também é usada para a obtenção de zeólitas hierárquicas. Inicialmente, parte do material sofre dessilicação por tratamento alcalino, para posteriormente ser recristalizado com o reagrupamento das

espécies dissolvidas e dispersas na fase mesoporosa. A recristalização é realizada por tratamento hidrotérmico em presença de um surfactante. O nível de dissolução-recristalização pode influenciar na obtenção do tipo de zeólita hierárquica (KERSTENS *et al.*, 2020). A ilustração da Figura 14 mostra que: RZEO-1 consiste na mesma fase zeolítica que o material original e é revestido por uma fina película de material mesoporoso; RZEO-2 é um material compósito que consiste em uma fase zeolítica e uma fase mesoporosa, que pode ser amorfa ou ordenada e RZEO-3 é um material que foi completamente recristalizado, contendo apenas uma fase mesoporosa (normalmente MCM-41) (IVANOVA e KNYAZEVA, 2013).

Figura 14 – Representação esquemática do procedimento de recristalização levando a diferentes tipos de materiais.



Fonte: Adaptado de IVANOVA e KNYAZEVA, 2013.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente seção é mostrada a metodologia, os reagentes utilizados e as técnicas de caracterizações que foram utilizadas no estudo da síntese de zeólita ferrierita micro-mesoporosa.

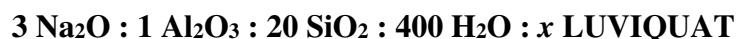
4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para o preparo das zeólitas do tipo FER através do método VPT foram utilizados os seguintes reagentes:

- Fonte de Silício: Sílica Coloidal (40%, Sigma-Aldrich);
- Fonte de Alumínio: Aluminato de sódio (54,5% Al_2O_3 ; 43,3% Na_2O , Sigma-Aldrich);
- Direcionador orgânico: Etilenodiamina (EDA) (99%, Sigma-Aldrich);
- Fonte de sódio: Hidróxido de sódio (98%, Sigma-Aldrich);
- Cristais sementes: Ferrierita comercial NH_4FER (CP914C, Zeolyst);
- Agente promotor de mesoporosidade: Polímero LUVIQUAT (40%, Sigma-Aldrich);
- Solvente: Água destilada.

4.2 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

A composição e a metodologia do preparo das misturas reacionais utilizadas foram adaptadas do estudo realizado por Cheng *et al.*, (2006a). Para o preparo do gel úmido, os reagentes foram adicionados respeitando-se as proporções estequiométricas para a obtenção de misturas com a seguinte composição molar:



Onde o valor de x foi adequado à mistura para que a massa do polímero LUVIQUAT acrescentada equivalha a 20, 40 ou 60% da massa total de sílica (SiO_2).

Inicialmente, foram preparadas as soluções I (aluminato de sódio + 1/3 da água total) e II (hidróxido de sódio + 1/3 da água total). Enquanto que a solução III foi obtida misturando-

se as anteriores e adicionando a sílica coloidal. Esta mistura foi então submetida a agitação e aquecimento por um período de 60 min. Posteriormente foi adicionada uma suspensão de sementes de ferrierita NH_4FER (dispersão feita em 1/3 da água total da síntese) à solução III, ainda sob agitação, até completa homogeneização. O polímero LUVIQUAT foi então adicionado à solução III sob agitação por mais 60 min. O gel úmido então foi secado em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ até a remoção da maior parte da água presente na suspensão (cerca de 12 h). Após a secagem, o gel foi triturado em um moinho analítico básico para posterior cristalização. A Figura 15 resume o procedimento desde o preparo da mistura reacional até a obtenção do gel seco.

Figura 15 – Esquema do procedimento de preparo do gel seco para síntese da zeólita ferrierita.



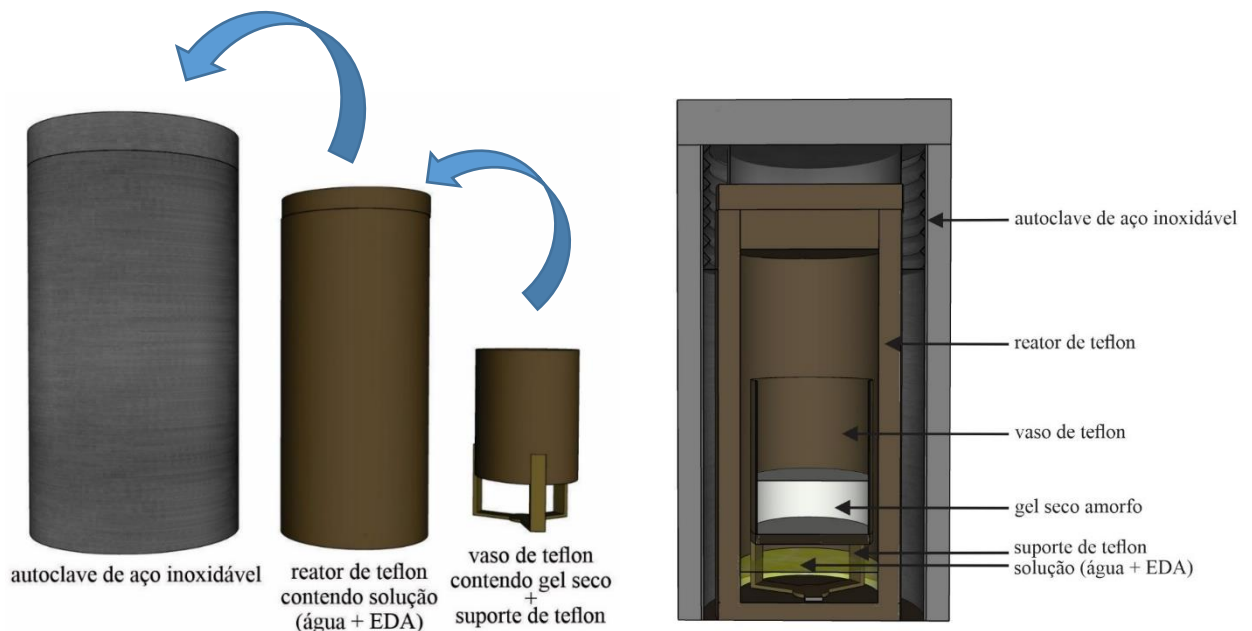
Fonte: Autor, 2022.

Logo após a obtenção do gel seco, este foi levado para um aparato próprio para a síntese por transporte em fase vapor. O gel seco foi colocado em um recipiente de teflon que foi fixado a um suporte, onde este conjunto foi inserido dentro de um vaso de teflon maior contendo em seu fundo uma fase líquida com água destilada e etilenodiamina (EDA) em uma proporção 2:1 (v/v). O reator foi então colocado dentro de uma autoclave de aço inoxidável, que foi então levada para uma estufa a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por períodos de 12, 24, 36, 48 e 60 h para se obter um tempo ideal de síntese. O processo de cristalização acontece pelo método VPT, devido ao contato do

vapor gerado pelo aquecimento da fase líquida no fundo do reator com a fase sólida acima no vaso de teflon. A Figura 16 apresenta a ilustração do aparato utilizado em detalhes.

Comparado com o método tradicional de síntese hidrotérmica, o método de conversão em gel seco pode encurtar o tempo de cristalização, economizar energia e reduzir a emissão de solventes residuais (CHEN *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2014; JIA *et al.*, 2018). Além disso o tratamento a vapor no processo DGC poderia induzir uma nucleação instantânea nos precursores de gel seco e condensar os cristalitos em agregados zeolíticos na presença das moléculas do polímero, formando assim estruturas hierárquicas automontadas (MÖLLER *et al.*, 2011).

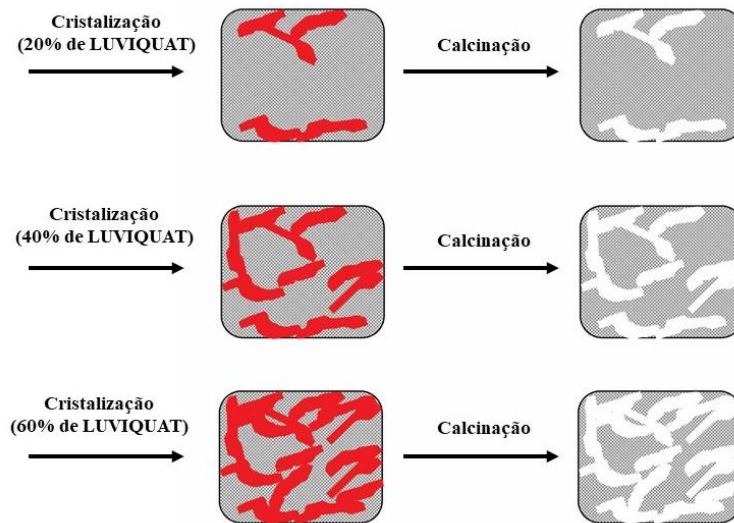
Figura 16 - Esquema do aparato utilizado para a síntese DGC pelo método VPT.



Fonte: Autor, 2022.

O teor de polímero também foi testado a fim de se avaliar a presença de mesoporidade secundária na estrutura da ferrierita. A quantidade de polímero adicionado ao gel seco precursor foi considerada em termos da massa de sílica do meio reacional, nas proporções de 20, 40 e 60%. Considerando que todo o polímero interaja quimicamente bem e seja completamente introduzido (ou pelo menos em sua maior parte) à matriz microporosa da zeólita, espera-se que, após a calcinação, essa quantidade adicionada inicialmente tenha influência na formação da mesoporosidade (Figura 17).

Figura 17 – Ilustração da influência da quantidade de LUVIQUAT na criação de mesoporos secundários.



Fonte: Autor, 2022.

Uma amostra de controle foi sintetizada sob as mesmas condições, porém sem a presença do polímero LUVIQUAT, esta amostra serviu como comparação para a avaliação dos resultados de caracterização. Após a síntese, a autoclave foi resfriada bruscamente em água corrente. O material sólido foi então retirado, lavado e filtrado diversas vezes até atingir um pH próximo de 7. Em seguida, a amostra foi secada em estufa a 100 °C durante toda a noite.

A determinação do rendimento percentual de sólido após a síntese foi feita pesando-se a massa de gel seco inicial e a massa do sólido final. O valor do rendimento foi calculado através da Equação 2, baseada na equação utilizada por Silva (2021).

$$\text{Rendimento após a síntese (\%)} = \left(\frac{\text{Massa do sólido obtido}}{\text{Massa do gel seco}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

4.3 CALCINAÇÃO DOS MATERIAIS

Após a etapa de secagem, os materiais sintetizados foram submetidos a uma calcinação em um forno do tipo mufla microprocessado Tecnal EDG 3000-10P, com o objetivo de eliminar o agente direcionador orgânico e o polímero LUVIQUAT (este quando adicionado) 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, mantendo-se nessa temperatura por 6 h.

4.4 OBTENÇÃO DO MATERIAL NA SUA FORMA ÁCIDA (TROCA IÔNICA)

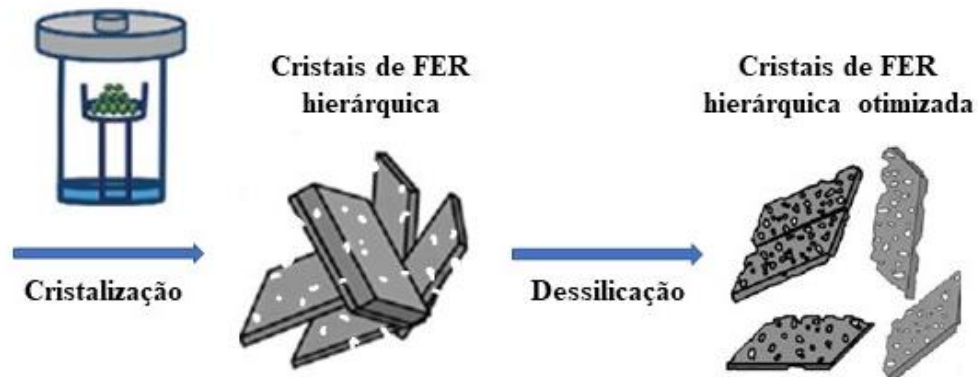
As amostras FER foram submetidas a troca iônica para conversão na forma ácida. O procedimento consistiu no tratamento dos materiais calcinados (em sua forma sódica) com uma solução de 0,1 molar de nitrato de amônio (NH_4NO_3 , 99%, Sigma-Aldrich) mantida sob agitação mecânica por 2 h a 65 °C, usando a proporção de 1 g de sólido para cada 50 mL de solução. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes (totalizando 3 trocas) para se atingir um alto grau de troca dos cátions Na^+ compensando cargas na estrutura por cátions NH_4^+ . Após a realização das trocas, os sólidos foram recuperados por centrifugação e lavados com água destilada até pH neutro, para então serem secos em estufa a 80 °C por 24 horas. Por fim, o material resultante foi submetido a um novo tratamento térmico, sob fluxo de ar sintético de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e uma taxa de aquecimento de 2 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ até 550 °C por 6 h, para remoção dos cátions amônios e consequente formação de sítios ácidos na estrutura da zeólita.

