



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



THAYANE REGINE DANTAS DE MENDONÇA

**SÍNTESE DA ZSM-5 DE ALTO TEOR DE SÍLICA COM SEMENTES NA
PRESENÇA DE ETANOL E AMINAS**

MACEIÓ

2019

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

THAYANE REGINE DANTAS DE MENDONÇA

**SÍNTESE DA ZSM-5 DE ALTO TEOR DE SÍLICA COM SEMENTES NA
PRESENÇA DE ETANOL E AMINAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Materiais, com área de concentração em Síntese de Catalisadores.

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

MACEIÓ
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

M539s Mendonça, Thayane Regine Dantas de.
Síntese da ZSM-5 de alto teor de sílica com sementes na presença de etanol e aminas / Thayane Regine Dantas de Mendonça. – 2019.
79 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 56-66.
Apêndices: 67-79.

1. ZSM-5 (Zeolitas). 2. Sílica. 3. Aminas. 4. Etanol.
5. Microscopia eletrônica de varredura. 6. Cristalização. 7. Zeólitos sintéticos. I. Título.

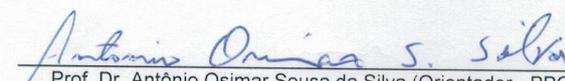
CDU: 661.183.6

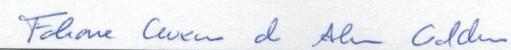
Thayane Regine Dantas de Mendonça

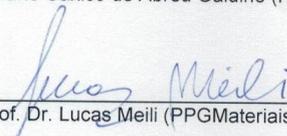
**Síntese da ZSM-5 de alto teor de sílica com sementes na
presença de etanol e aminas**

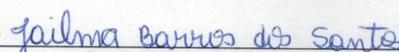
Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais da Universidade
Federal de Alagoas e aprovada em 29 de
Janeiro de 2019.

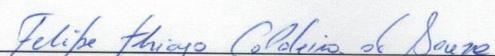
BANCA EXAMINADORA


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


Profª. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMateriais/UFAL)


Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMateriais/UFAL)


Profª. Drª. Jailma Barros dos Santos (UNIT)


Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL/Campus Penedo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, que sonhou junto comigo e me reergueu quando eu não tinha mais forças.

A você dedico a minha tese.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças para enfrentar os desafios da vida, iluminando a minha caminhada e permitindo que eu chegasse até aqui cumprindo meus objetivos.

A Universidade Federal de Alagoas e a Pós-Graduação em Materiais, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao Professor Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva pela orientação, oportunidade e confiança.

Aos professores do Doutorado, pelos ensinamentos que transmitiram durante as disciplinas.

Aos professores da Banca, pela disponibilidade.

A Valcilaine Barbosa do Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas – TecNano, da Universidade Federal de Alagoas pelas análises de EDX.

Ao Oséas Silva do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente – CIEnAm, da Universidade Federal da Bahia pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Cleyton, que sempre me apoiou e fez com que eu não desistisse dos meus sonhos.

Ao meu primo Mykaell, que amo mais que um irmão.

A minha prima Mariana Menezes, pelo amor e amizade demonstrados todos os dias.

A minha grande amiga Mônica Araújo, pelos bons momentos vividos e amizade verdadeira ao longo desses de vida acadêmica.

Ao meu amigo Washington Soares, por tantos anos de amizade e cumplicidade.

Aos novos amigos: Julyane Santos e Laís Sarmiento, não apenas pela ajuda nas análises, mas principalmente, pela amizade e companheirismo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos meu carinho e muito obrigada!

RESUMO

Neste estudo, foi avaliada a cristalização da ZSM-5 com razão Si/Al elevada (100 e 150) através do uso combinado de sementes de cristalização e adição de compostos orgânicos que não são direcionadores convencionais da ZSM-5 (etanol, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, isopropilamina e dietilamina), com intuito de estabelecer uma rota de síntese de menor impacto ambiental e baixo custo. Na etapa inicial, verificou-se o efeito do etanol e aminas adicionados ao gel de síntese, assim como, tempo de tratamento hidrotérmico e razões codirecionador/sílica e OH/sílica em condições de cristalização estáticas. Na segunda etapa, foi analisada a influência da agitação durante a cristalização sobre as propriedades da ZSM-5 obtida em condições otimizadas nos experimentos estáticos da etapa anterior. As zeólitas formadas foram analisadas por difratometria de raios X para compreender os efeitos dos tipos de direcionadores e demais parâmetros estudados sobre a formação desse material. Enquanto que, para as amostras mais cristalinas foram realizadas caracterizações adicionais por: dessorção de amônia à temperatura programada, adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e análises termogravimétricas. A partir desses dados, foi observado um decréscimo na cristalinidade devido a formação da fase contaminante magadiita com o aumento do tempo de síntese. Verificou que a fase magadiita é termicamente instável, desaparecendo após a etapa de calcinação a 550 °C. Nas sínteses sob agitação, foram verificados compósitos de ZSM-5/magadiita/cristobalita, a fase cristobalita surgiu devido a tempos prolongados de tratamento hidrotérmico em conjunto com a agitação do sistema, sendo necessário, assim, ajustar os parâmetros de síntese para se estabelecer uma metodologia capaz de produzir a ZSM-5 com alta cristalinidade. Esse procedimento foi obtido com sucesso para a síntese da ZSM-5, utilizando propilamina como agente direcionador de estrutura alternativo, sob condições estáticas. O material formado por esse método exibiu um grau de cristalinidade superior a amostra comercial padrão e tamanho médio de cristalito entre 23 e 24 nm. Sua área superficial específica foi superior a 300 m².g⁻¹ e o volume de microporos alcançou 0,09 cm³.g⁻¹. A maior acessibilidade aos poros do catalisador com propilamina levaram a resultados catalíticos superiores em relação aos demais materiais avaliados, com baixa formação de coque, possuindo alta estabilidade no craqueamento do n-hexano.

Palavras-chave: ZSM-5, cristais sementes, alta sílica, aminas, etanol.

ABSTRACT

In this study, it was evaluated the crystallization of ZSM-5 with high Si/Al ratio (100 and 150) through combined use of crystallization seeds and addition of organic compounds which are not conventional templates of ZSM-5 (ethanol, methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, isopropylamine and diethylamine), intending to establish a route of synthesis with less environmental impact and low cost. In the first stage, it was verified the effect of ethanol and amines added to the synthesis gel, as well as the time of hydrothermal and ratios co-directing/silica and OH/silica in static crystallization conditions. In the second stage, it was analyzed the influence of agitation during the crystallization upon the ZSM-5's properties obtained in optimized conditions on static experiments from the past stage. The zeolites formed were analyzed by X-ray diffractometry to comprehend the effects of template types and further studied parameters about this material's formation, whilst for the most crystalline samples were realized additional characterizations for: desorption at the programmed temperature, nitrogen adsorption, scanning electronic microscopy, dispersive X-Ray energy spectroscopy and thermogravimetric analysis. Through these data, it was observed that the crystallinity decreased, due to the formation of the magadiite phase with increasement of the synthesis time. It was verified that the magadiite phase is thermally instable, disappearing after the stage of calcination at 550 °C. On synthesis under agitation, it was observed ZSM-5/magadiite/cristobalita composites. The cristobalite phase occurred due to prolonged times of hydrothermal treatment and the system agitation, making necessaire to adjust the synthesis parameters to establish a methodology able to produce the ZSM-5 with high crystallinity. This procedure was successfully obtained to the synthesis of ZSM-5, using propylamine as template agent of alternative structure, under static conditions. The material formed through this method showed a superior crystallinity rate over the standard commercial sample and average crystal size between 23 and 24 nm. Its superficial specific area was superior to 300 m².g⁻¹, and the microporous volume reached 0,09 cm³.g⁻¹. The biggest accessibility to the catalyzer porous with propylamine led to superior catalytic results over further evaluated material, with low ratio of coke formation, showing high stability on n-hexane cracking.

Keywords: ZSM-5, seed crystals, high silica, amines, ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	As dimensões através da qual uma molécula pode difundir dentro dos cristais zeolíticos.....	18
Figura 2	Estrutura ao longo da direção [010].....	20
Figura 3	Estrutura do poro da zeólita ZSM-5.....	21
Figura 4	Efeito dos codirecionadores e sementes de cristalização no produto final.....	22
Figura 5	Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.....	23
Figura 6	Classificação de isotermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas.....	28
Figura 7	Procedimento de síntese da zeólita ZSM-5.....	35
Figura 8	Difratogramas das amostras Z1 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	41
Figura 9	Difratogramas das amostras Z2 e Z3 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	42
Figura 10	Difratogramas das amostras Z4 e Z5 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	43
Figura 11	Difratogramas das amostras Z6 e Z7 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	45
Figura 12	Difratogramas das amostras Z8 e Z9 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	46
Figura 13	Difratogramas das amostras Z10 e Z11 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	47
Figura 14	Difratogramas das amostras Z12 e Z13 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	49
Figura 15	Difratogramas da amostra Z14 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.....	50

Figura 16	Diagrama esquemático proposto para a formação de compósitos ZSM-5-magadiita.....	51
Figura 17	Difratogramas das amostras sob agitação.....	53
Figura 18	Perfis de difração de raios X das amostras com maiores cristalinidades relativas, na forma não-calcinada (Z) e após calcinação e troca iônica (H-Z).....	54
Figura 19	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (A e C) e perfis de distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH (B e D) das amostras de ZSM-5 relevantes.....	55
Figura 20	Curvas de TG/DTG das amostras Z5 (OH/SiO ₂ = 0,2 e ETH/SiO ₂ = 3,0) e Z9 (OH/SiO ₂ = 0,2 e PRO/SiO ₂ = 0,1).....	58
Figura 21	Curvas de TG/DTG das amostras Z12 (OH/SiO ₂ = 0,1 e PRO/SiO ₂ = 0,1 e Z13 (OH/SiO ₂ = 0,1, PRO/SiO ₂ = 0,1 e ETH/SiO ₂ = 0,5).....	59
Figura 22	Curvas de TG/DTG da amostra Z14 (OH/SiO ₂ = 0,1 e PRO/SiO ₂ = 0,2).....	60
Figura 23	Perfis de TPD-NH ₃ das amostras H-ZSM-5.....	61
Figura 24	Imagens de MEV dos materiais de ZSM-5 com diferentes ampliações.....	63
Figura 25	Desempenho catalítico das amostras em comparação com a ZSM-5 comercial.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes empregados nas sínteses da ZSM-5.....	32
Tabela 2	Principais Parâmetros utilizados nas sínteses de ZSM-5 sob condições estáticas.....	33
Tabela 3	Principais Parâmetros utilizados nas sínteses de ZSM-5 sob condições agitadas.....	34
Tabela 4	Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com etanol em condições estáticas.....	44
Tabela 5	Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com aminas em condições estáticas.....	48
Tabela 6	Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com propilamina em condições estáticas.....	51
Tabela 7	Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas sob agitação.....	54
Tabela 8	Propriedades texturais obtidas por adsorção de N ₂	56
Tabela 9	Propriedades ácido-base das amostras investigadas.....	61
Tabela 10	Conversão, teor de coque formado e distribuição de produtos para o craqueamento do n-hexano.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joiner e Halenda – equações para cálculo de área superficial específica de sólidos porosos.
DME	Éter dimetílico
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
ETO	Etanol para olefinas (do inglês: <i>ethanol to olefins</i>)
FCC	Craqueamento catalítico com leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i>).
ΔH_{des}	Varição de entalpia de desidratação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>).
JCPDS	Comissão Mista de Normas de Difração de Pó (do inglês: <i>Joint Commission for Powder Diffraction Standards</i>).
MFI	Família de zeólitas com estrutura contendo unidades pentasil
MTO	Metanol para olefinas (do inglês: <i>methanol to olefins</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimétrica
TPD-NH₃	Dessorção de amônia a temperatura programada
SAR	Razão silício alumínio
SDA	Agente direcionador de estrutura (do inglês: <i>Structure Directing Agents</i>)
$S_{externa}$	Área superficial externa
V_{meso}	Volume de mesoporos
V_{micro}	Volume de microporos
V_{total}	Volume total de poros
ZOL	Zeolite Organic groups as Lattice
ZSM-5	Zeólita com estrutura MFI - Mobil Five (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Zeólitas	17
3.1.1	Introdução.....	17
3.1.2	Classificação Estrutural.....	18
3.1.3	Propriedades e Aplicações	19
3.1.4	Zeólita ZSM-5.....	19
3.1.5	Síntese da Zeólita ZSM-5.....	21
3.1.6	Silicalita-1.....	23
3.1.7	Codirecionadores.....	24
3.2	Caracterização dos Materiais	26
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	26
3.2.2	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	27
3.2.3	Análises Termogravimétricas (TG/DTG).....	28
3.2.4	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	29
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX).....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Síntese da zeólita ZSM-5	32
4.2	Procedimento experimental	34
4.3	Troca iônica	35
4.4	Caracterização dos Materiais	35
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX).....	36
4.4.2	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	37
4.4.3	Análises Termogravimétricas (TG/DTG).....	37
4.4.4	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	37
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.4.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	38
4.5	Teste catalítico	38

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Difratometria de raios X (DRX)	40
5.1.1	Sínteses Estáticas.....	40
5.1.1.1	Síntese da zeólita ZSM-5 com etanol (SAR = 100).....	40
5.1.1.2	Síntese da zeólita ZSM-5 com etanol (SAR = 150).....	41
5.1.1.3	Síntese da zeólita ZSM-5 com aminas (SAR = 150).....	44
5.1.2	Sínteses Agitadas.....	52
5.1.2.1	Síntese com SAR = 150 da zeólita ZSM-5 com propilamina e etanol.....	52
5.2	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	55
5.3	Análises Térmicas (TG/DTG)	57
5.4	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)	60
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
5.6	Teste catalítico	63
6	CONCLUSÕES	66
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A	81
	APÊNDICE B	84
	APÊNDICE C	91

1 INTRODUÇÃO

A ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-Five) relatada pela primeira vez por Argauer e Landolt em 1972 é uma zeólita da família pentasil, cuja estrutura porosa se baseia em redes tridimensionais de SiO_4 e AlO_4 (FOUAD, *et al.*, 2006). Sua estrutura é composta por dois sistemas de canais com abertura formada por anéis de dez membros que se inter cruzam. Devido ao diâmetro e formato dos canais, a ZSM-5 destaca-se pela seletividade de forma que permite seu uso como catalisador em vários processos industriais importantes (KOKOTAILO *et al.*, 1978), tais como, isomerização de xilenos (OLSON *et al.*, 1981), desproporção de tolueno, alquilação de tolueno com metanol, alquilação de benzeno com etileno (MRAVEC *et al.*, 1987) e conversão de álcoois em olefinas leves, principalmente, eteno e propeno (SONG *et al.*, 2013; FURUMOTO *et al.*, 2011).

As zeólitas de alta sílica têm conquistado um espaço importante na pesquisa na área de catálise heterogênea, pois estes materiais merecem destaque por serem menos corrosivos, bem como a facilidade de separação entre catalisador e produto. Então, há um incentivo para encontrar novas estruturas zeolíticas que sejam capazes de maior seletividade do produto (ZONES; HWANG, 2002). A zeólita tipo MFI (família de zeólitas com estrutura contendo unidades pentasil) é denominada silicalita quando sintetizada sem alumínio, este tipo de material é geralmente empregado em diversos estudos fundamentais sobre zeólitas, devido à grande importância da estrutura MFI em processos de catálise através da zeólita ZSM-5 e também da possibilidade da simplificação proporcionada por ser uma estrutura pura de silício (Silicalita), sem a presença de cátions de compensação de carga na estrutura zeolítica (ARGAUER; LANDOLT, 1972). A variabilidade na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desta zeólita permite inúmeras possibilidades de modificações em suas propriedades, partindo da hidroflicidade para a hidrofobicidade e de cataliticamente ativa para inerte. Assim, esta zeólita é amplamente utilizada em escala industrial na catálise heterogênea, na produção de etilbenzeno, isomerização do xileno e em processos de separação/adsorção (RIGO; RODRIGUEZ; PERGHER, 2014).

Com o intuito de substituir compostos orgânicos nitrogenados de elevado custo, ou mesmo suprimir a sua utilização, alguns estudos avaliaram o uso de codirecionadores e de sementes de cristalização (LAM; NOGUEIRA; FERNANDEZ, 1988). Os codirecionadores empregados são geralmente álcoois de baixo peso molecular, como o etanol ou aminas simples (com baixo número de carbono). As sementes (ZSM-5 comercial) utilizadas juntamente com um direcionador, visa a redução da quantidade empregada de compostos nitrogenados mais caros e a melhoria das propriedades finais da zeólita (LAM, 1987).

O uso de cristais de sementes na síntese sem direcionador inibe a formação de defeitos e impurezas, e reduz o tempo de cristalização (YU *et al.*, 2013). No entanto, Mendonça (2013); Lowe, Nee, Casci (1994) e Wu *et al.* (2013) relataram em seus trabalhos que não obtiveram sucesso na síntese da zeólita ZSM-5 de alta sílica através do método induzido por sementes, sem adição de direcionadores orgânicos convencionais, devido ao aparecimento de fases concorrentes à ZSM-5. Apenas a partir de misturas reacionais com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 50, foi possível se obter amostras da zeólita ZSM-5 com elevada cristalinidade (próximas a 100%) (MENDONÇA, 2013). As amostras sintetizadas com géis de SAR = 100, resultaram em materiais com baixa cristalinidade da fase MFI, devido ao aparecimento da fase concorrente cristobalita (MENDONÇA, 2013). Narayanan *et al.* (1998) descobriram que a síntese da zeólita ZSM-5 a partir de géis sem adição de agentes direcionadores orgânicos (SDA), com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior que 50, produz grandes quantidades da fase condensada α -quartzo juntamente com a ZSM-5. Nesse sistema, também se observou uma redução progressiva da área superficial específica com aumento do SAR, provavelmente devido ao aumento crescente da contaminação com α -quartzo.

A síntese de ZSM-5 tem sido estudada com diferentes aminas em substituição ao TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio) ou TPABr (brometo de tetrapropilamônio), utilizados como direcionadores de estrutura nos métodos convencionais (NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2012). As aminas orgânicas parecem proporcionar um ambiente de coordenação tetraédrica, fornecendo diretamente centros capazes de direcionar a cristalização da fase zeolítica, isto acelera a cristalização em contraste com outros sistemas. Essa abordagem permite a síntese da zeólita ZSM-5 de alta cristalinidade com diferentes agentes direcionadores de estrutura, controlando cuidadosamente as condições de síntese (SANG *et al.*, 2004).

O presente estudo visa dar continuidade ao trabalho de mestrado, aprimorando a metodologia de cristalização da zeólita ZSM-5 com altas razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando sementes de cristalização, sob condições estáticas e agitadas; variando parâmetros de síntese como tempo, razão orgânico/ SiO_2 e OH/SiO_2 , utilizando diferentes aminas e etanol como agentes direcionadores alternativos de estrutura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de direcionadores alternativos para obtenção de materiais microporosos do tipo ZSM-5 com altas razões silício/alumínio, em condições hidrotermais com adição de sementes de cristalização.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar a zeólita ZSM-5 pelo método hidrotérmico na presença de sementes de cristalização;
- ✓ Obtenção da ZSM-5 com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 e 150);
- ✓ Avaliar o uso de codirecionadores de menor custo, tais como: etanol, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dietilamina e isopropilamina;
- ✓ Estudar os efeitos dos parâmetros que afetam a síntese da zeólita ZSM-5 com alto teor de sílica, como basicidade do sistema, quantidade de codirecionador empregado, tempo de cristalização e agitação do sistema;
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos por difratometria de raios X, análises termogravimétricas, TPD-NH₃, adsorção/dessorção de nitrogênio, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- ✓ Avaliar a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores na reação de craqueamento do n-hexano.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas as características das zeólitas ZSM-5 e, em seguida, apontados os métodos estudados para síntese desse material microporoso, bem como sua classificação estrutural, propriedades e aplicações. Também são exibidos fundamentos teóricos sobre este catalisador, dando ênfase a Silicalita-1.

3.1 Zeólitas

3.1.1 Introdução

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (MAIA *et al.*, 2007). Segundo a definição clássica, o termo zeólitas envolve aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, composta por tetraedros de SiO_4 e Al_2O_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável salientar que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.) (LUNA e SCHUCHARDT, 1999). De acordo com Moliner *et al.* (2015), zeólitas são materiais de óxidos microporosos cristalinos com poros bem definidos e cavidades de dimensões moleculares entre 3 e 12 Å dentro da sua estrutura. A capacidade de adaptar a sua composição química e topologia dos poros tem permitido uma ampla variedade de aplicações industriais, particularmente como catalisadores no refino de petróleo para petroquímicas (MOLINER *et al.*, 2015).

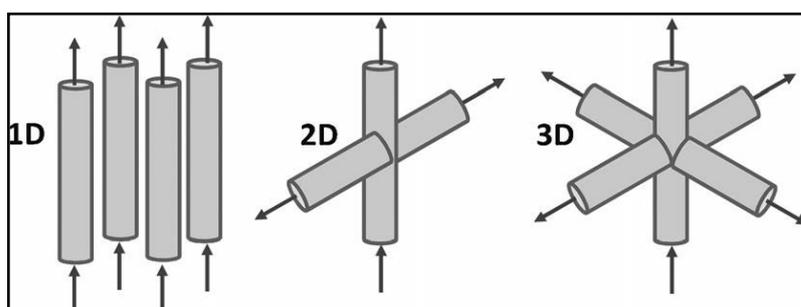
Segundo os autores, a composição química mais amplamente conhecida de zeólitas é como silicoaluminatos. Os silicoaluminatos zeolíticos geralmente apresentam uma elevada acidez de Brønsted, como resultado da presença de prótons que equilibram as cargas negativas geradas pela inserção de átomos de alumínio trivalentes, com um ambiente de coordenação tetraédrica (T-átomos) na estrutura zeolítica. Estes materiais ácidos são aplicados como catalisadores eficientes em processos industriais que requerem esta acidez de Brønsted, e a sua utilização é especialmente relevante no refino do petróleo e na petroquímica, por exemplo, na isomerização, alquilação ou craqueamento e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos. Por outro lado, a substituição isomorfa de vários centros metálicos isolados, tais como titânio, estanho e zircônio, ou na rede estrutural zeolítica de materiais de elevado teor de sílica permite a obtenção de sítios ácidos de Lewis (MOLINER *et al.*, 2015).

3.1.2 Classificação Estrutural

De acordo com Pace (1990), a fórmula química da célula unitária da zeólita é representada por: $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, onde M é o cátion de valência n , m o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por cela unitária. A estrutura das zeólitas apresentam canais e cavidades interconectados ou não, de dimensões moleculares nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (RIGO *et al.*, 2009).

As estruturas zeolíticas podem ser classificadas de acordo com o tamanho das aberturas que definem os poros (determinado pelo número de heteroátomos que definem os poros) ou o número de dimensões através do qual uma molécula se pode difundir dentro dos cristais (Figura 1) (MOLINER *et al.*, 2015). Em geral, zeólitas bidimensionais ou tridimensionais com poros grandes ou extra-grandes ($>7 \text{ \AA}$) permitem o processamento de reagentes e produtos mais volumosos, enquanto que uma diminuição nas dimensões da zeólita e/ou tamanho dos poros resulta em um impedimento difusional ou graves restrições estereoquímicas das moléculas orgânicas envolvidas no processo catalítico. Por exemplo, aplicações industriais muito atraentes usando zeólitas de poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$) ganharam importância na última década, tal como o metanol para olefinas ou redução catalítica seletiva de NO_x (MOLINER *et al.*, 2015).

Figura 1 - Dimensões através da qual uma molécula pode difundir dentro dos cristais zeolíticos.



Fonte: MOLINER *et al.*, 2015.

3.1.3 Propriedades e Aplicações

Devido as propriedades originadas da sua estrutura microporosa, as zeólitas são amplamente utilizadas no processo de adsorção, troca iônica e catálise (MAIA *et al.*, 2007). Por causa do tamanho uniforme e particular dos microporos, alta área superficial interna, estruturas flexíveis, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, e uma composição química ajustável, esse tipo de material é um dos mais importantes catalisadores ácidos heterogêneos utilizados na indústria, principalmente no refino de petróleo, petroquímica e síntese orgânica (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015). Esse material tem sido usado, também, para separar e extrair compostos orgânicos da água para sua purificação e proteção ambiental, devido ao seu desempenho de adsorção favorável (CHEN *et al.*, 2018).

Hernández-Rodríguez *et al.* (2012) citam em seu trabalho que o tamanho bem definido e a distribuição estrutural dos canais em cada tipo de estrutura zeolítica confere a estes materiais múltiplas aplicações em processos, tais como adsorção de gases, separação, catálise, encapsulamento ou libertação controlada de moléculas, entre outros. Portanto, o grande desafio em estudar a síntese de novas estruturas zeolíticas, visto que isso proporcionaria a possibilidade de se obter materiais adaptados ao sistema de canal mais adequado para cada aplicação específica (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2012).