4.5 TRATAMENTO ALCALINO (PÓS-SÍNTESE)

Para este trabalho, o procedimento de tratamento alcalino utilizado foi baseado em condições adotadas por Bonilla *et al.*, (2009), que avaliaram a dessilicação da zeólita ferrierita para geração de porosidade. O tratamento alcalino das amostras calcinadas foi realizado em um reator de 300 mL, modelo Parr 4560, utilizando uma solução de 0,2 molar de hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Sigma-Aldrich) a 80 °C por 6 h sob agitação de 250 rpm, usando uma proporção de 3,3 g de sólido por 100 mL de solução alcalina. Após o período de tratamento, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C por 24 h. Finalizando, os materiais foram calcinados a 550 °C por 6 h, sob fluxo de ar de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 2 °C $\cdot\text{min}^{-1}$. Esse tratamento pós-síntese permite um maior ganho de mesoporosidade devido à ação do próprio método somado ao acesso facilitado aos cristais da zeólita através de mesoporos pré-formados pela síntese direta da ferrierita (Figura 18). O rendimento percentual de sólido após a dessilicação foi calculado através da Equação 3 (BONILLA *et al.*, 2009).

$$\text{Rendimento após a dessilicação} = \left(\frac{\text{massa de sólido recuperado}}{\text{massa de sólido inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Figura 18 – Metodologias utilizadas para a obtenção da zeólita ferrierita hierárquica.



Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2021.

4.6 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura das amostras e a descrição do preparo das zeólitas FER estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Código e descrição das amostras.

Código da amostra	Descrição
FER-BRA	Amostra sintetizada com etilenodiamina
FERLUV20%	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 20% de LUVIQUAT
FERLUV40%	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 40% de LUVIQUAT
FERLUV60%	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 60% de LUVIQUAT
FER-BRA-DES	Amostra sintetizada com etilenodiamina submetida ao tratamento alcalino
FERLUV20%-DES	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 20% de LUVIQUAT submetida ao tratamento alcalino
FERLUV40%-DES	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 40% de LUVIQUAT submetida ao tratamento alcalino
FERLUV60%-DES	Amostra sintetizada com etilenodiamina e 60% de LUVIQUAT submetida ao tratamento alcalino

Fonte: Autor, 2022.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de técnicas de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-desorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.7.1 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)

A espectrometria de raios X por energia dispersa (EDX) foi utilizada para determinar a composição química das amostras através da análise qualitativa, possibilitando a identificação das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos sólidos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX - 720, que analisa a faixa de elementos do sódio (^{11}Na) ao urânio (^{92}U), com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia K_α , K_β , L_α e L_β de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Na-U), onde, para este trabalho, apenas as linhas de energia correspondentes ao Si e Al foram selecionadas.

O preparo das amostras para a obtenção dos espectros consistiu em colocá-las em recipientes cobertos com filme de polietileno (parcialmente lacrados), onde os mapeamentos foram realizados sob atmosfera de ar com colimador de 10 mm.

4.7.2 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) pelo método pó foi utilizada para a obtenção dos difratogramas das amostras. O equipamento utilizado foi o difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre $3-40^\circ$, com velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e um passo de $0,02^\circ$. A cristalinidade relativa dos materiais foi calculada dividindo-se a soma das áreas dos picos característicos (região 2θ entre $9,3$ e $25,7^\circ$) de cada material pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão, considerada 100% cristalina, conforme a Equação 4. Para realizar este cálculo, foram selecionados picos característicos da ferrierita localizados em $2\theta = 9,3^\circ, 22,3^\circ, 23,5^\circ, 25,2^\circ$ e $25,7^\circ$ (WEI *et al.*, 2019).

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\sum \text{Área dos picos da amostra}}{\sum \text{Área dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de transmitância foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu modelo IRTrace-100, na região do infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para o preparado das pastilhas, as amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr) (agente dispersante) numa concentração de aproximadamente 1%, em seguida, homogeneizadas em um almofariz e então analisadas.

4.7.4 Análises térmicas (TG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, da temperatura ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$ e com uma vazão de ar de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Em cada análise cerca de 10 mg de cada amostra foi pesada e acondicionada em um cadinho de alumina com volume de 70 μL . Estes testes foram feitos para analisar o comportamento térmico dos materiais, estimando a quantidade de água, de direcionador orgânico etilenodiamina (EDA) e de polímero LUVIQUAT.

4.7.5 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As análises de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras foram realizadas no equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 a -196 $^{\circ}\text{C}$, na faixa de pressão parcial P/P_0 entre 0,01 e 0,99. As amostras foram previamente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo de 2 μmHg a 350 $^{\circ}\text{C}$, para a remoção de espécies indesejáveis fisicamente adsorvidas na superfície do material. Através dessa técnica foi possível calcular valores de área superficial específica (A_{BET}) pelo método BET; área superficial externa (A_{ext}), área microporosa (A_{micro}) e volume microporoso (V_{micro}) pelo método *t-plot* e volume total de poros (V_{T}) pelo método *single-point* em $P/P_0 = 0,99$, assumindo que todo o N_2 adsorvido se encontra no estado líquido. O volume de mesoporos ou porosidade secundária (V_{mes}) foi calculado subtraindo o volume microporoso do volume total de poros (REZAYAN e TAGHIZADEH, 2018) e a distribuição de tamanho de poros a partir da isoterma de adsorção pelo método BJH.

A partir dos dados de volume de microporos e de volume de mesoporos da amostra padrão (sintetizada sem adição de polímeros, porém pela rota de conversão de gel seco) foram calculados os percentuais de variação do volume de microporos e de mesoporos das amostras formadas na presença de LUVIQUAT e após o tratamento pós-síntese em condições alcalinas. Esses parâmetros foram estimados com base nas Equações 5 e 6.

$$\Delta V_{micro}(\%) = \frac{(V_{micro_amostra} - V_{micro_padrão})}{V_{micro_padrão}} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, $\Delta V_{micro}(\%)$ é a variação percentual do volume de microporos em relação a amostra padrão; $V_{micro_amostra}$ é o volume de microporos da amostra sintetizada e $V_{micro_padrão}$ é o volume de microporos da amostra padrão (ou branca).

$$\Delta V_{meso}(\%) = \frac{(V_{meso_amostra} - V_{meso_padrão})}{V_{meso_padrão}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde, $\Delta V_{meso}(\%)$ é a variação percentual do volume de mesoporos em relação a amostra padrão; $V_{meso_amostra}$ é o volume de microporos da amostra sintetizada e $V_{meso_padrão}$ é o volume de mesoporos da amostra padrão (ou branca).

A determinação dos parâmetros $\Delta V_{micro}(\%)$ e $\Delta V_{meso}(\%)$ são importantes para caracterizar uma metodologia de formação de porosidade secundária em zeólitas. Um método desejável para introduzir mesoporos em zeólitas deve apresentar baixos valores de $\Delta V_{micro}(\%)$, ou seja, deve preservar os microporos típicos das zeólitas, enquanto que deve ter valores elevados de $\Delta V_{meso}(\%)$, indicando a geração de mesoporos ou porosidade secundária.

4.7.6 Microscopia eletrônica de varredura

Através da técnica de MEV foi possível observar a morfologia, a homogeneidade e o tamanho dos cristais das zeólitas produzidas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu modelo SSX-550 Superscan, operando entre 10 e 25 kV. O preparo dos materiais se deu através da dispersão dos sólidos em 1 mL de acetona seguido de banho ultrassônico por 30 minutos para melhorar a dispersão dos cristais. Em seguida as amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra, onde foram submetidas a uma etapa de metalização durante 5 minutos com alvo de ouro e corrente de 10 mA por um metalizador da Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701, para melhorar a condução dos materiais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE

A Tabela 4 mostra os dados obtidos durante as etapas de síntese e pós-síntese das amostras de ferrierita (FER) (FER-BRA, FERLUV20%, FERLUV40% e FERLUV60%) sintetizadas e tratadas, onde se tem o rendimento em porcentagem de sólido após a síntese pelo método gel seco e após a dessilicação, assim como os valores de SAR calculados a partir dos resultados de EDX.

Tabela 4 - Resultados obtidos a partir das sínteses e pós tratamento.

Amostra	Rendimento (%)	Razão SiO₂/Al₂O₃ (teórica)	^cRazão SiO₂/Al₂O₃ (final)
FERBRA	63 ^a	20	18
FERBRA-DES	88 ^b	---	16
FERLUV20%	63 ^a	20	18
FERLUV20%-DES	82 ^b	---	16
FERLUV40%	63 ^a	20	18
FERLUV40%-DES	75 ^b	---	15
FERLUV60%	60 ^a	20	20
FERLUV60%-DES	75 ^b	---	16

Fonte: Autor, 2022.

^aRendimento após a síntese calculado a partir da Equação 2.

^bRendimento após o tratamento de dessilicação calculado a partir da Equação 3.

^cObtido através das medidas de EDX.

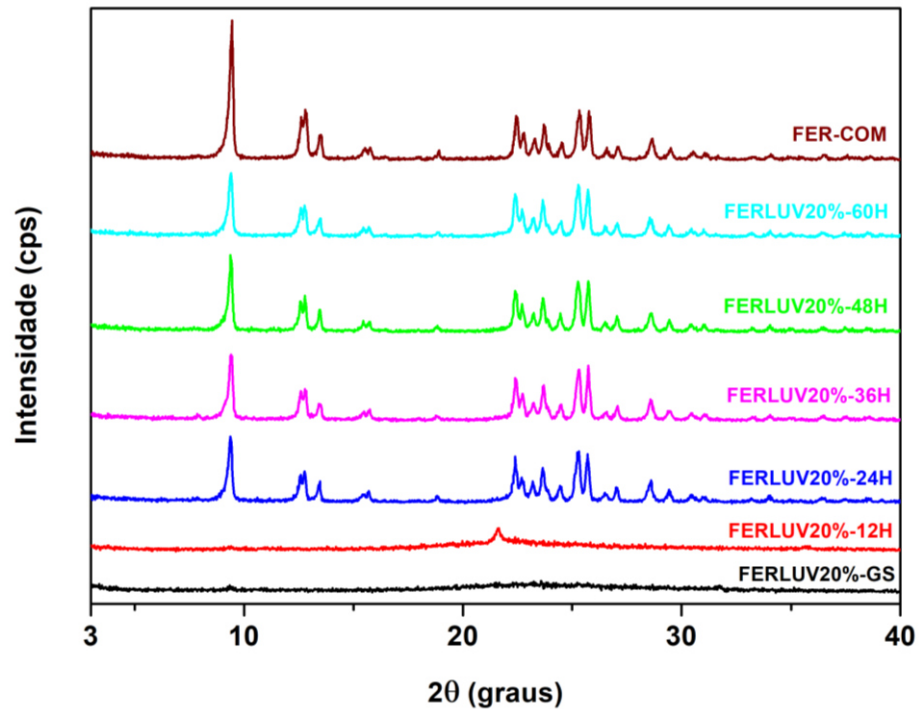
Os resultados obtidos das amostras sintetizadas (FERBRA, FERLUV20%, FERLUV40% e FERLUV60%) de rendimento de sólido (entre 60 e 63%) e razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR) (entre 18 e 20), denotam comportamento similar entre os sistemas com e sem polímero, indicando que o LUVIQUAT não altera o meio reacional no processo de obtenção (de forma a inibir ou acelerar) da fase sólida, e tão como do caráter ácido dos materiais (razão SiO₂/Al₂O₃). O tratamento de dessilicação promoveu uma redução nos valores de rendimento e do SAR de todas as amostras, isto sendo devido à extração parcial de sílica da rede estrutural zeolítica (GROEN, MOULIJN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; VERBOEKEND e PEREZ-RAMIREZ, 2011b).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas da Figura 19 mostram um comparativo entre o gel seco inicial (isento de água e etilenodiamina) com a adição de 20% de polímero (FERLUV20%-GS), as amostras sintetizadas nos tempos entre 12 e 60 h e a ferrierita comercial (FER-COM). Inicialmente foi realizada a síntese com a adição de 20% de polímero em diferentes tempos de cristalização para se ter como parâmetro o período ótimo de formação da zeólita ferrierita para os experimentos com os teores de 40 e 60% de LUVIQUAT. O difratograma do gel inicial demonstrou nenhuma organização cristalina, após iniciado o processo de cristalização é visto o surgimento de um pico de difração não característico da fase FER, sendo este, possivelmente, referente a alguma espécie de silicato intermediária. A partir de 24h e tempos superiores, ao se confrontar com a amostra comercial, se verifica que as amostras sintetizadas nesses períodos apresentaram todos os picos característicos da zeólita ferrierita isenta de contaminantes, com os reflexos de difração mais representativos e respectivos índices de Miller com valores de 2θ iguais a $9,3^\circ$ [2 0 0], $22,3^\circ$ [4 2 0], $23,5^\circ$ [3 3 0], $25,2^\circ$ [0 4 0] e $25,7^\circ$ [2 0 2]. Verifica-se que a cristalinidade máxima é atingida no tempo de 24h (FERLUV20%-24H: 100%, FERLUV20%-36H: 93%, FERLUV20%-48H: 81% e FERLUV20%-60H: 75%) com posterior redução desses valores, isto devido à ferrierita ser uma fase metaestável. A partir deste resultado foi adotada 24h de cristalização para as demais sínteses como tempo ótimo.