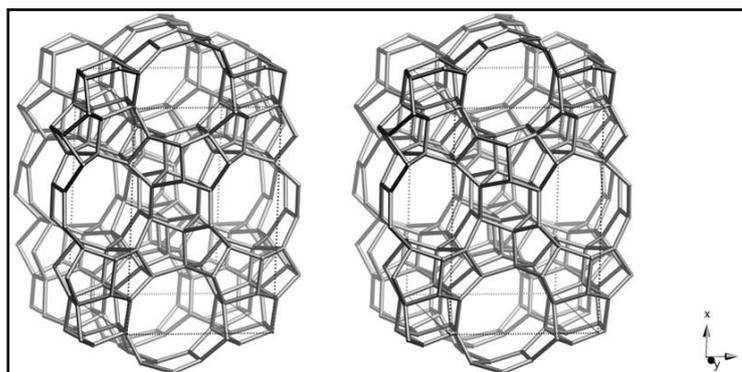
3.1.4 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angstroms) faz parte da família pentasil e se caracteriza por um alto teor de silício ($\text{Si/Al} > 15$). A cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica: $M_n\text{Al}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, onde M é o cátion de valência n . Nas zeólitas sintéticas uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , cátions orgânicos diversos) (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000).

Segundo Shirazi, Jamshidi e Ghasemi (2008), as propriedades físico-químicas da zeólita ZSM-5 são influenciadas pela composição química e natureza dos reagentes, alcalinidade do gel, direcionador, temperatura, tempo de cristalização, teores de água e de outros fatores, tais como, o envelhecimento e agitação. De acordo com os autores (SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008), a morfologia, a distribuição do tamanho do cristal e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na estrutura da zeólita são influenciados por diferentes variáveis, como por exemplo, a composição química

inicial, a fonte de silício e alumínio, alcalinidade, a presença de sementes, a proporção OH/SiO₂ e dinâmica do sistema. A ZSM-5 é uma das zeólitas mais estudadas devido a sua aplicação em vários campos, como a separação de gases ou líquidos, a síntese de produtos químicos finos, a produção de fenol de uma etapa, na investigação espacial, e, essencialmente, como um catalisador ácido sólido (LOUIS; KIWI-MINSKER, 2004). A estrutura da ZSM-5 está esquematizada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura ao longo da direção [010].



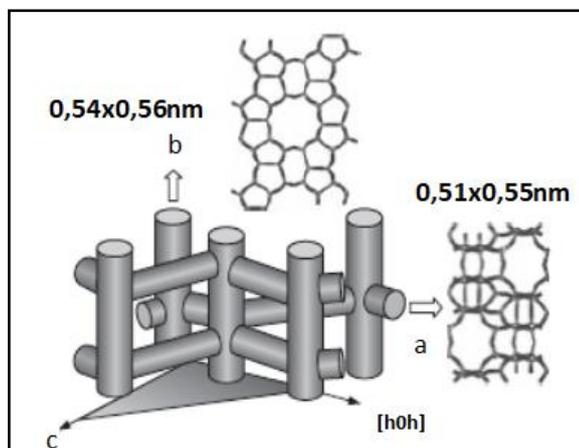
Fonte: BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007.

A ZSM-5 apresenta um sistema ortorrômbico, pertencendo ao grupo Pnma, com $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 19,7 \text{ \AA}$ e $c = 13,1 \text{ \AA}$. Sua estrutura pode ser construída a partir de unidades secundárias 5-1, com 12 átomos T diferentes. Possui poros formados por anéis de 10 membros, divididos em dois sistemas de canais (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Na Figura 3, pode-se observar que a estrutura da ZSM-5 tem canais retos com uma abertura de poro estimada de $0,54 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$ ao longo do seu eixo b , e canais senoidais com uma abertura de poro estimada de $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$ ao longo do eixo a . Os canais b e a estão interligados uns com os outros, de modo que a difusão na direção c também é possível (LAI; TSAPATSI; NICOLICH, 2004).

Esta zeólita está presente em vários estudos, devido as suas características como, alta área superficial, acidez, capacidade adsortiva e microporosidade. É utilizada em estudos sobre o papel da acidez de Brønsted para a esterificação do glicerol com *terc*-butanol na separação de para-xileno de misturas na fase líquida contendo isômeros aromáticos (C8). Na recuperação de 1-butanol de soluções aquosas utilizando a característica de adsorção da zeólita ZSM-5. Em reações de pirólise de polímeros é empregada para aumentar o rendimento dos produtos de interesse. A sua principal aplicação é como catalisador, como por exemplo, utilizada na

metilação do tolueno para a produção seletiva de xilenos (70 - 80%), no craqueamento catalítico do n-dodecano e na conversão de glicerol para olefinas leves.

Figura 3 - Estrutura do poro da zeólita ZSM-5.



Fonte: LAI; TSAPATSI; NICOLICH, 2004.

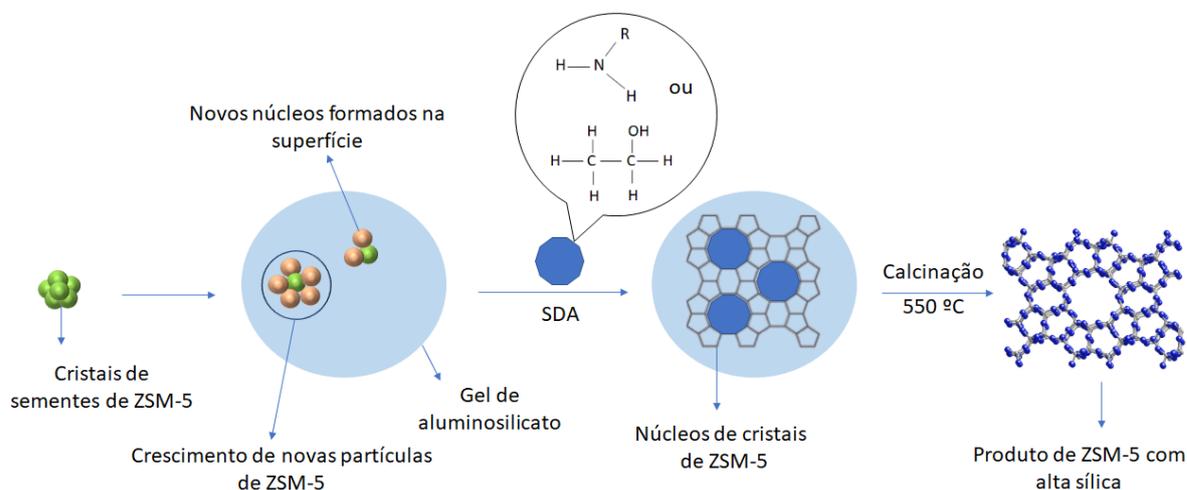
Na indústria química, a ZSM-5 é utilizada como um dos componentes no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking* - FCC). Também é empregada em reações de desidratação, como a de álcoois para produção de olefinas, como nos processos de MTO (*Methanol to olefins*) e ETO (*Ethanol to olefins*) (SALBEGO, 2014).

3.1.5 Síntese da Zeólita ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 são geralmente preparadas pelo método hidrotérmico, onde o gel de síntese contém precursores de sílica, alumina, cátions metálicos de compensação de carga e estrutura orgânica como agente direcionador de estrutura (SDAs). O hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) ou brometo de tetrapropilamônio (TPABr), são geralmente usados como SDAs na síntese da ZSM-5. Contudo, aminas e etanol têm sido empregados em substituição ao TPAOH e TPABr como agente direcionador de estrutura (DEY; GHOSH; NASKAR, 2013), além de sementes de cristalização para acelerar o processo de nucleação. O tratamento hidrotérmico consiste na mistura dos materiais de partida, seguido pelo acondicionamento em recipiente inerte e colocado em frasco de aço inox para suportar altas temperaturas e pressões autógenas. Após a síntese, o catalisador encontra-se com seus microporos obstruídos pela presença da molécula orgânica utilizada como agente direcionador de estrutura (se utilizado) e, em vista disso, um processo de calcinação deve ser realizado para

remoção do mesmo. A Figura 4 mostra o efeito das sementes de cristalização no gel de síntese até a formação do produto final.

Figura 4 – Efeito dos codirecionadores e sementes de cristalização no produto final.



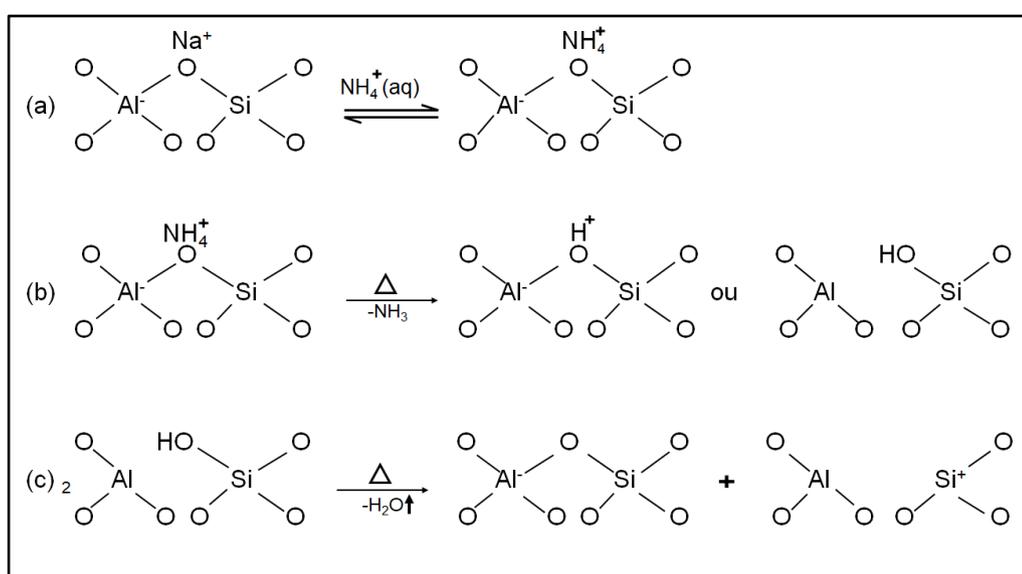
Fonte: Autora, 2019.

Após o processo de retirada do direcionador, o catalisador se encontra na sua forma catiônica, não apresentando as propriedades ácidas apropriadas para as reações catalíticas. Para que a forma ácida (HZSM-5) seja obtida, é necessária a etapa de troca iônica. Este processo pode ser realizado com soluções de sais de amônio em excesso, como o cloreto de amônio, o que resulta na forma $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. O composto é submetido a mais um processo de calcinação e a forma ácida é obtida. Os métodos de troca iônica são diversos na literatura, tanto em relação à fonte de amônia como em relação ao procedimento de troca iônica (temperatura e tempo). Outra metodologia que pode ser utilizada é a protonação direta com o auxílio de ácidos, como o ácido clorídrico. Na Figura 5, estão representadas as reações que ocorrem nas etapas de troca iônica, como a formação de sítios ácidos de Brønsted (Figuras 5a e 5b) e desidratação para formação de sítios ácidos de Lewis (Figura 5c) (SALBEGO, 2014).

As principais propriedades catalíticas desta zeólita estão relacionadas à sua estrutura característica. Com um tamanho de canal intermediário entre anéis de 8 e 12 átomos T (T = Si ou Al), a ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas (BRAGA; MORGON, 2007). Embora a acidez da ZSM-5 possa ser controlada pela composição do gel de síntese, outros dois aspectos como, tamanho do cristal e morfologia dependem de fatores tais como: (i) fonte de sílica e alumínio, (ii) o pH do gel de síntese, (iii) natureza do agente orgânico direcionador de estrutura (SDA), (iv) o SAR, (v) a temperatura e a duração do envelhecimento

do gel e/ou condições do tratamento hidrotérmico e (vi) utilização de sementes de cristalização. Outras variáveis físicas, tais como a ordem de mistura, taxa de adição de aluminato na solução de silicato, a agitação durante a formação do gel, dentre outras, também afetam a formação da zeólita (CHAUHAN *et al.*, 2012).

Figura 5 - Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.



Fonte: adaptado de MORENO; RAJAGOPAL, 2009.

3.1.6 Silicalita-1

A estrutura da MFI contém dois tipos de zeólitas, a silicalita-1 e ZSM-5. A silicalita-1 é um material silicoso, mais hidrofóbico e menos ácido que a ZSM-5. Uma variedade de métodos pode ser utilizada para a síntese desse material, como hidrotérmico, crescimento secundário e metodologia de microondas. O método hidrotérmico é a técnica mais comum devido à sua simplicidade e eficiência (HAZRATI *et al.*, 2018).

A ZSM-5 com elevado teor de sílica foi reconhecida como sendo vantajosa em alcançar um baixo grau de acidez, que em muitas reações catalíticas poderia reduzir as propriedades de produção de coque (XUE; WANG; HE, 2012). Membranas de zeólita MFI (silicalita-1, ZSM-5) têm sido o material mais estudado para separação de gases, reatores catalíticos e aplicações

de pervaporação. As composições ricas em sílica induzem propriedades hidrofóbicas, maior estabilidade térmica (pelo menos 600 °C) e maior estabilidade química em condições ácidas (MOTUZAS *et al.*, 2005). Xue, Wang e He (2012) utilizaram em seu trabalho uma suspensão de silicalita-1 como sementes de cristalização e uma pequena quantidade de brometo de tetrapropilamônio como agente direcionador de estrutura. Como resultado foi obtida a zeólita ZSM-5 altamente cristalizada com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 100. De acordo com Motuzas *et al.* (2005), na maioria dos estudos é verificado que o tempo de envelhecimento é um parâmetro importante para a obtenção de sementes coloidais de silicalita-1. Menciona-se que este material pode ser sintetizado a 34 °C, mas após 40 meses de envelhecimento. O interesse dos longos tempos de envelhecimento para diminuir a duração de síntese (tempo de cristalização) também foi relatado por Valtchev, Faust e Lézervant (2004), com uma temperatura de síntese de 230 °C. A temperatura usada para a síntese de sementes de Silicalita-1 tipicamente varia entre 34 °C a 230 °C (MOTUZAS *et al.*, 2005). O tamanho dos cristais desses materiais também é muito variado, dependendo das condições de síntese, cristais com cerca de 500 nm são obtidos depois de 40 h de cristalização a 95 °C, já após 20-120 min de síntese a 230 °C se obtêm cristais de dimensões por volta de 130-160 nm. A fim de se obter cristais com cerca de 60 nm, uma síntese hidrotérmica de dois meses a 50 °C é recomendado por Berenguer-Murcia *et al.* (2003).

Como esse tipo de zeólita tem alto teor de sílica, geralmente é preparado a partir de misturas reacionais contendo determinada quantidade de compostos orgânicos, que são utilizados como direcionadores de estrutura e agente de balanceamento de carga. No entanto, metodologias com direcionadores orgânicos tem desvantagens óbvias, como toxicidade e por tornar o processo mais caro. Além disso, estas espécies orgânicas ficam ocluídas nos poros das estruturas zeolíticas e só podem ser removidas por calcinação a temperaturas elevadas, o que inevitavelmente aumenta o consumo energético e poluição ambiental. Em vista disso, o método de síntese isento de modelo orgânico se torna mais viável economicamente e ambientalmente, uma vez que, não só evita o processo de calcinação a temperatura elevada, mas também emprega reagentes mais baratos, menos tóxicos e permite fácil eliminação de resíduos (YU, 2013).

3.1.7 Codirecionadores

As crescentes emissões antropogênicas de gases do efeito estufa aumentaram a deterioração do clima global e impediram a promoção da construção de uma civilização

ecológica. A fim de mitigar a crise das alterações climáticas e responder aos impactos de longo prazo, o aquecimento global causado pelas emissões de gases do efeito estufa deve ser limitado a 2 °C no século XXI em relação aos níveis pré-industriais (WANG *et al.*, 2018).

Diferentes métodos já foram relatados na literatura para a síntese da zeólita ZSM-5 contendo modelos orgânicos. Comumente, os sais ou hidróxidos de tetrapropilamônio (TPA) foram os modelos preferidos para síntese de ZSM-5. No entanto, estes compostos são industrialmente caro e leva à formação de resíduo poluente após a cristalização (UGUINA *et al.*, 1995). Dessa forma, o desenvolvimento de novos métodos de síntese baseados no uso de modelos agentes menos prejudiciais ao meio ambiente e mais econômico é uma alternativa interessante.

Vários estudos já foram realizados para a síntese da zeólita ZSM-5, e a maioria deles estava preocupada em buscar novos modelos orgânicos, novas fontes de materiais (ZHANG; WANG; YANG, 2009). Autores (UGUINA *et al.*, 1995) relatam a síntese de ZSM-5 altamente cristalina na presença de etanol, sem a utilização de TPA⁺, o material assim obtido, mostrou boas propriedades catalíticas em uma variedade de reações. No entanto, o efeito do etanol como codirecionador é menor que o das aminas orgânicas. Materiais amorfos ou SiO₂ podem ser produzidos nos produtos finais, no entanto, zeólitas ZSM-5 puras podem ser sintetizados com etanol, controlando cuidadosamente as condições de síntese (ZHANG; WANG; YANG, 2009).

Uguina *et al.* (1995) constataram em seu trabalho que a zeólita MFI pode ser sintetizada com elevada cristalinidade utilizando etanol como agente orgânico. O aumento da proporção de etanol no gel de síntese favorece tanto a nucleação, como o crescimento dos cristais. Todavia, a variação do teor de alumínio no gel faz com que ocorra variações bruscas na cinética de cristalização. A maior proporção de alumínio leva a tempos de indução mais longos, porém aumenta a taxa de cristalização. Segundo os autores, o tamanho dos cristais é reduzido pela presença de Al, enquanto que, a formação de outras fases é favorecida. No entanto, o etanol é um bom modelo, desde que haja suficientes espécies de alumínio no gel de síntese (UGUINA *et al.*, 1995).

Diferentes aminas têm sido utilizadas na síntese de ZSM-5 em substituição ao TPAOH ou TPABr utilizados como direcionadores de estrutura convencionais (NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2012). As aminas orgânicas são tetraedros que fornecem diretamente os centros direcionadores para a formação da zeólita, que acelera a cristalização em contraste com outros sistemas. Por exemplo, os centros de tetraedros devem ser formados em gel sem modelo orgânico antes da reação de nucleação começar. Zeólitas de ZSM-5 puras podem ser

sintetizadas com diferentes modelos, controlando cuidadosamente as condições de síntese (SANG *et al.*, 2004).

Meeprasert *et al.* (2013) realizaram um estudo teórico sobre os efeitos da amina orgânica como grupos estruturais em ZSM-5 na hidrólise de éter dimetílico (DME). Uma vez que, o hidrogênio está se tornando uma importante fonte de energia alternativa limpa. Este pode ser produzido por reforma a vapor de vários hidrocarbonetos oxigenados, tais como metanol, etanol e éter dimetílico (DME). A zeólita ZSM-5 foi avaliada por Semelsberger *et al.* (2005) como sendo o catalisador mais ativo para a hidrólise DME. Os resultados ajudaram a entender a possibilidade de utilizar a amina ZOL (*Zeolite Organic groups as Lattice*) em ZSM-5 para posterior processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de DME. Além disso, a informação iria proporcionar uma maior compreensão da natureza do ZOL como locais ativos catalíticos, melhorando assim a sua utilização no *design* funcional do catalisador para uma dada reação (MEEPRASERT *et al.*, 2013).

3.2 Caracterização dos Materiais

3.2.1 Difratomia de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação de fases cristalinas, pois na maioria dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A difratometria de raios X pelo método do pó é uma ferramenta essencial para a identificação e caracterização das zeólitas em vários estágios de sua síntese, permitindo a identificação e quantificação das fases cristalinas, determinação de parâmetros cristalográficos, assim como características físicas e morfológicas (SILVA *et al.*, 2015).

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difratometria de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002).

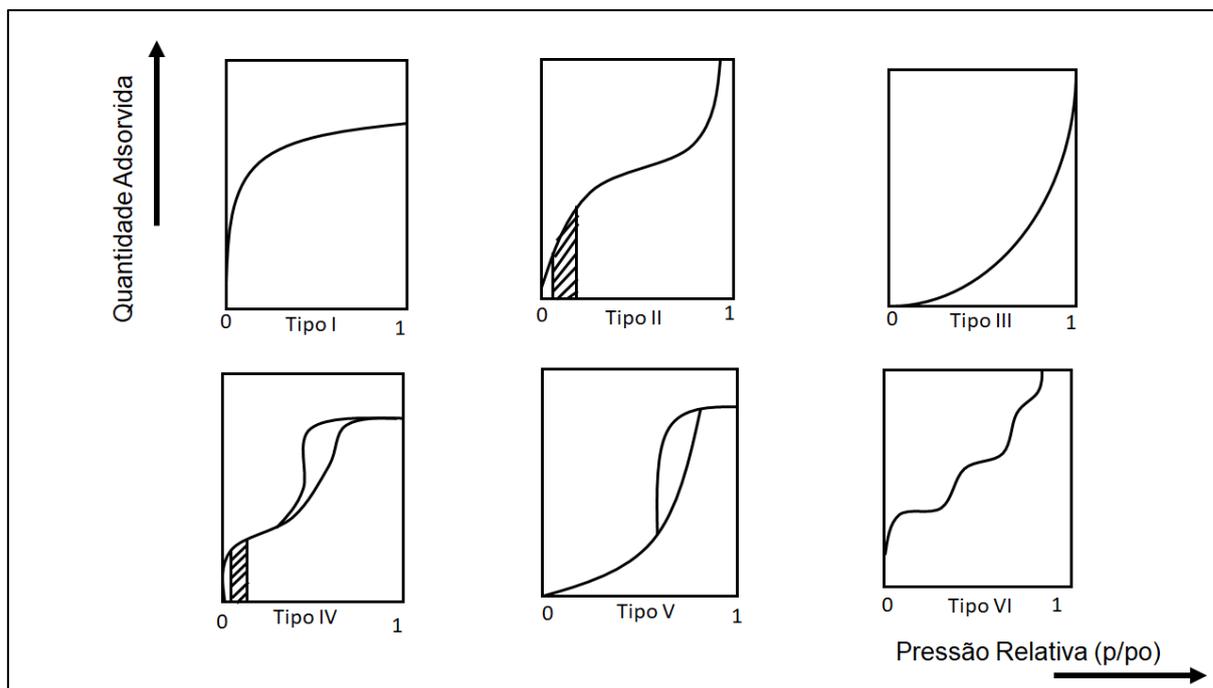
3.2.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio em sólidos ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$). Nesse processo, as moléculas do adsorvato ao serem adsorvidas na superfície do sólido liberam energia, como num processo exotérmico. Assim, de acordo com o princípio de *Le Chatelier-Van't Hoff*, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura (GONÇALVES, 2006).

Existem na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Tais como os de *Brunauer Emmet e Teller* (BET), *Langmuir*, *Dubini-Polany*, *Freundlich Fowler e Guggenheim*, entre outros. As isotermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida (SILVA, 2013). Existem vários tipos de isotermas, contudo, a maioria destas podem ser agrupadas em cinco classes enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por *Brunauer Emmet e Teller*. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), baseada na classificação de *Brunauer, Deming, Deming e Teller* – também conhecida como classificação BDDT, BET ou simplesmente classificação *Brunauer Emmet Teller* – definiu uma classificação baseada em seis tipos de isotermas conforme Figura 6 (SILVA, 2013).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (esses tipos não são muito interessantes para a análise da estrutura porosa). A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

Figura 6 - Classificação de isotermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas.



Fonte: adaptado de SILVA, 2013.

3.2.3 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As análises termogravimétricas são utilizadas para analisar as alterações físico-químicas produzidas na amostra com o aumento da temperatura, identificando a faixa de temperatura nas quais acontecem as modificações, onde se produzem os processos de decomposição, mudanças cristalinas, entre outros (WEITKAMP, 2000).

A estabilidade térmica e hidrotérmica é essencial para a manutenção da alta atividade e é crítica na determinação da importância comercial do catalisador de craqueamento. A resistência hidrotérmica é necessária porque a formação de coque no processo de craqueamento exige tratamento com vapor d'água a altas temperaturas para a regeneração do catalisador (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Yi e Ihm (1993) constataram em seu trabalho que a água absorvida na estrutura da zeólita é desidratada abaixo de 200 °C e que os íons de TPA⁺ são decompostos em ~240 °C. Dois picos foram observados acima de 400 °C, o primeiro devidos à combustão de íons TPA⁺ aprisionados nos canais da ZSM-5, e o segundo deve-se aos íons TPA⁺ que se ligam mais fortemente aos canais da zeólita. Xue, Wang e He (2012) relatam que a perda de massa na faixa de temperatura de 350-500 °C aumentou para ~15% quando o TPABr foi usado como agente

auxiliar de estrutura. No entanto, quando TEABr foi empregado, a perda de massa pôde ser dividida em duas partes na faixa de temperatura de 290-500 °C. Estes resultados mostram como os agentes direcionadores de estrutura desempenham um papel importante durante a síntese do material.

No trabalho de Naskar, Kundu e Chatterjee (2012) a curva de TG das partículas de ZSM-5 mostrou cerca de 9% de perda de massa até 500 °C, o que foi atribuído à remoção de água e do direcionador trietanolamina (TEA) para a formação da ZSM-5. A curva de DTA indicou um pico endotérmico a cerca de 101 °C e um pico exotérmico a cerca de 395 °C que se deve a remoção e decomposição do SDA, respectivamente. Quando utilizado TPAOH como SDA, a perda de massa total (11%) e a temperatura do pico exotérmico (444 °C) foram maiores em comparação àqueles empregados TEA como SDA.

3.2.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A dessorção à temperatura programada de uma molécula básica, como a amônia (TPD-NH₃), é um dos métodos mais comumente usados para medir a acidez da superfície de materiais porosos, como zeólitas, argilas ou sílica mesoporosa. Além disso, é amplamente utilizado por causa de sua simplicidade e por ser um método igualmente barato (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007). Segundo Post e van Hooff (1984), TPD-NH₃ é um método útil para caracterizar a acidez de um catalisador em termos de força ácida (ΔH_{des}) e número de sítios ácidos. Para valores confiáveis de ΔH_{des} , o método de diferentes taxas de aquecimento deve ser aplicado.