Matsukata e colaboradores (1996) relatam a síntese da zeólita ferrierita cristalina pelo método VPT, sem o uso de cristais sementes, em um tempo de cristalização de 72h. Cheng *et al.*, (2006a), obtiveram a zeólita FER em presença de vapor contendo tetrahydrofurano e água (THF/H₂O = 1) a uma temperatura de 160°C por um período de 36 h, com gel seco contendo sementes. Foi relatado no presente trabalho a síntese da ferrierita pelo método VPT, com sementes no gel seco, contendo água e etilenodiamina em sua fase vapor (H₂O/EDA = 2), a 160 °C, para um tempo de 24h, tempo este menor que os dos trabalhos supracitados. O uso de cristais sementes no gel seco induz a cristalização dos materiais, sendo um dos fatores da redução do tempo de síntese (CHENG, 2006a). A adição do polímero não influenciou o meio reacional de forma a inibir a formação da fase cristalina da zeólita ferrierita.

Figura 19 – Difratomogramas das amostras FERLUV20% e da FER comercial.

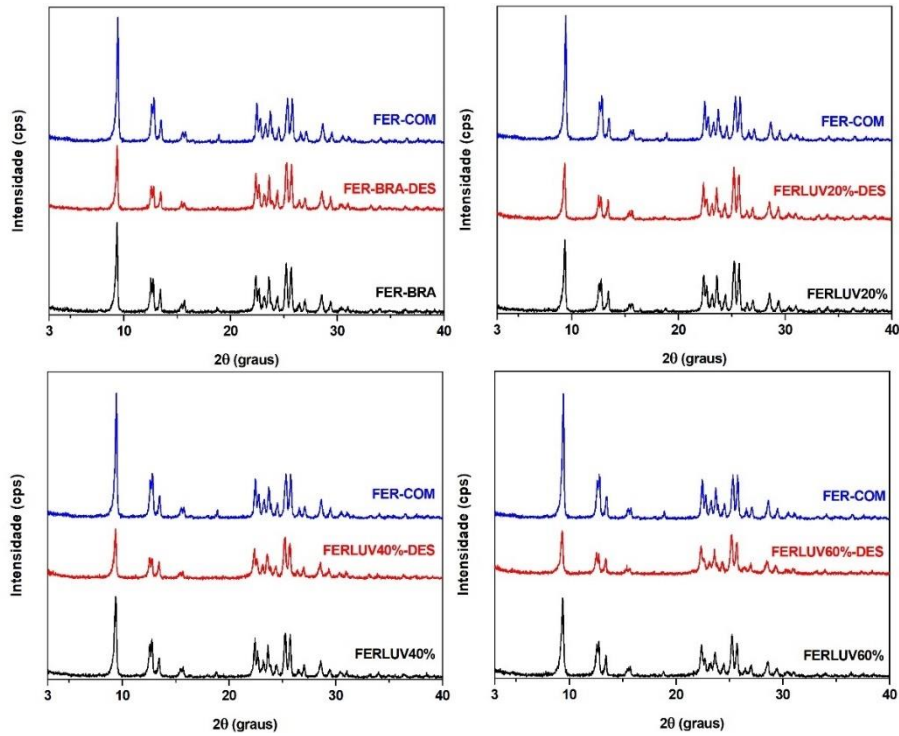


Fonte: Autor, 2022.

A Figura 20 denota a comparação entre os difratogramas da amostra padrão (FER-BRA) aos com adição de polímero (FERLUV20%, FERLUV40%, FERLUV60%), suas respectivas amostras tratadas (FER-BRA-DES, FERLUV20%-DES, FERLUV40%-DES, FERLUV60%-DES) e a ferrierita comercial (FER-COM). Todas as amostras sintetizadas apresentaram os reflexos de *Bragg* característicos da fase FER (VERBOEKEND *et al.*, 2010). A adição de maiores quantidades do polímero não afetou o processo de cristalização, refletindo certo grau de afinidade do polímero com a estrutura zeolítica. O tratamento pós-síntese promoveu a redução da intensidade dos picos de difração, em consonância com os resultados obtidos por EDX, isto é indicativo da extração parcial de sílica da zeólita. A estrutura cristalina foi preservada após a dessilicação denotando uma forte resistência da estrutura FER ao tratamento alcalino.

A Tabela 5 mostra os resultados de cristalinidade relativa obtidos a partir dos difratogramas de raios X, onde a amostra FER-BRA apresentou 100% de cristalinidade. O pequeno decréscimo apresentado na cristalinidade pelas amostras com polímero está ligado ao grau de hidratação destes materiais (seção 5.4). Como evidenciado anteriormente, o tratamento por dessilicação promoveu a lixiviação parcial de sílica estrutural das zeólitas, e com isso, refletindo diretamente em um decaimento da cristalinidade destes materiais.

Figura 20 - Difratogramas das amostras FER sintetizadas, tratadas e da FER comercial.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 5 – Resultados de cristalinidade relativa e áreas dos picos baseados nas análises de DRX.

Amostra	^a Área (u.a.)	^b Cristalinidade relativa (%)
FER-BRA	605	100
FER-BRA-DES	471	78
FERLUV20%	600	99
FERLUV20%-DES	510	84
FERLUV40%	577	95
FERLUV40%-DES	417	69
FERLUV60%	549	91
FERLUV60%-DES	396	65

Fonte: Autor, 2022.

^aCalculado a partir da área dos principais picos da ferrierita

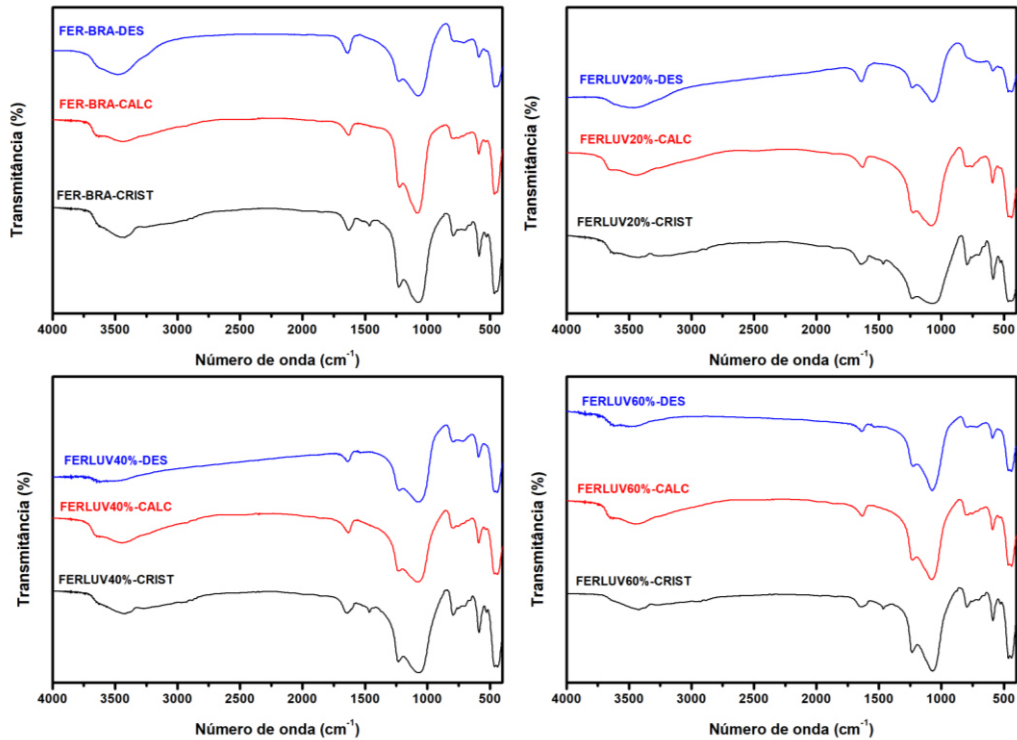
^bCalculado a partir da Equação 4.

5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A Figura 21 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , das amostras de ferrierita cristalizadas, calcinadas e dessilicadas. Todos os materiais apresentaram espectros consistentes com os da zeólita FER reportados na literatura

(JANSEN *et al.*, 1984; LONG *et al.*, 2000). Segundo Flanigen *et al.*, (1974), as vibrações observadas em torno de 796 e 1080 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações externas entre os tetraedros TO_4 , enquanto a banda de absorção próxima a 1226 cm^{-1} está associada ao estiramento assimétrico das ligações internas dos tetraedros. Quanto as bandas localizadas em torno de 590 e 460 cm^{-1} , estão associadas, respectivamente, às vibrações nos anéis duplos de cinco membros e às flexões nas ligações T-O da estrutura cristalina da ferrierita (AHEDI *et al.*, 2001; LONG *et al.*, 2000). A banda de absorção próxima a 1631 cm^{-1} que aparece em todas as amostras é atribuída a presença de água adsorvida na superfície da zeólita. Long *et al.*, (2000) encontraram essa banda característica nos espectros de amostras de ferrierita. A banda larga em torno de 3450 cm^{-1} está relacionada a grupos silanóis de superfície e também a moléculas de água adsorvidas à estrutura. A banda que aparece em 1464 cm^{-1} pode estar atribuída a vibrações das ligações C-N e a deformações de grupos $\text{CH}(-\text{CH}_2)$, indicando a presença de moléculas do direcionador orgânico etilenodiamina e do polímero LUVIQUAT. O desaparecimento desta banda indica uma total remoção dos compostos orgânicos após a etapa de calcinação.

Figura 21 - Espectros de absorção de IR das amostras FER



Fonte: Autor, 2022.

De um modo geral, a intensidade das bandas vibracionais características da ferrierita, mostradas nos espectros das amostras, tendem a diminuir após as etapas de calcinação e dessilicação. Esta redução de intensidade pode estar associada a defeitos de empilhamento dos cristais após a calcinação e à remoção de silício da estrutura da zeólita após o tratamento alcalino. Apesar disto, os espectros das amostras FER sintetizadas com polímero e calcinadas apresentaram as bandas características do material, relatadas no espectro da amostra FERBRA na sua forma calcinada, comprovando que houve uma preservação da estrutura da zeólita após a inserção do LUVIQUAT. A Tabela 6 apresenta as atribuições para as bandas de absorção do infravermelho dos materiais calcinados.

Tabela 6 - Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das amostras de ferrierita.