O interesse na acidez da zeólita é motivado pela importância desse material como catalisadores ácidos sólidos. Geralmente, a interação de sítios ácidos e moléculas sonda básicas é estudada para distinguir entre os sítios de Brønsted (B) e Lewis (L), e para determinar suas quantidades e forças (LÓNYI; VALYON, 2001). Rodríguez-González *et al.* (2007) relatam que as curvas de TPD-NH₃ das zeólitas geralmente mostram dois picos de dessorção, indicando a existência de pelo menos dois tipos de sítios ácidos. Os sítios ácidos de Brønsted são formados por átomos de alumínio ligados ao silício pela chamada "ponte hidroxila" onde a carga negativa gerada é compensada por um próton. Acredita-se que este local seja o principal centro catalítico e também é geralmente dominante quantitativamente, como um sítio ácido pode ligar moléculas básicas, como a amônia, por meio de ligações de hidrogênio. Os sítios ácidos de Lewis são compostos de alumínio com baixa coordenação ou íons $\equiv\text{Si}^+$ formados a partir da desidroxilação no tratamento térmico em $T > 773$ K. Esses locais também são importantes em muitos processos catalíticos (reações de Friedel-Crafts), atuando como receptor de um par de

elétrons e desse modo originando processos de transferência de carga. A acidez de uma zeólita está, portanto, relacionada ao seu teor de alumínio, e espera-se um aumento linear na acidez total com o aumento do teor de alumínio na zeólita (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

Nas curvas TPD-NH₃ das H-zeólitas, os picos são geralmente observados em duas regiões de temperatura. As regiões abaixo e acima de cerca de 673 K referidas como região de baixa temperatura (LT) e alta temperatura (HT), respectivamente. Os picos na região HT podem ser atribuídos à adsorção de NH₃ a partir de sítios de Brønsted e Lewis fortes, que são de importância catalítica. No entanto, a atribuição do (s) pico (s) da LT parece ser controversa. Verificou-se que a concentração dos grupos OH⁻ de ácido Brønsted era proporcional à intensidade do pico de HT e ao do pico de LT. Este achado sugeriu que o aparecimento do pico da LT também fosse relacionado de alguma forma à presença de hidroxilas fortemente ácidas como sítios de dessorção. Essa noção foi seriamente questionada e, para o H-ZSM-5, o pico de LT foi atribuído à dessorção de grupos silanóis fracamente ácidos. (LÓNYI; VALYON, 2001)

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para ter conhecimento sobre a morfologia e o tamanho dos cristais das amostras. A composição química, como as razões de alumínio e silício das amostras, é analisada por meio de microanálise de raios X por dispersão de energia (EDX) (SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008 e CONTE *et al.*, 2012).

Ao contrário dos microscópios de luz, os microscópios eletrônicos exigem altos níveis de vácuo para que os elétrons atinjam a amostra sem serem espalhados pelas partículas atmosféricas. Uma vez que os elétrons atinjam a amostra, eles devem interagir de maneira a produzir informações úteis. Esta informação é geralmente na forma de uma imagem em tons de cinza. O contraste de imagem em microscópios eletrônicos é produzido através do espalhamento de elétrons pelos núcleos atômicos da amostra. (SCHRAND, 2005)

A resolução de MEV é tradicionalmente associada ao tamanho do ponto do feixe de elétrons, que é menor a uma tensão de aceleração mais alta. Para microscopia de alta resolução de nanoestruturas, no entanto, resolução e capacidade de passagem de informações são inerentemente ligadas ao volume da amostra onde os elétrons secundários são criados e dos quais são coletados, e também para a eficiência dos detectores de elétrons de baixa energia. (DIKIN *et al.*, 2006)

Shirazi, Jamshidi e Ghasemi (2008) observaram em seu trabalho, através das microscopias eletrônicas, que o tamanho e a morfologia dos cristais dependem da relação molar

Si/Al utilizada. No caso da relação molar Si/Al igual 10, ocorreu intercrescimento e geminação com alta agregação. Além disso, foi visto que aumentando o teor de alumínio da amostra, o tamanho do cristal diminuiu. Os cristais de ZSM-5 com diferentes proporções molares de Si/Al tinham diferentes morfologias cristalinas, de elipsoidal a cuboidal e uma distribuição de tamanho muito uniforme e não continham substâncias amorfas ou outras impurezas cristalinas (SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados a continuidade da dissertação de mestrado e os materiais utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho, assim como, a metodologia empregada para a sua realização. O procedimento de preparação do sistema reacional foi selecionado tendo como base o método de Argauer e Landolt (1972). Nessa pesquisa, foi realizada a síntese da zeólita ZSM-5 com altas razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando sementes de cristalização, sob condições estáticas e agitadas, variando parâmetros de síntese como tempo, SDA/ SiO_2 e OH/ SiO_2 , utilizando diferentes aminas e etanol como agente direcionadores de estrutura alternativos.

4.1 Síntese da zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes citados na Tabela 1. A ZSM-5 comercial foi empregada no processo de síntese como sementes de cristalização. A quantidade de sementes adicionada à síntese foi calculada como uma porcentagem em relação à massa de SiO_2 empregada no preparo da mistura reacional, conforme a Equação 2.

Tabela 1 - Reagentes empregados nas sínteses da ZSM-5.

Reagentes	Pureza	Origem
Silicato de Sódio	27,64% SiO_2 e 7,86% Na_2O	Quimesp
Sulfato de alumínio octadecahidratado, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	17,15%	Merck
Ácido Sulfúrico, H_2SO_4	98,0%	Sigma-Aldrich
ZSM-5 comercial, CBV 2314	---	Zeolyst
Álcool Etílico	99,5%	Sigma-Aldrich
Metilamina (MET)	40,0%	Sigma-Aldrich
Etilamina (ETI)	69,5%	Sigma-Aldrich
Propilamina (PRO)	99,0%	Fluka
Butilamina (BUT)	99,5%	Sigma-Aldrich
Isopropilamina (IPA)	99,5%	Sigma-Aldrich
Dietilamina (DIE)	99,5%	Sigma-Aldrich

Fonte: Autora, 2019.

$$\text{Massa de sementes (g)} = \left(\frac{\% \text{ de sementes}}{100} \right) \times \text{massa de } \text{SiO}_2 \text{ (g)} \quad (\text{Equação 2})$$

Inicialmente, foram realizadas sínteses sob condições estáticas. Desse modo, a síntese de partida foi com SAR = 100, porém, diferente da dissertação de mestrado, foi adicionado etanol ao gel de síntese, de modo que inibisse o aparecimento de fases concorrentes à ZSM-5. A partir desses resultados aumentou-se o SAR para 150, variando parâmetros de síntese como tempo, razões orgânico/SiO₂ e OH/SiO₂, utilizando aminas e etanol como codirecionadores de estrutura (Tabela 2). Após a obtenção das amostras mais cristalinas, realizou-se as sínteses destas sob agitação (Tabela 3).

Tabela 2 - Principais Parâmetros utilizados nas sínteses de ZSM-5 sob condições estáticas.

Amostra	Composição do Gel	^a SDA	SDA/SiO ₂	OH/SiO ₂
	(mol) Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :Na ₂ O:H ₂ SO ₄ :H ₂ O			
Z1	1,0:100:34,47:26,97:2000	ETH	1,0	0,15
Z2	1,0:150:51,70:40,45:3000	ETH	1,0	0,15
Z3	1,0:150:51,70:40,45:3000	ETH	3,0	0,15
Z4	1,0:150:51,70:36,7:3000	ETH	1,5	0,2
Z5	1,0:150:51,70:36,7:3000	ETH	3,0	0,2
Z6	1,0:150:48,42:33,42:3000	MET	0,1	0,2
Z7	1,0:150:48,42:33,42:3000	IPA	0,1	0,2
Z8	1,0:150:48,42:33,42:3000	BUT	0,1	0,2
Z9	1,0:150:48,42:33,42:3000	PRO	0,1	0,2
Z10	1,0:150:48,42:33,42:3000	ETI	0,1	0,2
Z11	1,0:150:48,42:33,42:3000	DIE	0,1	0,2
Z12	1,0:150:48,42:40,92:3000	PRO	0,1	0,1
Z13	1,0:150:48,42: 40,92:3000	PRO + ETH	0,1 + 0,5	0,1
Z14	1,0:150:48,42:40,92:3000	PRO	0,2	0,1

^aSDA empregado nas sínteses: ETH = Etanol, MET = Metilamina, IPA = Isopropilamina, BUT = Butilamina, PRO = Propilamina, ETI = Etilamina e DIE = Dietilamina.

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 3 - Principais Parâmetros utilizados nas sínteses de ZSM-5 sob condições agitadas.

Amostra	Composição do Gel	^a SDA	SDA/SiO ₂	OH/SiO ₂
	(mol) Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :Na ₂ O:H ₂ SO ₄ :H ₂ O			
Z3-A	1,0:150:51,70:40,45:3000	ETH	3,0	0,15
Z5-A	1,0:150:51,70:36,7:3000	ETH	3,0	0,2
Z9-A	1,0:150:48,42:33,42:3000	PRO	0,1	0,2
Z12-A	1,0:150:48,42:40,92:3000	PRO	0,1	0,1
Z13-A	1,0:150:48,42: 40,92:3000	PRO + ETH	0,1 + 0,5	0,1
Z14-A	1,0:150:48,42:40,92:3000	PRO	0,2	0,1

^aSDA empregado nas sínteses, conforme especificado na Tabela 2.

Fonte: Autora, 2019.

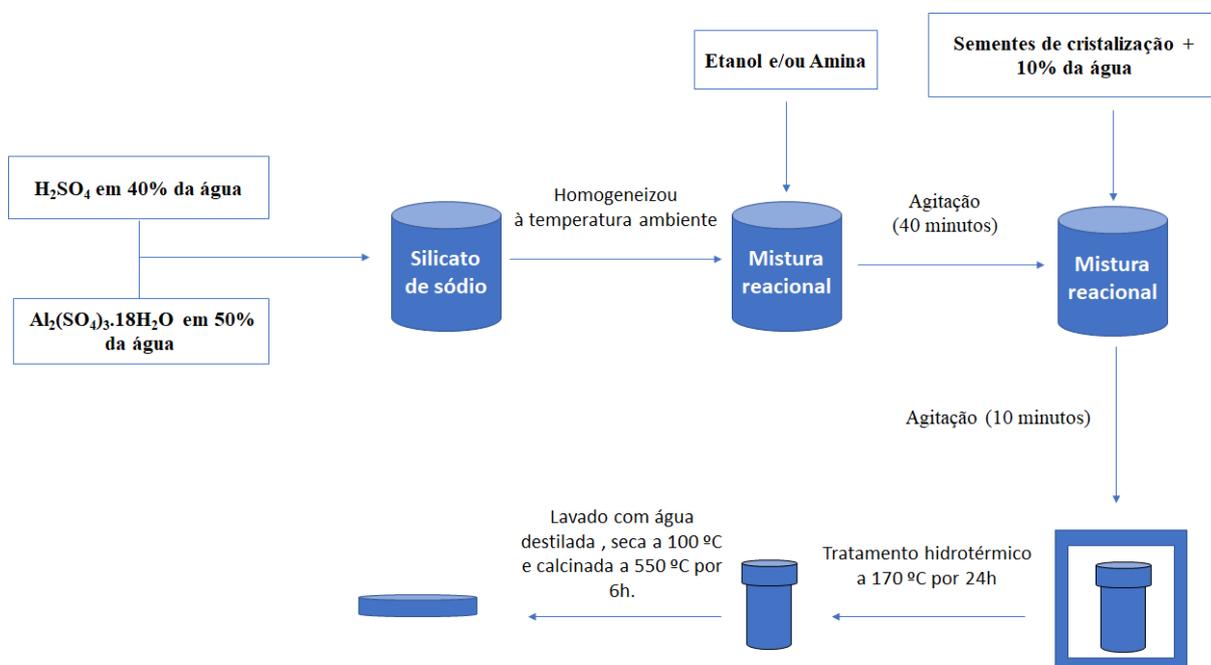
4.2 Procedimento Experimental

As misturas foram realizadas de acordo com o procedimento a seguir: H₂SO₄ adicionado a 40% da H₂O (Solução A), Al₂(SO₄)₃.18H₂O acrescentado em 50% da H₂O (Solução B), a solução A foi adicionada à solução B (Solução C). A solução C foi adicionada ao silicato de sódio sob agitação (Solução D). Direcionador foi adicionado à solução D, sendo a mistura agitada por 40 min, e na última etapa foi adicionada a solução de sementes em 10% da água. O gel foi mantido sob agitação por 10 min até sua completa homogeneização. Após a obtenção do gel, este foi transferido para copos de teflon com capacidade de 70 mL, revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 170 °C. As autoclaves foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização, 8 a 38 horas.