Atribuições para as bandas	Amostra			
	FERBRA	FERLUV20%	FERLUV40%	FERLUV60%
Número de onda (cm ⁻¹)				
Estiramento assimétrico interno aos tetraedros	1082	1080	1078	1076
Flexão (T-O)	462	462	462	462
Vibração de anéis duplos de cinco membros	590	590	590	590
Estiramento simétrico externo aos tetraedros	796	792	792	798
Estiramento assimétrico externo aos tetraedros	1222	1224	1228	1230
Água adsorvida na superfície da zeólita	1631	1631	1635	1631

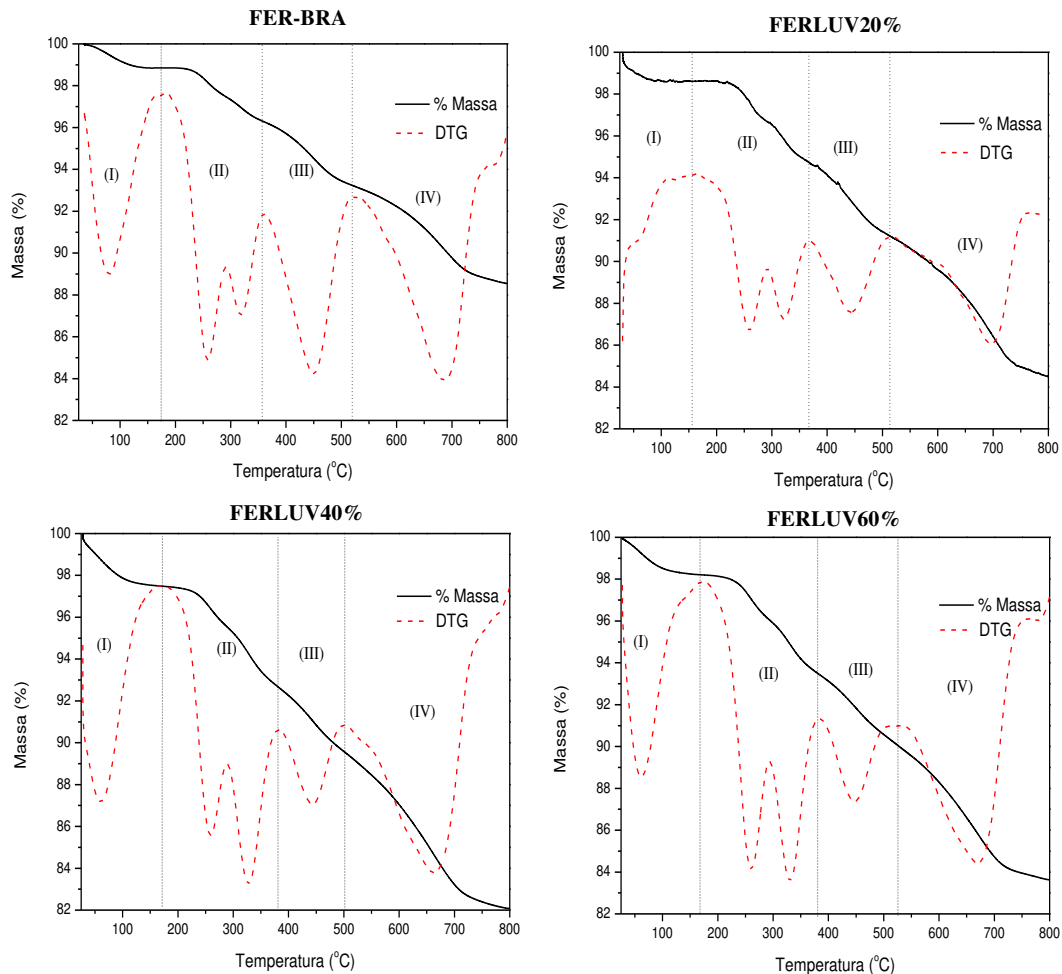
Fonte: Autor, 2022.

5.4 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)

A Figura 22 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras sintetizadas com e sem a presença do polímero LUVIQUAT. A partir das curvas

TG/DTG foi possível identificar quatro regiões principais de perda de massa, as quais estão associadas a: (I) dessorção da água superficial e estrutural, (II) e (III) termoxidação dos compostos orgânicos e (IV) remoção de coque formado pela decomposição dos compostos orgânicos (CHEN *et al.* 2014). A curva DTG da amostra FER-BRA evidencia quatro diferentes picos (258 °C, 318 °C, 449 °C e 683 °C) que podem ser associados à decomposição de etilenodiamina, indicando a presença de diferentes interações entre o agente direcionador e a estrutura zeolítica (CATIZZONE *et al.*, 2020). Os perfis de degradação térmica dos demais materiais são semelhantes, variando as faixas de temperatura e as quantidades de perdas de massa de cada evento. O fato de as amostras com polímero revelarem um comportamento de curvas TG/DTG similar ao da FER-BRA, comprova através dos eventos térmicos característicos que a inserção do LUVIQUAT não afetou a estrutura da ferrierita, demonstrando certa interação entre a zeólita e o polímero catiônico.

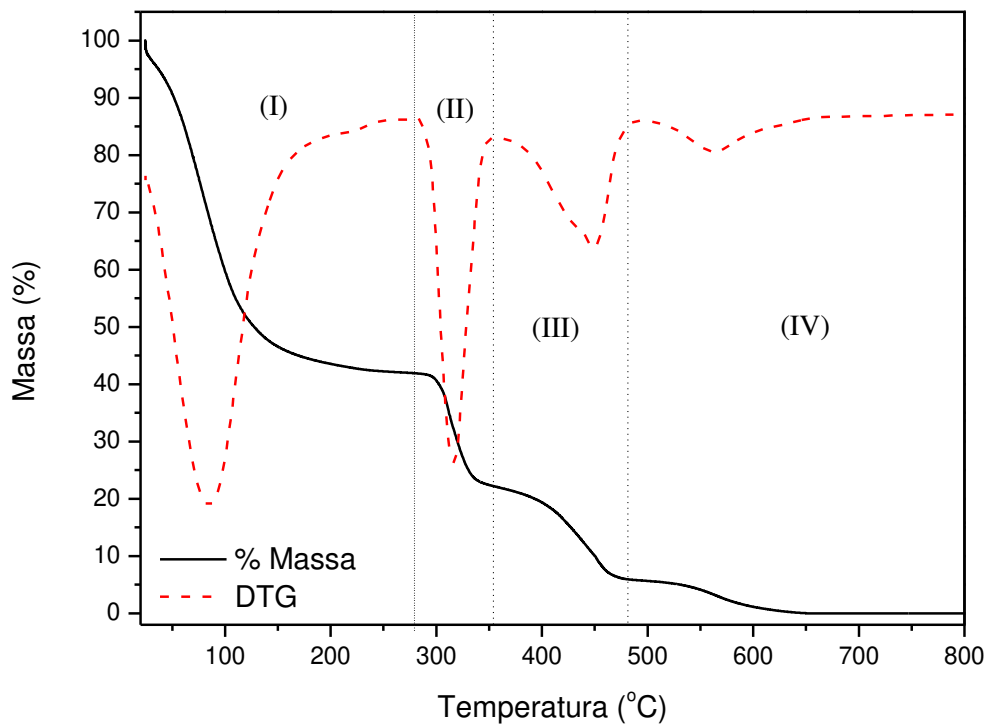
Figura 22 - Curvas TG/DTG das amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT.



Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 23 está a curva TG/DTG para o LUVIQUAT, onde há uma grande perda de massa (59%) na região I (28-280 °C), o que é explicado pelo fato de o polímero utilizado estar em solução aquosa com elevada quantidade de água (60%). Nas regiões intermediárias II e III, entre 280 e 500 °C (total de 36% da perda em massa) ocorre a decomposição dos grupos quaternários de amônio junto das longas cadeias do polímero, seguidas da região IV (500-800 °C), onde acontece a destruição das pontes de reticulação do polímero com posterior remoção de coque, totalizando uma perda de aproximadamente 5% (SHEN *et al.*, 2018; QIAO *et al.*, 2012). A faixa de temperatura entre 280-500 °C (regiões II e III) mostra dois picos da curva DTG similares aos que aparecem nas amostras contendo o LUVIQUAT, atribuindo estes eventos a decomposição das moléculas do polímero (em conjunto com a etilenodiamina).

Figura 23 - Curva TG/DTG do polímero LUVIQUAT



Fonte: Autor, 2022.

Os valores percentuais referentes a cada evento de perda de massa estão descritos na Tabela 7. Verifica-se nas regiões (II), (III) e (IV), as quais são descritas como a decomposição dos compostos orgânicos, que para as amostras sintetizadas com LUVIQUAT apresentam um valor maior do que para a amostra padrão sintetizada apenas com etilenodiamina.

Tabela 7 - Perdas de massa associadas as amostras sintetizadas com e sem adição do polímero LUVIQUAT obtidas a partir das curvas TG/DTG.

Amostra	Região	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa por evento (%)	Perda de massa total (%)
FERBRA	I	36-175	1,13	11,37
	II	175-360	2,61	
	III	360-525	3,07	
	IV	525-800	4,56	
FERLUV20%	I	30-150	1,15	15,26
	II	150-370	3,94	
	III	370-520	3,52	
	IV	520-800	6,65	
FERLUV40%	I	28-170	2,46	17,82
	II	170-385	4,87	
	III	385-500	3,05	
	IV	500-800	7,44	
FERLUV60%	I	28-170	1,73	16,3
	II	170-385	4,81	
	III	385-525	3,36	
	IV	525-800	6,40	

Fonte: Autor, 2022.

Uma vez que a faixa de temperatura de remoção do etilenodiamina e do LUVIQUAT são muito próximas, a estimativa do teor de polímero incorporado nas amostras foi realizada subtraindo-se a perda de massa combinada das etapas II, III e IV da amostra padrão (contendo apenas etilenodiamina) das perdas de massa combinadas das amostras sintetizadas com adição de LUVIQUAT, conforme indicado na Tabela 8. Os resultados dessas estimativas indicaram que independente do teor de polímero (20, 40 ou 60%) adicionado na mistura reacional, o material formado contém entre 3,9 e 5,1% de polímero. O excesso de polímero parece estar fracamente ligado a fase sólida após a cristalização, sendo removida na etapa de lavagem.

Tabela 8 - Perdas de massa associadas a remoção dos orgânicos etilenodiamina e LUVIQUAT obtidas a partir das curvas TG/DTG.

Amostra	^a Perda de massa dos eventos (II)+(III)+ (IV) (%)	^b Perda de massa relativa ao LUVIQUAT (%)
FERBRA	10,24	---
FERLUV20%	14,11	3,87
FERLUV40%	15,36	5,12
FERLUV60%	14,57	4,33

Fonte: Autor, 2022.

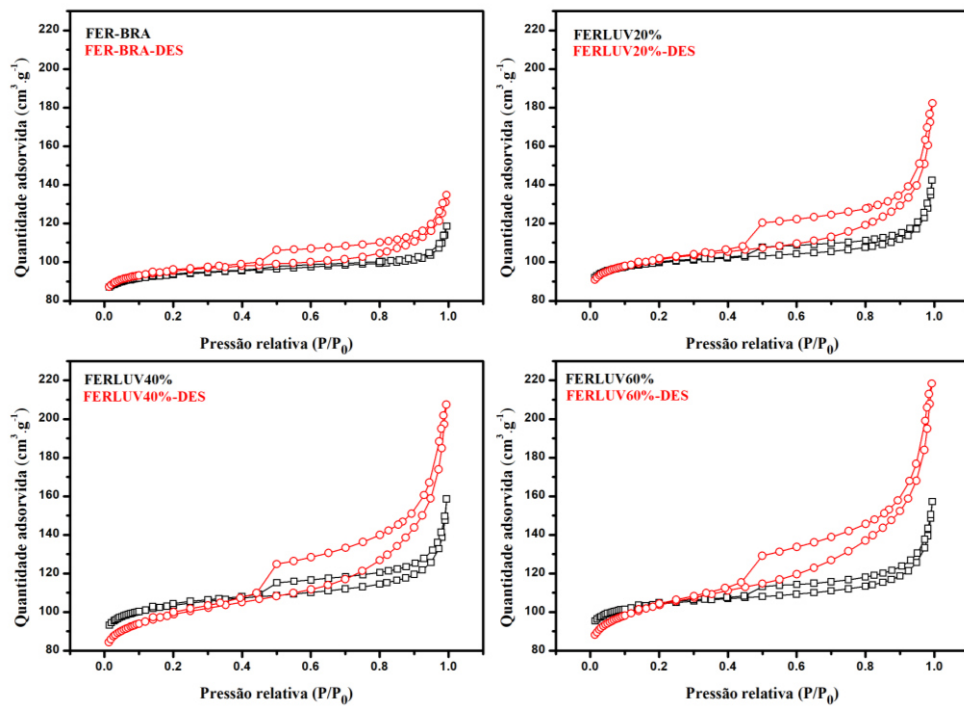
^a Perda de massa associada a saída do etilenodiamina e polímero

^b Calculada subtraindo-se a perda de massa da amostra sem polímero (contendo apenas etilenodiamina)

5.5 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A Figura 24 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras FER sintetizadas e após o tratamento alcalino. A amostra precursora (FER-BRA) apresentou o perfil de isotermas do tipo I, característico de material microporoso, evidenciando a adsorção de N₂ predominante em $P/P_0 < 0,1$ (VERBOEKEND *et al.*, 2010). As demais amostras apresentaram isotermas combinadas do tipo I e IV, com adsorção de nitrogênio em pressões relativas baixas ($P/P_0 < 0,1$) e intermediárias ($0,1 < P/P_0 < 0,8$), e o desenvolvimento de um *loop* de histerese na região dos mesoporos. A presença do *loop* de histerese em alta pressão se deve à condensação capilar nos mesoporos (BOLSHAKOV *et al.*, 2020), onde esse comportamento é indicativo de materiais porosos hierárquicos que combinam micro e mesoporosidade (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2008).