Para comparação foram realizadas sínteses sob agitação (60 rpm) das amostras estáticas mais cristalinas em uma estufa Tecnal TE-028 utilizando cadinhos de teflon de 50 mL, revestidos com autoclaves de aço inoxidável, sob as mesmas condições de tempo e temperatura das sínteses sem agitação. As Tabelas 2 e 3 apresentam o código das amostras conforme composição da ZSM-5 e codirecionadores utilizados nas sínteses. Depois da etapa de cristalização, as amostras foram lavadas com água destilada e separadas a fase líquida da fase sólida através de um processo de filtração a vácuo. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa por 24 horas a 100°C. Os produtos obtidos foram lavados com água destilada até o pH atingir 7 e os sólidos foram separados por filtração a vácuo e secos em estufa por 24 h a 100 °C. As amostras foram calcinadas à 550 °C com taxa

de aquecimento de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$ por 6 horas, sob fluxo de ar de $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. O procedimento de síntese está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Procedimento de síntese das amostras de ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

4.3 Troca Iônica

Após calcinação, os materiais mais cristalinos passaram pelo processo de troca iônica para obtenção da forma ácida do catalisador. Nesta etapa, 1 g do material formado foi adicionado a 25 mL de solução de NH_4NO_3 0,5 M (98%, Sigma-Aldrich) e mantidos sob agitação por 1 h à temperatura de 80°C . Este procedimento foi repetido 2 vezes.

Após a troca, os sólidos foram centrifugados e lavados até pH neutro, secos em estufa a 80°C por 24 h e, posteriormente foram tratados termicamente sob fluxo de ar, utilizando-se uma rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 550°C , sendo mantida nesta temperatura por 3 h.

4.4 Caracterização dos Materiais

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras sintetizadas foram a difração de raios X (DRX), que é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, adsorção de N_2 (método de BET) que analisa as propriedades texturais dos materiais,

análises termogravimétricas (TG/DTG) para verificar a decomposição térmica do catalisador, dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) para determinar a acidez do material, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para identificar a morfologia e razão a Si/Al da zeólita, respectivamente.

4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X pelo método do pó das amostras de ZSM-5 foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000 com filtro de Ni e utilizando uma radiação CuK α ($\lambda = 0.1542$ nm, voltagem = 40 kV e corrente = 30 mA). A aquisição dos dados foi obtida no intervalo de 2θ entre 3 e 40 graus com uma velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°. A partir das análises de DRX, foi possível obter informações sobre a formação do material cristalino, o grau de cristalinidade das amostras e a presença de fases contaminantes. Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação do tipo de estrutura cristalina e para a determinação do percentual de cristalinidade. A cristalinidade relativa (CR) das amostras foi calculada a partir da Equação 3.

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

Os picos selecionados encontram-se no intervalo entre $2\theta = 22$ e 25° , pois neste intervalo ficam os picos mais intensos da estrutura ZSM-5 (ZHDANOV, 1971; REN *et al.*, 2010). O rendimento do sólido obtido foi calculado considerando a massa do sólido teórico e quanto foi recuperado em sólido após a síntese (Equação 4).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa de Sólido Obtido}}{\text{Massa de Sólido Teórico}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Enquanto o tamanho médio dos cristalitos foi calculado a partir da metade da altura do pico de difração selecionado, utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 5):

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

onde: D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristalitos; K = Constante (0,94, assumindo cristalitos com formato esférico); λ = Comprimento de onda da fonte de raios X; θ = Ângulo de Bragg do plano de difração; β = largura na metade da altura do pico de difração.

4.4.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi obtida em um equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da Micromeritics, no intervalo de P/P_0 entre 0,1 e 1,0. Este equipamento possui dois sistemas de vácuos independentes: um para preparação da amostra e outro para análise, no qual permite que uma amostra seja tratada e outra analisada simultaneamente.

A análise de BET foi dividida em duas etapas: a primeira etapa chamada de tratamento da amostra (desgaseificação) e a etapa posterior referente à análise da amostra. A maioria dos materiais sólidos absorvem umidade e outros contaminantes quando expostos à atmosfera. Logo, a amostra foi limpa antes da análise ser realizada, com isto é aquecida e colocada sob vácuo. As amostras foram tratadas à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h antes da adsorção de nitrogênio. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método de BET, a área externa (A_{EXT}), área microporosa (A_{mic}), volume total (V_{T}) e volume microporoso (V_{mic}) foram obtidos pelo método t-plot.

4.4.3 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

A análise térmica foi obtida por meio das curvas de decomposição térmica dos materiais, realizada numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizada uma razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

As medidas de dessorção à temperatura programada utilizando amônia foram realizadas em um equipamento sistema analítico multipropósito (SAMP3) Termolab, com detector de condutividade térmica, com o objetivo de determinar a acidez das amostras. Aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um fluxo de hélio com

vazão de 30 mL.min⁻¹. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 100 °C e a amostra submetida à corrente de amônia para adsorção química por 40 minutos, com o objetivo de assegurar a completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consiste na remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas por 1 hora a 100 °C, em vazão de hélio a 30 mL.min⁻¹. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹. Para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura foi usado para observar a morfologia das amostras. O equipamento utilizado foi o Hitachi S-3400N, localizado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia, que possui filamento de tungstênio permitindo tensões de aceleração de até 30kV. É equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e retrodifusão (BSE), além de possuir um estágio motorizado totalmente eucêntrico de 5 eixos que permite amostras de até 25 cm de diâmetro. O modo de Pressão Variável permite a observação de BSE de 6 a 270 Pa e o instrumento é equipado com um Deben Peltier Coolstage para controlar a perda de umidade no modo de baixo vácuo.

4.4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As amostras de ZSM-5 foram submetidas à análise química em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - 7000/8000 da Shimadzu instalado no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas, da Universidade Federal de Alagoas. Foram determinadas as porcentagens atômicas de silício (Si) e alumínio (Al) na região selecionada para análise, a fim de obter o SAR dos produtos formados.

4.5 Teste Catalítico

Os testes de craqueamento de n-hexano (99%, Sigma-Aldrich) foram executados em um microreator tubular de leito fixo (3 mm d.i.), em uma unidade de avaliação catalítica TCAT-3 Termolab. Utilizou-se 100 mg de zeólita suportados em 200 mg de lã de quartzo, à 550 °C, pressão atmosférica e tempo espacial de 0,54 h. Os produtos foram analisados em um

cromatógrafo Shimadzu GC-2014 coluna capilar com fase $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, no que diz respeito ao processo de síntese e caracterização da zeólita ZSM-5.

5.1 Difratometria de raios X (DRX)

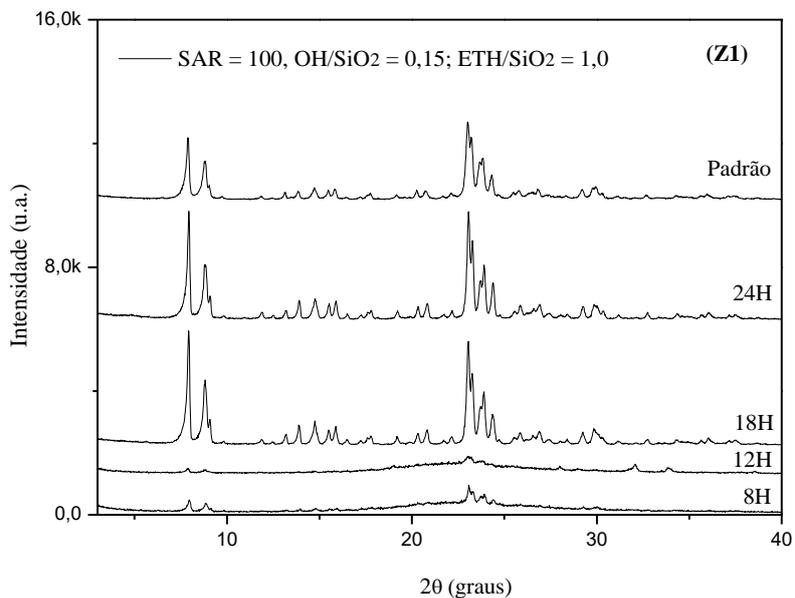
As Figuras a seguir apresentam um comparativo entre os difratogramas das amostras sintetizadas com o material comercial. O ângulo de varredura utilizado em todas as amostras para as análises de DRX foi a região entre 2θ de 3 a 40 graus.

5.1.1 Sínteses Estáticas

5.1.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5 com etanol (SAR = 100)

A Figura 8 apresenta os difratogramas da amostra Z1 em comparação com o padrão (ZSM-5 comercial). Observa-se que até 12 horas de cristalização se obtêm apenas materiais amorfos, demonstrando que há período de indução, relativamente longo, para se iniciar a formação de fases cristalinas. Porém, por volta de 18 horas de cristalização, obtém-se então um material com cristalinidade bem definida, que possui todos os picos característicos da estrutura MFI e isento de fases concorrentes. Segundo Zhang, Wang e Yang (2009), quanto maior a proporção de etanol no gel acelera o processo de nucleação e crescimento do cristal, devido ao papel modelador do álcool. Então, a partir desse resultado ajustou-se o tempo de cristalização e os demais parâmetros para as sínteses posteriores com SAR igual a 150.

Figura 8 - Difratogramas das amostras Z1 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.

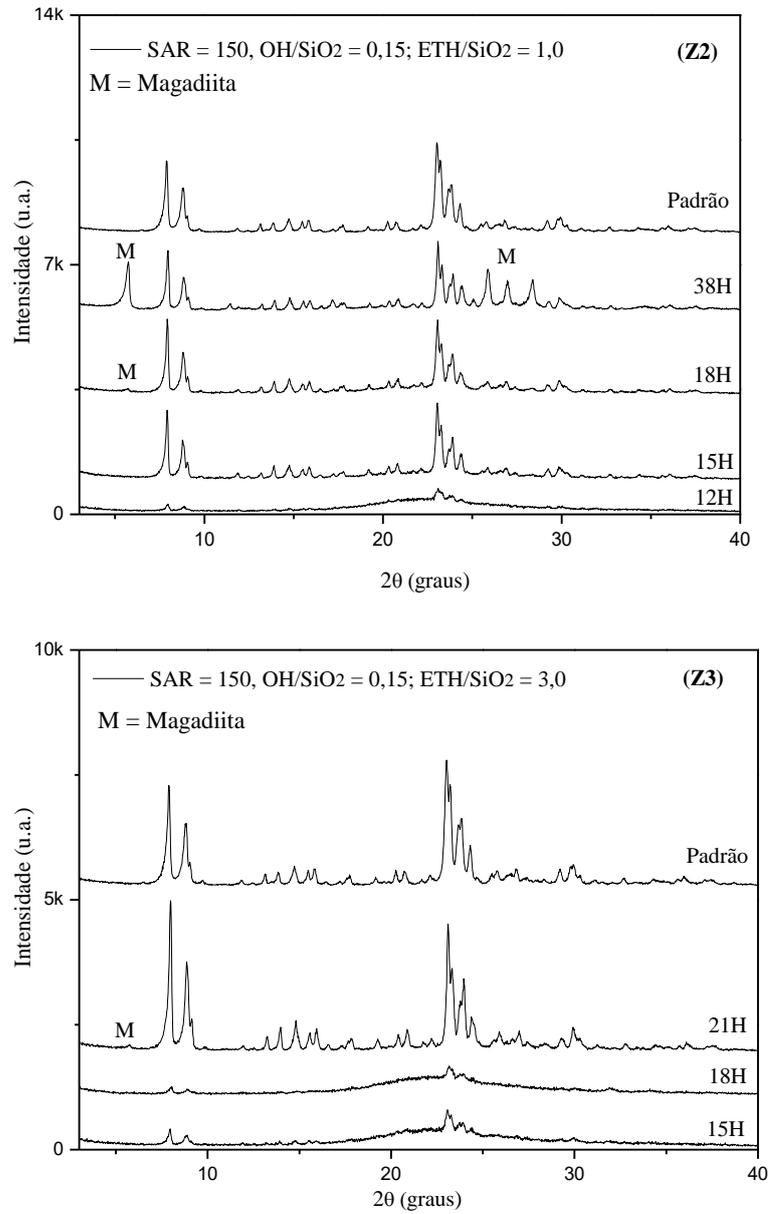


Fonte: Autora, 2019.