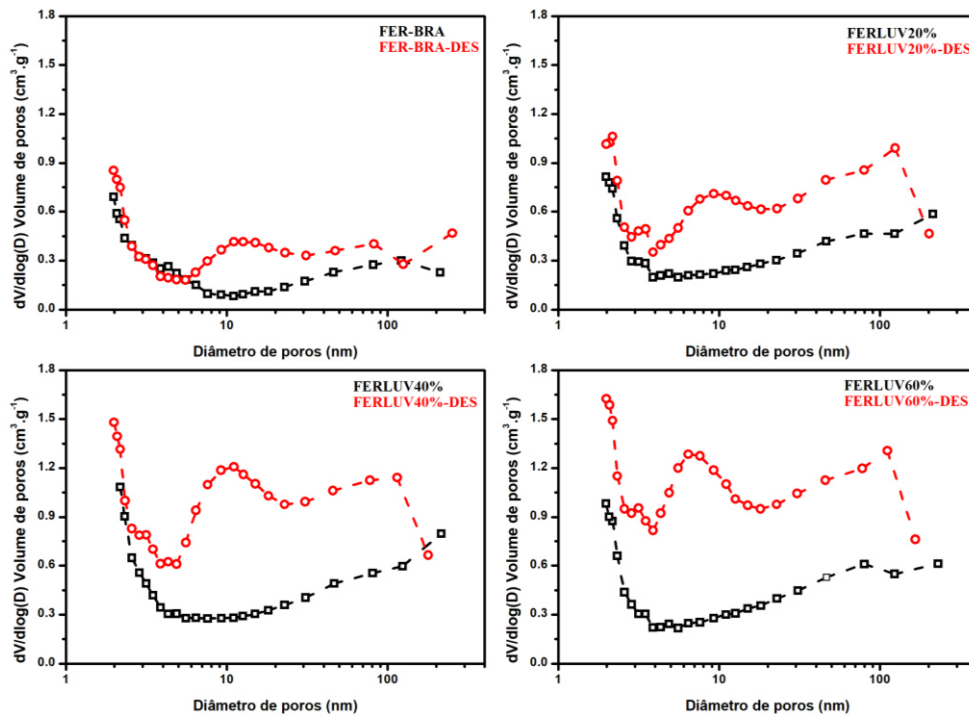
Figura 24 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de ferrierita



Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 25 tem-se a distribuição de diâmetros de poros obtida pelo método BJH, utilizado para a caracterização de materiais mesoporosos. A amostra precursora (FER-BRA) apresenta valores de diâmetro de poros próximos a 2 nm, indicando comportamento de material microporoso. Esta apresenta uma “pseudo” distribuição de meso e macroporos, reflexo dos interstícios entre seus cristais (BONILLA, BAUDOUIN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2009). As amostras sintetizadas na presença do polímero apresentaram comportamentos de distribuição de poros semelhantes, na faixa de 2 nm a 50 nm, característica de zeólitas hierárquicas que apresentam micro-mesoporosidade. O tratamento pós-síntese promoveu um incremento no ganho de mesoporosidade, com as amostras FERLUV20%-DES, FERLUV40%-DES e FERLUV60%-DES denotando uma faixa de distribuição mais ampla e uniforme em relação à FER-BRA-DES, refletindo o efeito direto do uso do polímero LUVIQUAT na etapa de síntese.

Figura 25 - Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH das amostras de ferrierita



Fonte:

Autor, 2022.

Os resultados das propriedades texturais obtidas a partir de medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio estão indicados na Tabela 9. O tratamento alcalino ocasionou redução de área microporosa com FER-BRA de 322 para 314 m²/g, FERLUV20% de 332 para 311 m²/g, FERLUV40% de 323 para 268 m²/g e FERLUV60% de 340 para 270 m²/g, onde essa diminuição foi acompanhada de um aumento nos valores de área externa, com FER-BRA de 34 para 48 m²/g, FERLUV20% de 46 para 71 m²/g, FERLUV40% de 67 para 101 m²/g e FERLUV60% de 54 para 115 m²/g. Observou-se mínima variação de volume de microporos com FER-BRA passando de 0,128 para 0,126 cm³/g, FERLUV20% de 0,133 para 0,125 cm³/g, FERLUV40% de 0,130 para 0,108 cm³/g e FERLUV60% de 0,137 para 0,109 cm³/g. Em contrapartida, houve um aumento no valor de volume total de poros, onde FERBRA foi de 0,165 a 0,187 cm³/g, FERLUV20% de 0,190 a 0,233 cm³/g, FERLUV40% de 0,205 a 0,268 cm³/g e FERLUV60% de 0,206 a 0,284 cm³/g, e um consequente ganho de volume de mesoporos com FERBRA indo de 0,037 a 0,061 cm³/g, FERLUV20% de 0,057 a 0,108 cm³/g, FERLUV40% de 0,075 a 0,160 cm³/g e FERLUV60% de 0,069 a 0,175 cm³/g.

De modo geral, observou-se que a presença do polímero ocasionou um pequeno ganho de área microporosa, comportamento contrário ao da dessilicação; e considerável incremento na área externa da estrutura. Além disso, é interessante notar que mesmo com a inserção do polímero o volume microporoso manteve-se quase constante (V_{micro} próximo a 0,130 cm³/g),

denotando certa estabilidade da estrutura. Segundo Bonilla *et al.*, (2009), o volume do microporos de 0,140 cm³/g é característico da ferrierita, o que está de acordo com o resultado encontrado. O volume total de poros e de mesoporos também aumentou, mostrando que a inserção do polímero por si só já acarreta em um certo ganho de porosidade. Com a etapa de dessilicação, esse incremento fica mais evidente demonstrando que essas duas etapas em conjunto são eficientes e levam a obtenção da ferrierita hierárquica com propriedades texturais melhoradas. A partir dos resultados de adsorção-dessorção de nitrogênio, destacaram-se as amostras dessilicadas com maior quantidade de polímero utilizada na síntese. Os materiais FERLUV40%-DES e FERLUV60%-DES apresentaram valores de área externa (101 e 115 m²/g) e de volume de mesoporos (0,160 e 0,175 m³/g) próximos, indicando que para os teores de LUVIQUAT utilizados neste trabalho, 40% parece ser o teor mais adequado possibilitando uma excelente geração de mesoporos em relação a quantidade de polímero adicionado.

Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras de ferrierita encontradas por adsorção-dessorção de nitrogênio.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	A _{ext} (m ² /g)	A _{micro} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
FER-BRA	357	34	322	0,165	0,128	0,037
FER-BRA-DES	362	48	314	0,187	0,126	0,061
FERLUV20%	379	46	332	0,190	0,133	0,057
FERLUV20%-DES	382	71	311	0,233	0,125	0,108
FERLUV40%	391	67	323	0,205	0,130	0,075
FERLUV40%-DES	369	101	268	0,268	0,108	0,160
FERLUV60%	395	54	340	0,206	0,137	0,069
FERLUV60%-DES	385	115	270	0,284	0,109	0,175

Fonte: Autor, 2022.

A_{BET}: área superficial; A_{ext}: área externa; A_{micro}: área microporosa; V_{micro}: volume de microporos; V_{meso} = V_{total} - V_{micro} (V_{total}: volume adsorvido em P/P₀ = 0,99).

Como forma de determinar de modo quantitativo a efetividade de metodologias de geração de mesoporos, foram calculados os percentuais de variação do volume de microporos e mesoporos em relação a amostra padrão (FER-BRA), conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados de variações percentuais do volume de microporos e de mesoporos das amostras de ferrierita sintetizadas com polímero e após o tratamento alcalino.

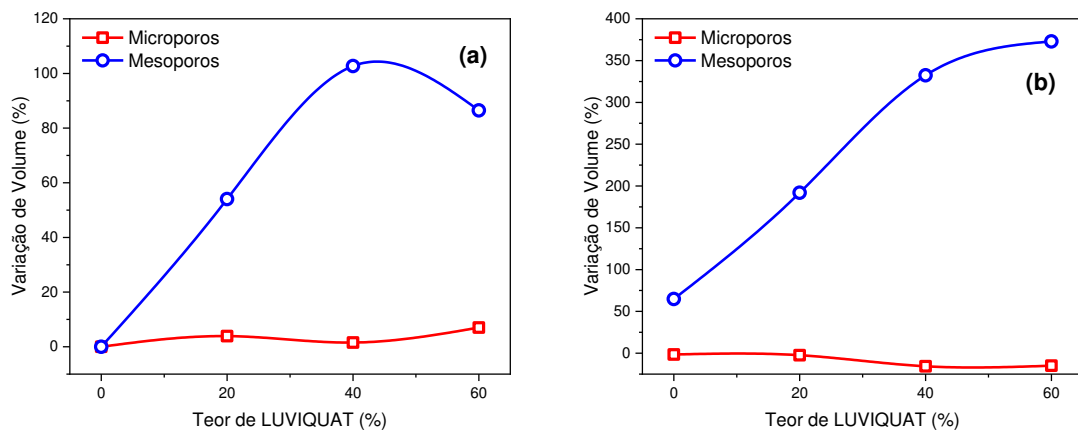
Amostra	^a ΔV_{micro} (%)	^b ΔV_{meso} (%)
FER-BRA	---	---
FER-BRA-DES	-1,6	64,9
FERLUV20%	3,9	54,1
FERLUV20%-DES	-2,3	191,9
FERLUV40%	1,6	102,7
FERLUV40%-DES	-15,6	332,4
FERLUV60%	7,0	86,5
FERLUV60%-DES	-14,8	373,0

Fonte: Autor, 2022.

^a calculado a partir da Equação 5 e ^b calculado através da Equação 6.

Os resultados das variações dos volumes de micro e mesoporos em função da quantidade de polímero LUVIQUAT são mostrados na Figura 26 para facilitar a identificação das metodologias mais efetivas na geração de mesoporos e que preservam a microporosidade da zeólita ferrierita.

Figura 26 – Variações percentuais nos volumes de microporos e mesoporos: (a) material sintetizado com polímeros original e (b) após o tratamento alcalino de dessilicação.



Fonte: Autor, 2022.

No caso das amostras sintetizadas com a adição do polímero (Figura 26.a) quase não há variações no volume de microporos, ocorrendo apenas um pequeno aumento em ΔV_{micro} , sendo está característica altamente desejável num método de geração de mesoporosidade. Em

contrapartida, houve um aumento considerável no volume de mesoporos, alcançando um valor máximo para a amostra com 40% de polímero. Portanto, a síntese de ferrierita pelo método de conversão do gel e adição de LUVIQUAT é uma metodologia efetiva para geração de porosidade secundária nesse material, possibilitando-se, praticamente dobrar o volume de mesoporos (amostras com 40% e 60%) enquanto mantém o volume de microporos num valor próximo ao do material padrão.