5.1.1.2 Síntese da zeólita ZSM-5 com etanol (SAR = 150)

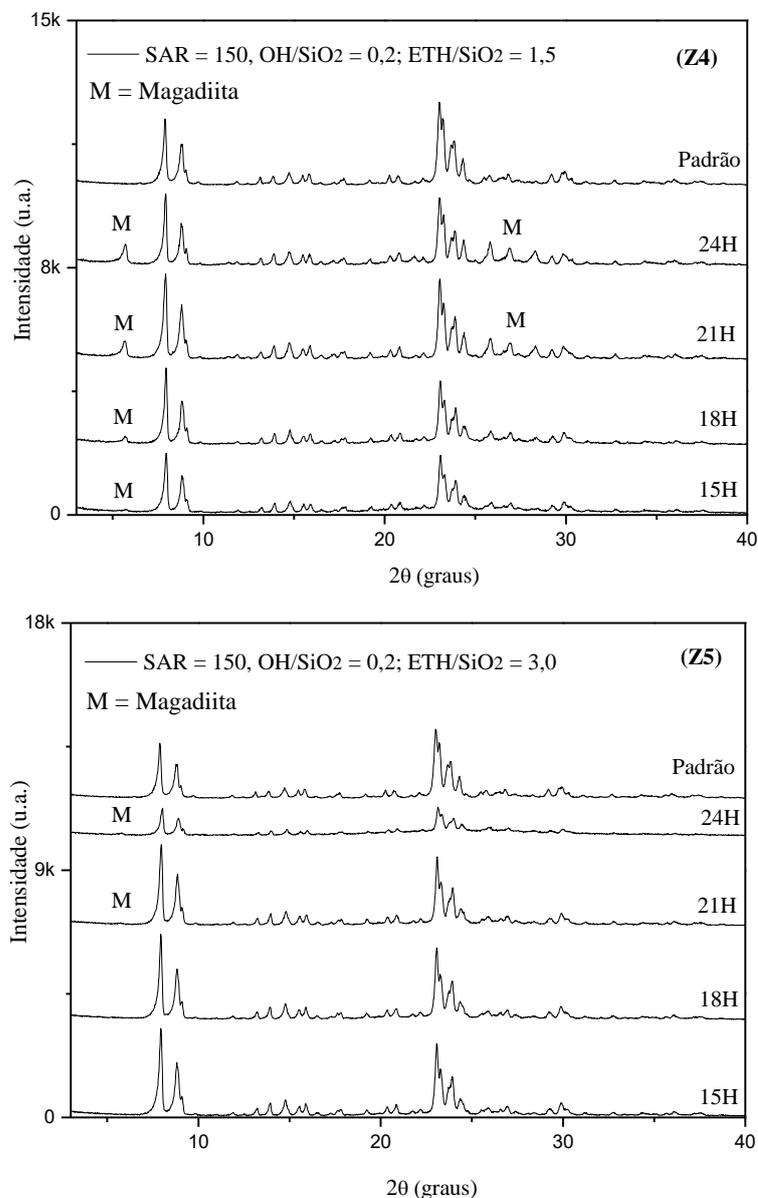
As Figuras 9 e 10 apresentam os perfis de DRX das amostras sintetizadas com SAR = 150 e etanol como agente direcionador. As fases obtidas, ZSM-5 e magadiita, exibiram padrões idênticos aos do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 42-0023 e 42-1350, respectivamente. Nas amostras Z2 e Z3 os tempos de síntese ainda estavam sendo ajustados de acordo com a formação do material.

Figura 9 - Difratogramas das amostras Z2 e Z3 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 10 - Difratogramas das amostras Z4 e Z5 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

Quando a quantidade de etanol e a razão OH/SiO₂ é aumentada, observa-se a formação da ZSM-5 em concorrência com a fase lamelar magadiiita, indicando que a quantidade de etanol é um dos parâmetros que controla a formação da ZSM-5 (Tabela 4). A maior proporção de alumínio leva a tempos de indução mais longos, porém aumenta a taxa de cristalização (UGUINA *et al.*, 1995). Segundo os autores, o tamanho dos cristais é reduzido pela presença de Al, enquanto que, a formação de outras fases é favorecida. No entanto, o etanol é um bom modelo, desde que haja suficientes espécies de alumínio no gel de síntese. Martens e Jacobs (1987) sugeriram que os álcoois servem como agentes de preenchimento de poros e, portanto,

não têm uma função direcionadora. Em alta alcalinidade, mais sílica é dissolvida, logo, mais sílica é incorporada em uma fase líquida, favorecendo a cristalização da ZSM-5 (ZHANG; WANG; YANG, 2009).

Tabela 4 - Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com etanol em condições estáticas.

Amostra	Razão Orgânico/SiO ₂	OH/SiO ₂	Tempo (h)	^a Rendimento sólido (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)	^b Fases no produto
Z1	1,0	0,15	24	89	24	141	Z
Z2	1,0	0,15	15	88	23	72	Z
Z3	3,0	0,15	21	82	23	95	Z/M
Z4	1,5	0,2	21	73	22	90	Z/M
Z5	3,0	0,2	21	88	23	96	Z/M

^aRendimento sólido das amostras sintetizadas.

^bFase do produto: Z = ZSM-5 e M = Magadiita.

Fonte: Autora, 2019.

Autores (UGUINA *et al.*, 1995; ZHANG; WANG; YANG, 2009) citam que o aumento da basicidade do gel conduz a tempos de indução progressivamente mais curtos, enquanto que uma maior proporção de etanol favorece o processo de nucleação e crescimento dos cristais, de acordo com o papel do etanol como direcionador estrutural para a formação da fase MFI. Tal observação corrobora com os resultados obtidos, onde a amostra Z5 foi considerada a metodologia mais promissora para as sínteses com etanol, em termos de cristalinidade relativa.

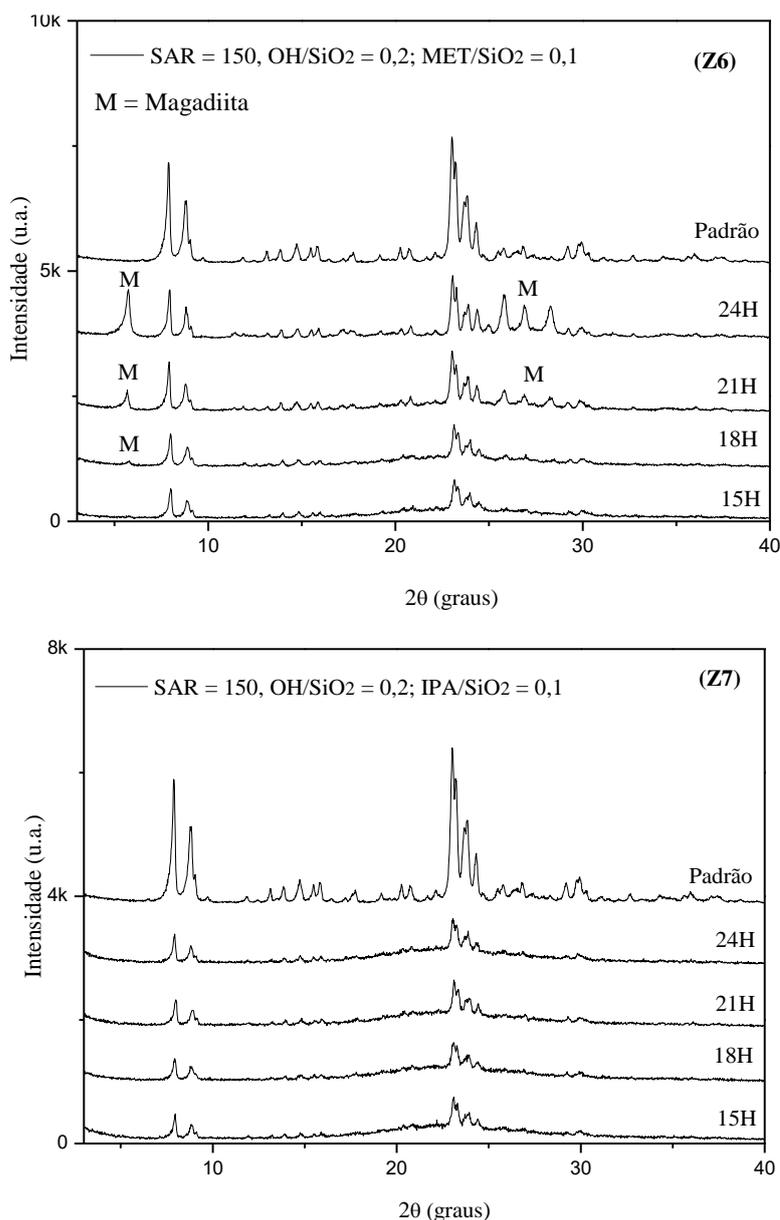
5.1.1.3 Síntese da zeólita ZSM-5 com aminas (SAR = 150)

As Figuras 11, 12 e 13 apresentam as sínteses com aminas. Para a maioria das amostras foram obtidas as fases ZSM-5 e magadiita. O mecanismo para a formação dos compostos ZSM-5/magadiita não está completamente esclarecido, pois não é necessário a utilização de nenhum SDA para obtenção da magadiita. Entretanto, observamos que o composto zeólita/magadiita se forma após a adição de etanol e algumas aminas à mistura de reação.

No trabalho de Shibata, Gitrard e Gabelica (1997), a síntese convencional de silicalita-1 com sementes de cristalização pareceu aumentar a taxa de cristalização, sem orgânicos, durante os primeiros estágios de aquecimento (menos de cinco dias), mas o grau de cristalização

permaneceu baixo (50%) após um novo aquecimento durante cinco dias. De fato, a amostra mostrou apenas cerca de 40% cristalina após 9 dias de aquecimento. Indicando a necessidade do uso de codirecionadores de estrutura.

Figura 11 - Difratogramas das amostras Z6 e Z7 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.

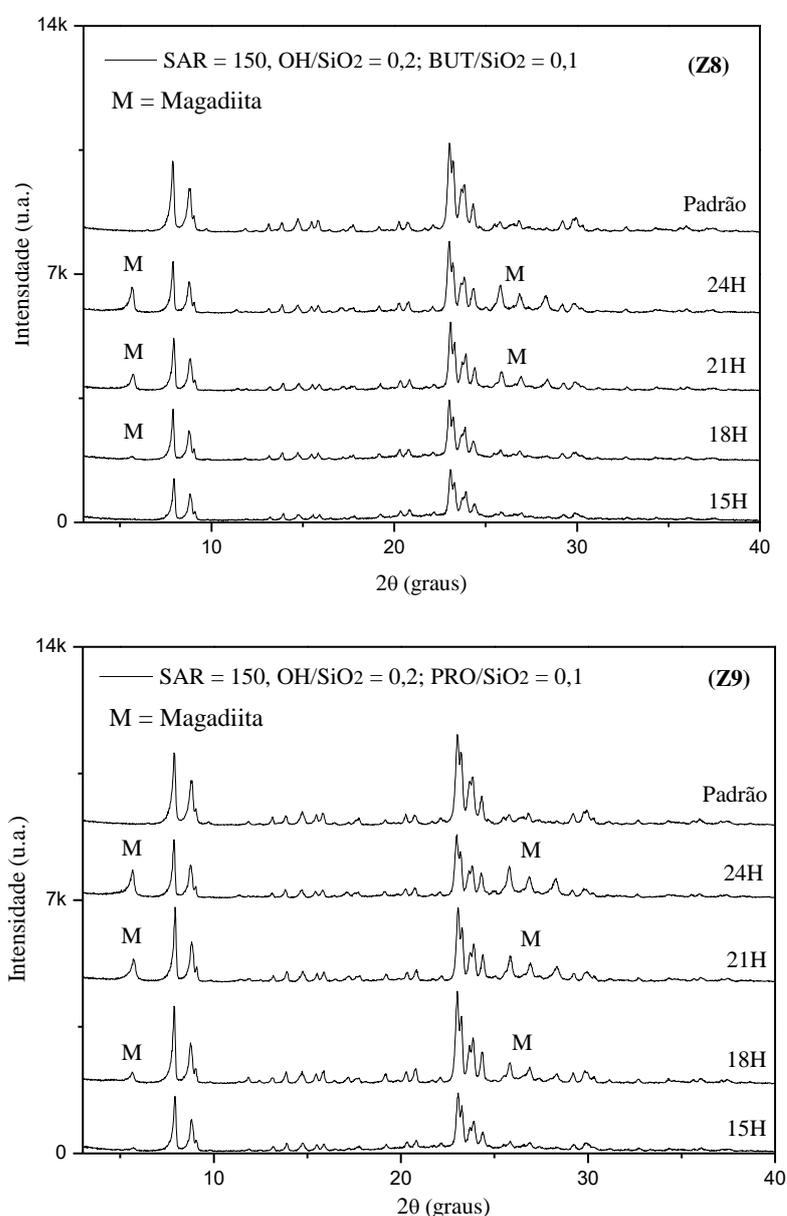


Fonte: Autora, 2019.