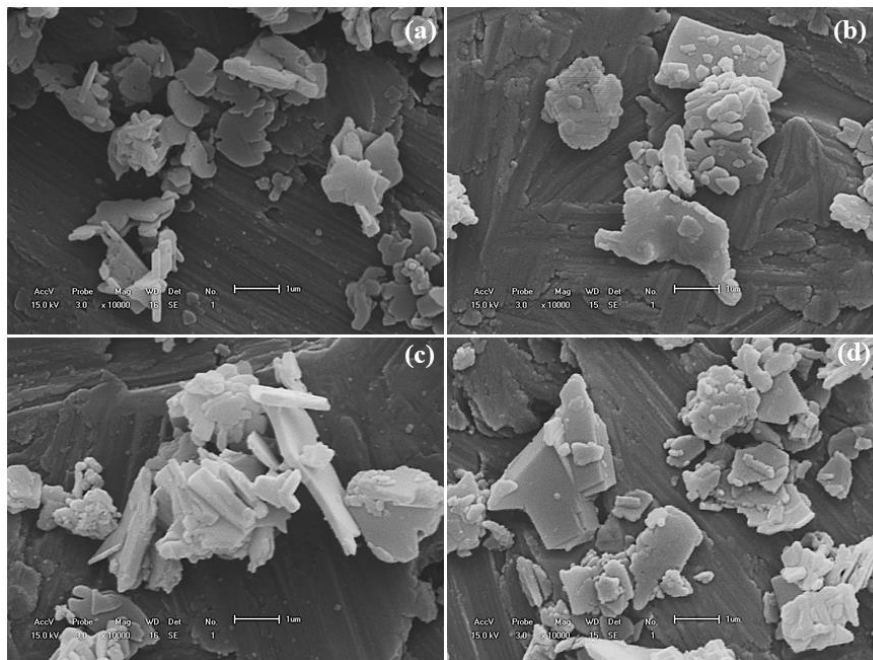
Os resultados de variação percentual do volume de micro e mesoporos das amostras após o tratamento alcalino (Figura 26.b) indicam que este tratamento pós-síntese permite gerar porosidade secundária pela dissolução de parte da rede da zeólita tanto na amostra padrão como nas amostras sintetizadas com adição de polímero. No caso das amostras padrão e com 20% de polímero, esse processo, praticamente, preserva o volume de microporos, enquanto que aumenta o teor de mesoporos em 65% na amostra padrão e em 192% na amostra com 20% de LUVIQUAT. Nas amostras com 40 e 60% de polímero há uma diminuição de aproximadamente 15% no volume de microporos, mas em compensação, há um aumento no volume de mesoporos de 332,4 e 373%, respectivamente. Isto indica que mesmo os polímeros originando mesoporos nas amostras por síntese direta, este processo não impede que seja formado mais mesoporos no tratamento alcalino, na verdade, esses materiais sintetizados com polímeros formam de 3 a 6 vezes mais mesoporos (dependendo do teor de polímero) durante a dessilicação quando comparado ao material padrão.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 27 e 28 apresentam as micrografias das amostras sintetizadas e dessilicadas. A morfologia do tipo placas (ou flocos) é típica da zeólita ferrierita e pode ser observada em todas as amostras, porém o tamanho e a espessura do cristal diferem, assim como o nível de intercrescimentos. De modo geral, as amostras sintetizadas na presença do polímero apresentaram características semelhantes às da FER-BRA, evidenciando os diferentes tamanhos de partículas com bordas irregulares e intercrescimento randômico dos cristais. Apesar disto, foi possível observar que as amostras FERLUV40% e FERLUV60% exibiram alguma regularidade em seus cristais agregados, mostrando uma morfologia bem definida do tipo flocos para zeólita FER muito reportada na literatura por diferentes rotas de síntese (WEI *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2006a; BONILLA *et al.*, 2009; KHITEV *et al.*, 2011; GROEN *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2014). Isso reforça que o uso de 40 e 60% do LUVIQUAT não altera a formação dos cristais característicos do material, comprovado antes por DRX.

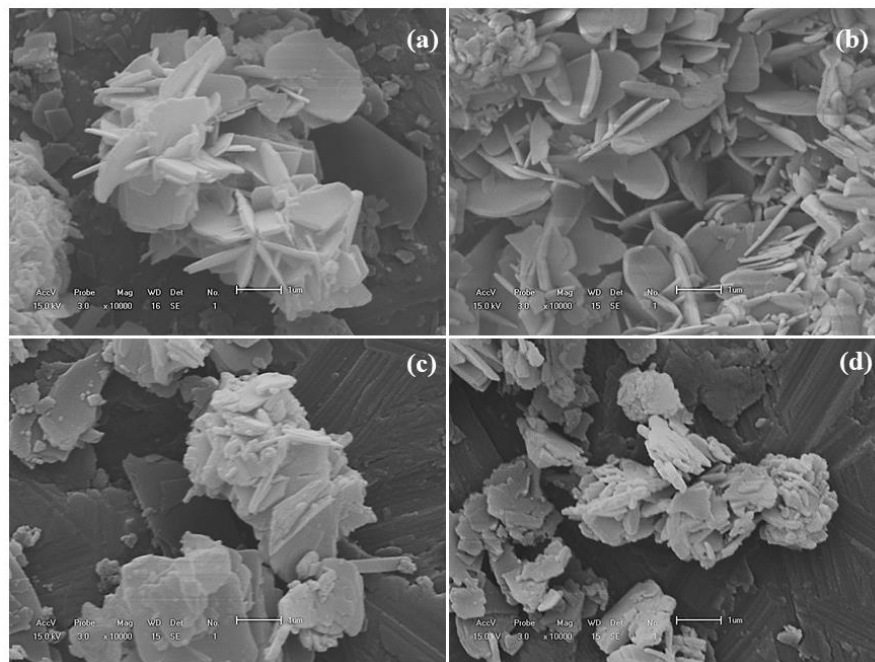
Não é perceptível uma clara diferenciação das amostras após o tratamento alcalino, embora seja possível dizer que as micrografias da Figura 28 indicam alguma alteração na superfície externa dos agregados de partículas. Tal alteração provavelmente está associada ao ataque da superfície externa dos cristais pela solução alcalina, o que torna a superfície áspera quando comparada à amostra antes do tratamento. Bonilla *et al.*, (2009) revelaram através de micrografias de amostras de zeólitas FER que o NaOH induz a i) redução de tamanho das partículas agregadas e a (ii) dissolução distinta das placas, relatando também que a mesoporosidade alcançada está associada à formação de poros inter e intracristalinos.

Figura 27 - Micrografias das zeólitas sintetizadas e dessilicadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (a) FER-BRA, (b) FERLUV20%, (c) FER-BRA-DES e (d) FERLUV20%-DES.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 28 - Micrografias das zeólitas sintetizadas e dessilicadas com ampliação de 10.000 vezes, onde (a) FERLUV40%, (b) FERLUV60%, (c) FERLUV40%-DES e (d) FERLUV60%-DES.

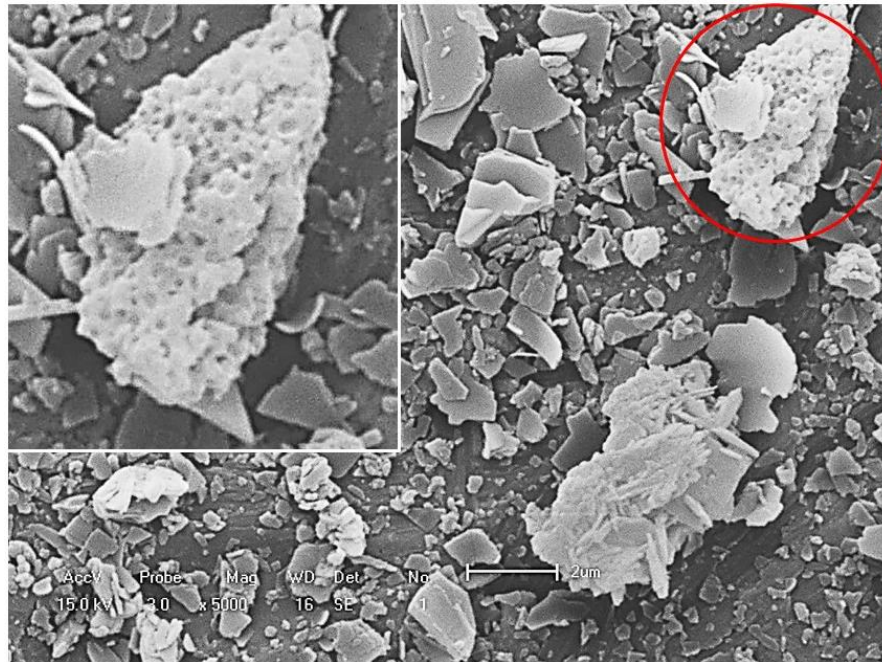


Fonte: Autor, 2022.

A Figura 29 apresenta uma micrografia do material FERLUV40% e uma ampliação de parte desta imagem. A ampliação em destaque mostra o que parece ser um agregado de partículas com a presença de poros em sua superfície externa. Estes possíveis meso-macroporos foram formados devido a presença do LUVIQUAT na etapa de síntese onde após a calcinação, com a remoção do polímero, houve um ganho de área externa e volume de mesoporos (comprovado por adsorção-dessorção de N_2), constatando ganho de mesoporosidade em uma única etapa com a utilização de polímero catiônico.

Uma melhor visualização da presença de mesoporos é observada em análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), principalmente mesoporos intracristalinos. Trabalhos da literatura envolvendo etapas de tratamento pós síntese, como o tratamento alcalino, reportam imagens de MET de amostras de ferrieritas hierárquicas exibindo as micrografias com a formação evidente de mesoporos na estrutura dos cristais (BONILLA *et al.*, 2009; KHITTEV *et al.*, 2011; NGUYEN *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2018).

Figura 29 - Micrografia da zeólita FERLUV40% com ampliação de 5.000 vezes.



Fonte: Autor, 2022.

6 CONCLUSÕES

Com base nos estudos de síntese e pós-síntese da zeólita FER com a utilização do polímero catiônico LUVIQUAT foi possível concluir que:

- A síntese não convencional pelo método de transporte em fase vapor com a utilização de sementes, sem e com a adição do polímero LUVIQUAT se mostrou uma rota eficiente na formação da zeólita do tipo FER;
- A adição do polímero LUVIQUAT possibilitou a obtenção de uma zeólita ferrierita com boa cristalinidade para um tempo de cristalização de 24 h, tempo similar ao da formação da amostra padrão (ou branca);
- As concentrações de 20, 40 e 60% de polímero adicionadas ao meio reacional possibilitaram a formação de mesoporosidade na zeólita ferrierita. Sendo que o teor de 40% de polímero se mostrou ideal dentre os demais, formando uma zeólita cristalina com propriedades físicas superiores às da amostra sem a presença do polímero e com geração de maior volume de mesoporos;
- Nas amostras sintetizadas com a adição do polímero LUVIQUAT, praticamente não há variações no volume de microporos quando comparada a amostra padrão, porém houve um aumento considerável no volume de mesoporos, alcançando um valor máximo para a amostra com 40% de polímero, correspondendo ao dobro do volume de mesoporos da amostra padrão;
- O tratamento alcalino de dessilicação nas amostras padrão e com 20% de polímero, praticamente, preserva o volume de microporos, enquanto que aumenta o teor de mesoporos em 65% na amostra padrão e em 192% na amostra com 20% de LUVIQUAT;
- O tratamento alcalino das amostras com 40 e 60% de polímero causou uma diminuição de aproximadamente 15% no volume de microporos, mas em compensação, houve um aumento no volume de mesoporos de 332,4 e 373%, respectivamente, em relação a amostra padrão;
- As análises termogravimétricas indicaram que apesar das grandes variações nos teores de polímeros adicionados no meio reacional a quantidade efetivamente incorporada

nos materiais após a cristalização variou pouco, apresentando-se na faixa de 3,9 a 5,1% da massa da amostra;

- A etapa pós-síntese otimizou, de um modo geral, as propriedades texturais das zeólitas, comprovando que a extração de Si por tratamento alcalino, ocasionou a geração de mesoporos. A remoção de Si pode ser confirmada por dados de EDX das amostras dessilicadas que mostram redução nos valores das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- A morfologia dos materiais apresentou características semelhantes, como a superposição de cristais aglomerados em forma de placas, típica da zeólita FER. A confirmação da formação de mesoporos secundários nos cristais da estrutura seria possível através de micrografia gerada pela técnica de MET.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da execução do presente trabalho foi possível reconhecer algumas possibilidades de estudos a fim de maiores esclarecimentos ou mesmo para ampliar questões importantes sobre a pesquisa, onde é possível ressaltar as que seguem:

- Medir a acidez da superfície dos materiais através da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃);
- Realizar sínteses com diferentes fontes Si e Al, a fim de se obter materiais com menores tempos de cristalização e/ou maior grau de cristalinidade, diferentes temperaturas, SAR, agente direcionador de estrutura, proporção sólido/líquido, proporção direcionador orgânico/água na fase líquida, entre outras;
- Estudar o uso de outros polímeros, inclusive biopolímeros como celulose, amido, quitosana, lignina, para uma melhor compreensão de sua interação com a zeólita levando em consideração seu peso molecular, carga da molécula, solubilidade, estabilidade em meios básicos, etc;
- Realizar a metodologia da síntese hidrotérmica convencional da zeólita FER na presença do mesmo polímero analisado neste trabalho;
- Avaliar o reuso da fase líquida do método de transporte em fase vapor a fim de realizar novas sínteses da zeólita, diminuindo assim, o consumo de direcionador na síntese;
- Realizar a síntese pelo método SAC, ou seja, sem a presença do direcionador orgânico na fase líquida, utilizando apenas a água no fundo do recipiente de teflon;
- Estudar o tratamento alcalino para soluções com diferentes concentrações de NaOH, temperatura e tempo de contato entre o sólido e a solução alcalina.
- Avaliar o uso da lavagem ácida, como método pós-síntese para a remoção de possíveis detritos de Al que bloqueiam os poros, possibilitando um possível aumento na mesoporosidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHEDI, R. K.; KOTASTHANE, A. N.; RAO, B. S.; MANNA, A.; KULKARNI, B. D. Synthesis of Ferrierite-type zeolite in the presence of a catalytic amount of pyrrolidine and sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 236, p. 47-51. 2001.

AHMADPOUR, J., TAGHIZADEH, M. Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 23, p. 184–194. 2015.

ALSOBAAI, A.M.; ZAKARIA, R.; HAMEED, B.H. Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 921–928. 2007.

ALTHOFF, R., UNGER, K., SCHUTH, F. Is the formation of a zeolite from a dry powder via a gas phase transport process possible? **Microporous Materials**, v. 2, p. 557-562, 1994.

ANDERSON, B. G., SCHUMACHER, R. R. VAN DUREN, A. P., SINGH, R., VAN SANTEN, R. A. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 181, p. 291-301. 2002.

BAERLOCHER, Ch.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.

BAI, R.; SONG, Y.; BAI, R.; YU, J. Creation of Hierarchical Titanosilicate TS-1 Zeolites. **Adv. Mater. Interfaces**, 2001095, 2020.

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

BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, p. 130-140, v. 1. 1981.

BARRER, R. M.; MARSHALL, D. J. Hydrothermal chemistry of silicates part XII. Synthetic strontium aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 485-497. 1964.

BASF The Chemical Company. **Luviquat® Polymer Grades, Quaternized copolymers for hair and skin care**, 32 p. 2005.

BOLSHAKOV, A.; VAN DE POLL, R.; VAN BERGEN-BREKMAN, T.; WIEDEMANN, S.C.C.; KOSINOV, N.; HENSEN, E.J.M. Hierarchically porous FER zeolite obtained via FAU transformation for fatty acid isomerization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, 118356, 2020.

BOLSHAKOV, A.; VAN HOOFF, A. J. F.; MEZARI, B.; KOSINOV, N.; HENSEN, E. A versatile mono-quaternary ammonium salt as a mesopore generator for the synthesis of hierarchical zeolites. **Catal. Sci. Technol.** v. 9, p. 6737-6748, 2019.

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

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188. 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.; SCHUTH, 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).

CATIZZONE, E.; MIGLIORI, M.; ALOISE, A.; LAMBERTI, R.; GIORDANO, G. Hierarchical Low Si/Al Ratio Ferrierite Zeolite by Sequential Postsynthesis Treatment: Catalytic Assessment in Dehydration Reaction of Methanol. **J. Chem**, 3084356, 2019.

CATIZZONE, E.; MIGLIORI, M.; MINEVA, T.; VAN DAELE, S.; VALTCHEV, V.; GIORDANO, G. New synthesis routes and catalytic applications of ferrierite crystals. Part 1:

1,8-Diaminooctane as a new OSDA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 296, 109987, 2020.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores **Chem.Cat.Chem.** v. 3, p. 67-81, 2011.

CHEN, X., TODOROVA, T., VIMONT, A., RUAUX, V., QIN, Z., GILSON, J.P., VALTCHEV, V. In situ and post-synthesis control of physicochemical properties of FER-type crystals. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 200, p. 334–342, 2014.

CHEN, X.; JIANG, R.; GAO, Y.; ZHOU, Z.; WANG, X. Synthesis of nano-ZSM-5 zeolite via a dry gel conversion crystallization process and its application in MTO reaction. **Cryst. Eng. Comm**, v. 23, p. 2793-1800, 2021.

CHEN, Y.; HAN, D.; CUI, H.; ZHANG, Q. Synthesis of ZSM-5 via organotemplate-free and dry gel conversion method: Investigating the effects of experimental parameters. **J. Solid State Chem.**, v. 279, 120969, 2019.

CHENG, X. W.; WANG, J.; GUO, J.; SUN, J.; LONG, Y. C. High-silica ferrierite zeolite self-transformed from aluminosilicate gel. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 7, p. 1198 – 1202. 2006a.

CHENG, X., CACCIAGUERRA, T., MINOUX, D., DATH, J.P., FAJULA, F., GÉRARDIN, C. Generation of parallelepiped-shaped mesopores and structure transformation in highly stable ferrierite zeolite crystals by framework desilication in NaOH solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 132-145, 2018.

CHENG, XW.; WANG, J.; GAO, F.; GUO, J.; ZHOU, WZ.; LONG, YC. Promoting Role of Catalytic Amount of Glycerol in Crystallization of THF-FER Zeolite. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 24, p. 375-380, 2006b.

CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, p. 246–249. 2009.

COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 213–221. 2007.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373–2420, 1997.

COŞKUN, Z. **Synthesis and Characterization of ZSM-35**; 2003. 119f. A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of the middle east technical university.

CUI, H.; ZHANG, Y.; ZHAO, L.; ZHU, Y. Adsorption synthesized cobalt-containing mesoporous silica SBA-15 as highly active catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 417–420. 2011.

CUNDY, C. S. Synthesis of zeolites and zeotypes. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (eds). **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 65–90.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663–701. 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1–78. 2005.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 756–768. 1992.

DE JONG, K.P.; ZECEVIC, J.; FRIEDRICH, H.; DE JONGH, P.E.; BULUT, M.; VAN DONK, S.; KENMOGNE, R.; FINIELS, A.; HULEA, V.; FAJULA, F.; Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts, **Angew. Chem.** v. 122, p. 10272–10276, 2010.

DONG, J. ZSM-35 synthesis. In: ROBSON, H. (ed). **Verified synthesis of zeolitic materials**. 2. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 167-168.

DU, Q.; GUO, Y.; WU, P.; LIU, H. Synthesis of hierarchically porous TS-1 zeolite with excellent deep desulfurization performance under mild conditions. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 264, p. 272-280, 2018.

DU, S., SUN, Q., WANG, N., CHEN, X., JIA, M., YU, J. Synthesis of hierarchical TS-1 zeolites with abundant and uniform intracrystalline mesopores and their highly efficient catalytic performance for oxidation desulfurization. **J. Mater. Chem. A**. v. 5, p. 7992-7998, 2017.

ENGLAND, B. N.; OSTWALD, J. Ferrierite: an Australian occurrence. **Mineralogical Magazine**, v. 42, p. 385-389. 1978.

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. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 84).

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

FERREIRA, A. P.; CAPELA, S.; COSTA, P.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, M. F.; RIBEIRO, F. R. CH₄-SCR of NO over Co and Pd ferrierite catalysts: effect of preparation on catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 119, p. 156-165. 2007.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves, an historical perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 13-34. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58).

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. In: FLANIGEN, E. M.; SAND, L. B. (eds). **Molecular Sieve zeolites I**.

Washington, DC: **American Chemical Society**, 1974. P. 201-229. (Advances in Chemistry, v. 101).

GE, T.; HUA, Z.; HE, X.; LV, J.; CHEN, H.; ZHANG, L.; YAO, H.; LIU, Z.; LIN, C.; SHI, J. On the Mesopore-Free Synthesis of Single-Crystalline Hierarchically Structured ZSM-5 Zeolites in a Quasi-Solid-State System. **Chemistry a European Journal**, v. 22, p. 7895-7905, 2016.

GMAHL, E.; RUESS, W. Identification and characterization of vinylpyrrolidone-vinylimidazolium chloride copolymers in cosmetic products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 15, p. 77-81, 1993.

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

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.

GROEN, J., PEFFER, L., MOULIJN, J., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. **Chem. Eur. J.** v. 11, p. 4983-4994, 2005.

GROEN, J.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Micropor. Mesopor. Mater.** v. 114, p. 93-102, 2008.

GROEN, J.; MOULIJN, J.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **J. Mater. Chem.** v. 16, p. 2121-2131, 2006.

GROEN, J.; SANO, T.; MOULIJN, J.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions **J. Catal.** v. 251, p. 21-27, 2007.

GROEN, J.C., PEFFER, L.A.A., MOULIJN, J.A., PÉREZ-RAMÍREZ, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline médium. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 69, p. 29–34, 2004.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 221 p. 2004.

HAN, Z.; SHEN, Y.; WANG, F.; ZHANG, X. Synthesis of hierarchical titanium silicalite-1 in the presence of polyquaternium-7 and its application in the hydroxylation of phenol. **J. Mater. Sci.**, v. 53, p. 12837–12849, 2018.

IVANOVA, I.; KNYAZEVA, E. Micro–mesoporous materials obtained by zeoliterecrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 42, p. 3671-3688, 2013.

JANSEN, J. C. The preparation of molecular sieves. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 77-151. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.58).

JANSEN, J.; VAN DER GAAG, F.; VAN BEKKUM, H. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy. **Zeolites**, v. 4, p. 369-372, 1984.

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

JIA, Y.; WANG, J.; ZHANG, K.; CHEN, G.; LIU, P. Hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized via dry gel conversion-steam assisted crystallization process and its application in aromatization of metanol. **Powder Technol.**, v. 328, p. 415–429, 2018.

KAMIMURA, Y.; KOWENJE, C.; YAMANAKA, K.; ITABASHI, K.; ENDO, A.; OKUBO, T. Synthesis of hydrophobic siliceous ferrierite by using pyridine and sodium fluoride, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 154 – 159, 2013.

KERR, I. S. Structure of ferrierite. **Nature**, v. 210, p. 294-295. 1966.

KERSTENS, D.; SMEYERS, B.; VAN WAEYENBERG, J.; ZHANG, Q.; YU, J.; SELS, B.F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. **Adv. Mater**, 2004690, 2020.

KHITEV, Y.P., KOLYAGIN, Y.G., IVANOVA, I.I., PONOMAREVA, O.A., THIBAUT-STARZYK, F., GILSON, J.P., FERNANDEZ, C., FAJULA, F. Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 146, p. 201–207, 2011.

KIBBY, C. L.; PERROTTA, A. J.; MASSOTH, F. E. Composition and catalytic properties of synthetic ferrierite. **Journal of Catalysis**, v. 35, p. 256-272. 1974.

KIM, M.H.; LI H.; DAVIS, M.E. Synthesis of zeolites by water-organic vapor-phase transport. **Microporous Materials**, v. 1, p. 191. 1993.

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

KUBU, M.; ZILKOVÁ, N.; CEJKA, J. Post-synthesis modification of TUN zeolite: Textural, acidic and catalytic properties, **Catal. Today**, v. 168, p. 63–70, 2011.

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

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of microporous solids as catalysts In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. v. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 1097-1155.

LI, C.; WANG, Y.; SHI, B.; REN, J.; LIU, X.; WANG, Y.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G. Synthesis of hierarchical MFI zeolite microspheres with stacking nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 104-110, 2009.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. **Chem. Cat. Chem.** v. 6, p. 46-66, 2014.

LIU, X.; YANG, T.; BAI, P.; HAN, L. Y/MCM-41 composites assembled from nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 116–122. 2013.

LLORENS, F. J.; GAYUBO, A. G.; CEPEDA, E.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. The role of shape selectivity and intrinsic selectivity of acidic sites of the catalysts in the skeletal isomerization of n-butenes. **Journal of Chemical Technology e Biotechnology**, v.71, p. 6- 14, 1998.

LONG, Y.; MA, M.; SUN, Y.; JIANG, H. Synthesis, ion-exchange, structural characterization and adsorption of K,Na-FER type zeolite. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 37, p. 103-120. 2000.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892. 2001.

LUO, Y.; ZHU, Y.; PAN, J.; CHEN, X. Fast synthesis of hierarchical Al-free Ti-BEA plate-like nanocrystals from low-templated dry gel via a steam-assisted conversion method. **Green Chem.**, v. 22, p. 1681-1697, 2020.

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

MARTINS, L; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p.358-364, 2006.

MATSUKATA, M., NISHIYAMA, N., UEYAMA, K. Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor-phase transport method. **Microporous Materials**, v. 7, p. 109-117, 1996.

MATSUKATA, M.; NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K. Synthesis of zeolites under vapor atmosphere; effect of synthetic conditions on zeolite structure. **Microporous Materials**, v. 1, p. 219 – 222. 1993.

MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI E. Conversion of dry gel to microporous crystal in gas phase. **Topics in Catalysis**, v. 9, 77-92, 1999.

McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 13-37. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168).

MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, v. 4, p. 292–301. 2009.

MILTON, R. M. Molecular sieve science and technology: a historical perspective. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (eds). **Zeolite Synthesis**. Washington, DC: American Chemical Society. 1989. p. 1-10. (ACS Symposium Series, v.398).

MODESTO NETO, P. P.; **Preparação da Zeólita Ferrierita pelo Método de Transporte em Fase Vapor**; 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2011.

MOKRZYCKI, L.; SULIKOWSKI, B.; OLEJNICZAK, Z. Properties of desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 derivatives in isomerization of α -pinene, **Catal. Lett.** v. 127, 296, 2009.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3689-3707, 2013.

MÖLLER, K.; YILMAZ, B.; JACUBINAS, R.M.; MÜLLER, U.; BEIN, T. One-Step Synthesis of Hierarchical Zeolite Beta via Network Formation of Uniform Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 5284-5295, 2011.

MÜLLER, M., HARVEY, G., PRINS, R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. **Micropor. Mesopor. Mater.** v. 34, p. 135-147, 2000.

MUSILOVÁ-PAVLACKOVÁ, Z.; ZONES, S.; CEJKA, J. Post-synthesis modification of SSZ-35 zeolite to enhance the selectivity in p-xylene alkylation with isopropyl alcohol, **Top. Catal.** v. 53, p. 273–282, 2010.

NA, K., JO, C., KIM, J., CHO, K., JUNG, J., SEO, Y., MESSINGER, R.J., CHMELKA, B.F., RYOO, R. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures. **Science.** v. 333, p. 328-332, 2011.

NA, K.; SOMORJAI, G.A. Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives. **Catal. Lett.** v. 145, p. 193-213, 2015.

NARAYANAN, S., VIJAYA, J. J., SIVASANKER, S., KENNEDY, L. J., JESUDOSS, S. K. Structural, morphological and catalytic investigations on hierarchical ZSM-5 zeolite hexagonal cubes by surfactant assisted hydrothermal method. **Powder Technology**, v. 274, p. 338–348. 2015.

NGUYEN, T.X., MOON, J.W., JUNG, H.S., HAN, G.Y., BAE, J.W. Contributions of post-synthesized mesopore structures of ferrierite zeolite for gas-phase dimethyl ether carbonylation activity Korean J. Chem. Eng, v. 38, p. 1231-1239, 2021.

PAN, F.; LU, X.; ZHU, Q.; ZHANG, Z.; Chen, S. A fast route for synthesizing nano-sized ZSM-5 aggregates. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 20667–20675, 2014.

PAN, S.; WU, Q.; WANG, X.; CHEN, F.; MENG, X.; XIAO, F.S. Mesoporous EU-1 Zeolite Synthesized in the Presence of Cationic Polymer. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 235, p. 246–252, 2016.

PANAGIOTIS, M. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, p. 15–18. 2011.

PAYRA, P; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S. M; CARRADO, K. A; DUTTA, P. K. (eds). **Handbook of zeolite science and technology**. New york: Marcel Dekker, 2003. p. 1-17.

PEREIRA, M.; VIEIRA, A.; PEREIRA, E.; DOS SANTOS, L.; LAM, Y. Propylene conversion in Ferrierite: Effect of mesoporous formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 548, p. 89-95, 2017.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; GROEN, J. Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication. **Adv. Funct. Mater.** v. 19, p. 164-172, 2009.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L.A.; BONILLA, A. Toward functional clathrasils: size-and composition-controlled octadecasil nanocrystals by desilication, **Angew. Chem. Int.** v. 47, p. 7913–7917, 2008.

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

PETUSHKOV, A.; YOON, S.; LARSEN, S.C. Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 137, p. 92–100. 2011.

PRASAD, P. S. S.; BAE, J. W.; KANG, S.; LEE, Y.; JUN, K. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: the superiority of ferrierite over the other zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1281-1286. 2008.

QIAO, J.; FU, J.; LIU, L.; LIU, Y.; SHENG, J. Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 4580-4589. 2012.

QIN, Z.; SHEN, B.; GAO, X.; LIN, F.; WANG, B.; XU, C. Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication–dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3, 5-triisopropylbenzene, **J. Catal.** v. 278, p. 266–275, 2011.

QU, H.; MA, Y.; LI, B.; WANG, L. Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. **Emergent Materials**, p. 1-21, 2020.

RAC, V., RAKIĆ, V., MILADINOVÍČ, Z., STOŠIĆ, D., AUROUXC, A. Influence of the desilication process on the acidity of HZSM-5 zeolite. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 73–78. 2013.

REZAYAN, A., TAGHIZADEH, M. Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe₃O₄ for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 117, p. 711–721, 2018.

RIGUTTO, M. S.; VEEN, R. V.; HUVE, L. Zeolites in hydrocarbon processing. In: ĆEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 855-913. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

SANTOS, M. B. **Síntese, caracterização e aplicação catalítica do zeólito ferrierita na desidratação de glicerol à acroleína em fase gasosa**, 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2015.

SCOTT, V.; GILFILLAN, S.; MARKUSSON, N.; CHALMERS, H.; HASZELDINE, R.S. Last chance for carbon capture and storage Nat. **Clim. Chang.** v. 3, p. 105-111, 2013.

SERRANO, D.; ESCOLA, J.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.** v. 42, p. 4004-4035, 2013.

SHEN, J.; LI, B.; ZHAN, X.; WANG, L. A One Pot Method for Preparing an Antibacterial Superabsorbent Hydrogel with a Semi-IPN Structure Based on Tara Gum and Polyquaternium-7. **Polymers**, v. 10, p. 696. 2018.

SILVA, B. J. B; **Influência Do Tratamento Pós-Síntese Sobre As Propriedades Texturais, Acidez E Atividade Catalítica Da Zeólita Zsm-23 Sintetizada Com Diferentes Agentes Direcionadores De Estrutura**; 2021. 120f. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2021.

SMEETS, V.; GAIGNEAUX, E.M.; DEBECKER, D.P. Hierarchical micro-/macroporous TS-1 zeolite epoxidation catalyst prepared by steam assisted crystallization. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 293, p. 109801, 2020.

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, **Microporous Mesoporous Mater.** v. 132, p. 384–394, 2010.

SUBHAN, F.; LIU, B.S.; ZHANG, Y.; LI, X.G. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 71–78. 2012.

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

T. ENNAERT, J.V. AELST, J. DIJKMANS, R.D. CLERCQ, W. SCHUTYSER, M. DUSSELIER, D. VERBOEKEND, B.F. Sels, Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass, **Chem. Soc. Rev.** v. 45, p. 584–611, 2016.

TANGALE, N.P. **Zeolite based micro-mesoporous composites: synthesis, characterization and catalytic performance as heterogeneous catalyst for valorization of sugar**, 2018. 278 p. Thesis (PhD in Doctor of Philosophy in Chemical Sciences) - Catalysis and Inorganic Chemistry Division, CSIR - National Chemical Laboratory, Pune 411008, India, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the

evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** v. 87, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, R. W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). **Molecular sieves: science and technology**, Berlin: Springer Verlag; New York: Heidelberg, v. 1, 1998. p. 1-33.

VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Hierarchical zeolites. **MRS Bulletin**, v. 41, p. 689-693, 2016.

VAN DONK, S., JANSSEN, A. H., BITTER, J. H., DE JONG, K. P. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, p. 297–319, 2003.

VAUGHAN, P. A. The crystal structure of the zeolite ferrierite. **Acta Crystallographica**, v. 21, p. 983-990. 1966.

VERBOEKEND, D., CAICEDO-REALPE, R., BONILLA, A., SANTIAGO, M., PEREZ-RAMÍREZ, J. Properties and Functions of Hierarchical Ferrierite Zeolites Obtained by Sequential Post-Synthesis Treatments. **Chem. Mater.** v. 22, p. 4679–4689, 2010.

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

VERBOEKEND, D.; VILÉ, G. PÉREZ-RAMÍREZ, J. Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies, **Adv. Funct. Mater.** v. 22, p. 916–928, 2012.

VERMEIREN, W., GILSON, J. P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1131–1161. 2009.

VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L.; Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes; **Química Nova**; v. 37; p. 1515-1524; 2014.

WANG, Q., WEI, Y., XU, S., ZHANG, M., MENG, S., FAN, D., LIU, Z. Synthesis of mesoporous ZSM-5 using a new gemini surfactant as a mesoporous directing agent: A crystallization transformation process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, ed. 10, p. 1727–1739. 2014.

WANG, Y.; TANG, Y.; DONG, A.; WANG, X.; REN, N.; SHAN, W.; GAO, Z. Self-Supporting Porous Zeolite Membranes with Sponge-like Architecture and Zeolitic Microtubes. **Adv. Mater.**, v. 14, p. 994–997, 2002.

WEI, P.; ZHU, X.; WANG, Y.; CHU, W.; XIE, S.; YANG, Z.; LIU, X.; LI, X.; XU, L. Rapid synthesis of Ferrierite Zeolite through microwave assisted organic template free route, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 220-227, 2019.

WEI, X.; SMIRNIOTIS, P.G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Micropor. Mesopor. Mater.** v. 97, p. 97-106, 2006.

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

WU, L.; DEGIRMENCI, V.; MAGUSIN, P.C.M.M.; SZYJA, B.M.; HENSEN, E.J.M. Dual Template Synthesis of a Highly Mesoporous SSZ-13 Zeolite with Improved Stability in the Methanol-to-Olefins Reaction. **Chem. Commun.**, v. 48, p. 9492, 2012.

XU, H.; LEI, C.; WU, Q.; ZHU, Q.; MENG, X.; DAI, D.; MAURER, S.; PARVULESCU, A.N.; MÜLLER, U.; XIAO, F. Organosilane Surfactant-Assisted Synthesis of Mesoporous SSZ-39 Zeolite with Enhanced Catalytic Performance in the Methanol-to-Olefins Reaction. **Front. Chem. Sci. Eng.** v. 14, p. 267–274, 2020b.

XU, H.; ZHU, J.; ZHU, L.; ZHOU, E.; SHEN, C. Advances in the Synthesis of Ferrierite Zeolite. **Molecules**, 25, 3722, 2020a.

XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. v. 24, 755 – 756. 1990.

XU, W.; YIN, Y.; SUIB, S. L.; EDWARDS, J. C.; OYOUNG, C. n-Butene skeletal isomerization to isobutylene on shape selective catalysts: Ferrierite/ZSM-35. **The Journal of Physical Chemistry**, v.99, p. 9443-9451. 1995.

YIN, X.; LI, Z.; WANG, S.; CHU, N.; YANG, J.; WANG, J. Hydrothermal synthesis of hierarchical zeolite T aggregates using tetramethylammonium hydroxide as single template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 247–257. 2015.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 39-103. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

YU, Q.; RICHTER, M.; KONG, F.; LI, L.; WU, G.; GUAN, N. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35. **Catalysis Today**, v. 158, p. 452-458. 2010.

ZHANG, K., LIU, Z., YAN, X., HAO, X., WANG, M., LI, C., XI, H. In Situ Assembly of Nanoparticles into Hierarchical Beta Zeolite with Tailored Simple Organic Molecule. **Langmuir**, v. 33 (50), p. 14396–14404, 2017.

ZHANG, L.; GAVALAS, G. Vapor-phase transport synthesis of ZnAPO-34 molecular sieve. **Chem. Commun.** p. 97–98, 1999.

ZHANG, Y., SHEN, Y., JIN, C., CAO, Y., GAO, W., CUI, L. Synthesis of zeolite NaY in anionic, cationic and nonionic emulsions. **Materials Research Bulletin**, v. 45, ed. 5, p. 651–653. 2010.

ZHAO, J.; YIN, Y.; LI, Y.; CHEN, W.; LIU, B. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 405-411. 2016.

ZHOU, J.; HUA, Z.; CUI, X.; YE, Z.; CUI, F.; SHI, J. Hierarchical mesoporous TS-1zeolite: a highly active and extraordinarily stable catalyst for the selective oxidation of 2,3,6-trimethylphenol. **Chemical Communications**, v. 46, p. 4994-4996, 2010.

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

ZHOU, X.; CHEN, H.; ZHU, Y.; SONG, Y.; CHEN, Y.; WANG, Y.; GONG, Y.; ZHANG, G.; SHU, Z.; CUI, X.; SHI, J. Dual-mesoporous ZSM-5 zeolite with highly b-axis-oriented large mesopore channels for the production of benzoin ethyl ether. **Chemistry: A European Journal**, v. 19, p. 10017–10023. 2013.

ZHU, J., ZHU, Y.H., ZHU, L., RIGUTTO, M., MADE A.V.D., YANG, C., PAN, S., WANG, L., ZHU, L., JIN, Y., SUN, Q., WU, Q., MENG, X., ZHANG, D., HAN, Y., LI, J., CHU, Y., ZHENG, A., QIU, S., ZHENG, X., XIAO, F.S. Highly Mesoporous Single-Crystalline Zeolite Beta Synthesized Using a Nonsurfactant Cationic Polymer as a Dual-Function Template. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, p. 2503–2510, 2014.

ZOLA, A. S.; **Preparação e Avaliação de Catalisadores de Cobalto Suportado em Diferentes Zeólitas para a Síntese de Fischer-Tropsch**, 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá; 2006.