Em nossas sínteses com metilamina obtivemos baixa cristalinidade do material formado, 39%. Ni *et al.* (2011) mostraram em seu trabalho que a adição de metilamina após a evaporação do solvente acelerou a cristalização da ZSM-5. No entanto, o SAR utilizado foi de 50, com

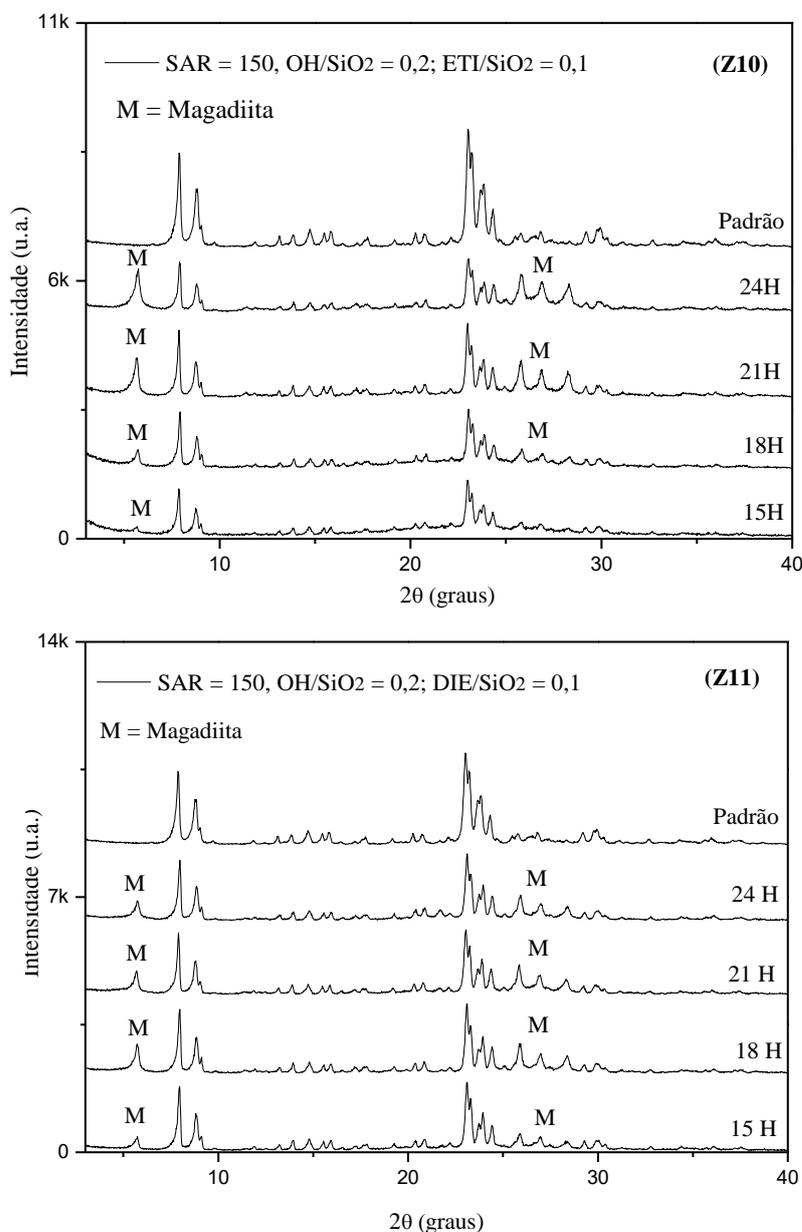
adição de TPAOH. Gabelica e Valange (1999) indicaram que a metilamina agiu como um agente mineralizante que promoveu a formação de zeólitas MFI contendo vários heteroátomos estruturais. Por sua vez, a isopropilamina produziu material amorfo para todos os tempos de síntese desse trabalho. No entanto, LIU *et al.* (2009) comentaram em seu artigo que utilizaram esta amina como direcionador, porém, no decurso da dissolução da fonte de sílica o OH⁻ foi consumido e o pH diminuiu. Como resultado, a cristalização do material foi reduzida drasticamente e até mesmo interrompida. Esses fatores fazem destas aminas inadequadas para a síntese da ZSM-5 sob as condições apresentadas nessa tese.

Figura 12 - Difratogramas das amostras Z8 e Z9 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora 2019.

Figura 13 - Difratogramas das amostras Z10 e Z11 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora 2019.

Sang e colaboradores (2004) obtiveram sucesso na síntese da ZSM-5 utilizando aminas (Etilamina, butilamina, isopropilamina e etilenodiamina) com alto SAR (93 e 100), porém a razão Si/Al dos produtos ficou entre 24 e 27, com tempo de cristalização acima de 24 horas. Os autores relataram ainda que em baixa alcalinidade ($\text{Na}_2\text{O} = 3,5$ mols) a ZSM-5 pura, sem direcionador, com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ pode ser obtida. Pois, em baixa alcalinidade, menos sílica é dissolvida, favorecendo a cristalização de ZSM-5. Todavia, nesse trabalho vários parâmetros deveriam ser ajustados para obter resultados mais satisfatórios com o emprego dessas aminas.

Missengue *et al.* (2018) utilizaram propilamina como codirecionador na síntese da ZSM-5 a 160 °C por 72 horas. O material obtido alcançou área superficial específica de 353 m²/g e conversão de metanol de 97%. Podemos concluir que na presença da amina adequada, devido à sua alcalinidade, o efeito do consumo de OH⁻ é retardado e o declínio do pH será muito menor. Assim, um pH relativamente estável poderia ser mantido durante o período de cristalização, que dá condições para a nucleação e crescimento dos cristais. Esses fatores acarretaram em um melhor desempenho da propilamina quando comparada às demais aminas empregadas (MISSENGUE *et al.*, 2018). A Tabela 5 apresenta rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com aminas em condições estáticas.

Tabela 5 - Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com aminas em condições estáticas.

Amostra	Razão Orgânico/SiO ₂	OH/SiO ₂	Tempo (h)	^a Rendimento sólido (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)	^b Fase do produto
Z6	0,1	0,2	21	79	23	39	Z/M
Z7	0,1	0,2	21	99	22	23	Z/M
Z8	0,1	0,2	24	76	23	79	Z/M
Z9	0,1	0,2	18	65	23	105	Z/M
Z10	0,1	0,2	21	67	23	56	Z/M
Z11	0,1	0,2	18	69	25	75	Z/M

^aRendimento sólido das amostras sintetizadas.

^bFase do produto: Z = ZSM-5 e M = Magadiita.

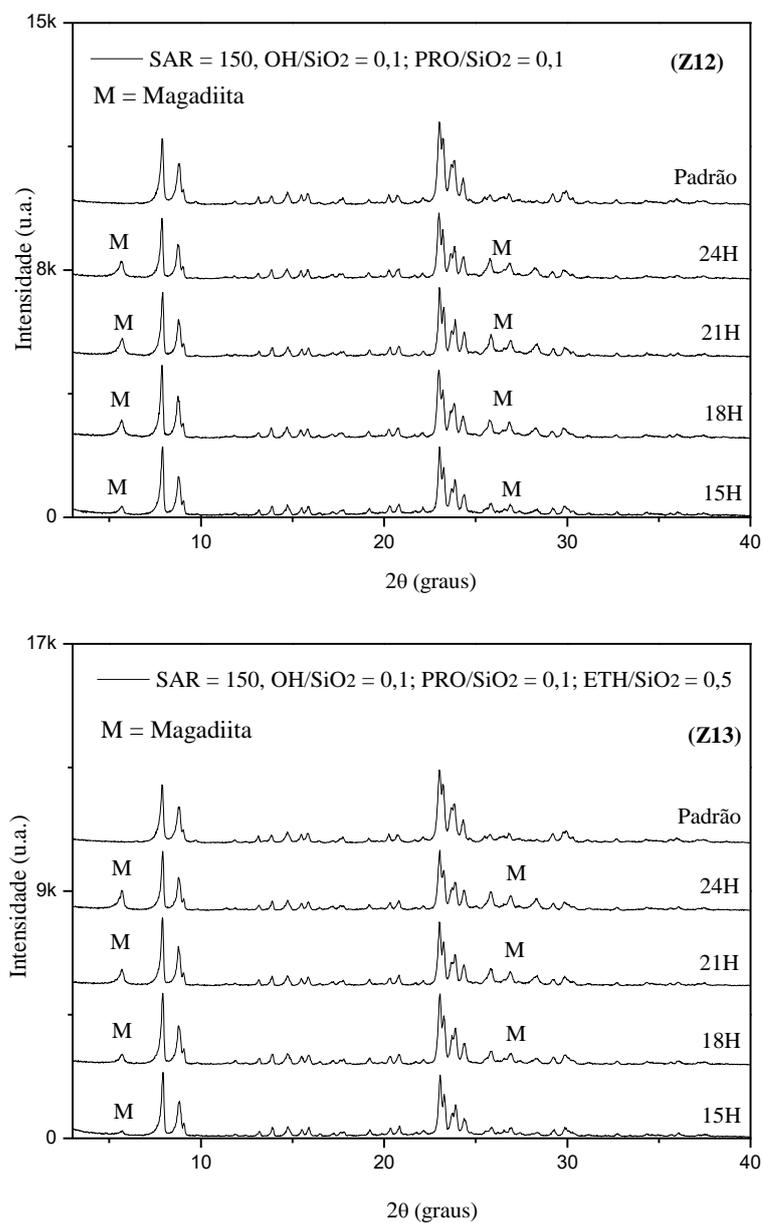
Fonte: Autora, 2019.

Conforme a Tabela 5, foram obtidas amostras mais cristalinas com utilização de n-propilamina com tempo de cristalização de 18 horas. A partir dos dados observados, verifica-se que a formação de magadiita ocasiona uma diminuição no teor da fase MFI formada, principalmente em tempos superiores a 21 horas de cristalização. A formação dessa fase ocorre em paralelo com a redução de cristalinidade da ZSM-5 nas amostras sintetizadas, indicando que a ZSM-5 se converte em magadiita durante o processo de cristalização.

Por apresentar melhores resultados, com cristalinidade superior a amostra padrão, a síntese com propilamina com tempo de cristalização de 18 horas é o melhor procedimento para a obtenção da fase MFI, quando comparada às outras amostras. A partir destes resultados, foram

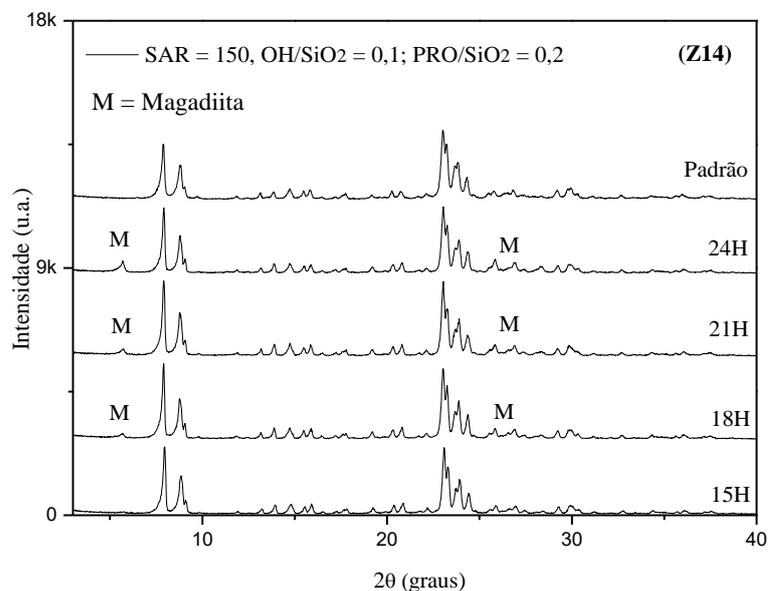
realizados experimentos adicionais com propilamina (Figuras 14 e 15), variando as proporções de amina e etanol adicionadas ao gel de síntese.

Figura 14 - Difratoogramas das amostras Z12 e Z13 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 15 - Difratogramas das amostras Z14 em função do tempo de cristalização, juntamente com a amostra padrão de ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

Os difratogramas indicam que a partir de 15 horas de tratamento hidrotérmico já havia material bem formado, sem a presença de magadiita, devido o aumento da proporção PRO/SiO₂ para 0,2. De acordo com a Tabela 6, foram obtidas amostras mais cristalinas a partir de 18 horas de síntese hidrotérmica. Em vários estudos relatam a síntese da magadiita, onde a proporção SiO₂:NaOH tem sido na faixa de 1:0.2 a 1:9 (XU *et al.*, 2015; GUERRA *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2001; PARK *et al.*, 2009; OZAWA *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2009). Neste trabalho a proporção SiO₂:NaOH utilizada foi de 1:0.32 a 1:0.34, podendo então a quantidade de NaOH utilizada nas sínteses ter favorecido a formação da magadiita, levando à formação de várias áreas segregadas classificadas em regiões zeolíticas e lamelares, como ilustrado na Figura 16. As regiões de zeólita contêm Na₂O, H₂O, SDA e espécies de aluminosilicato, resultando na formação da ZSM-5. Segundo Bakare *et al.* (2016), as regiões lamelares contêm Na₂O, H₂O, etanol (quando for o caso) e espécies altamente silicosas de aluminosilicato, que foram hidrolisadas para formar a fase magadiita. Além disso, a concentração de espécies de Na₂O na região lamelar precisa ser maior do que na região zeolítica para induzir a hidrólise de espécies de aluminosilicatos altamente silicosas à magadiita.

Tabela 6 - Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas com propilamina em condições estáticas.

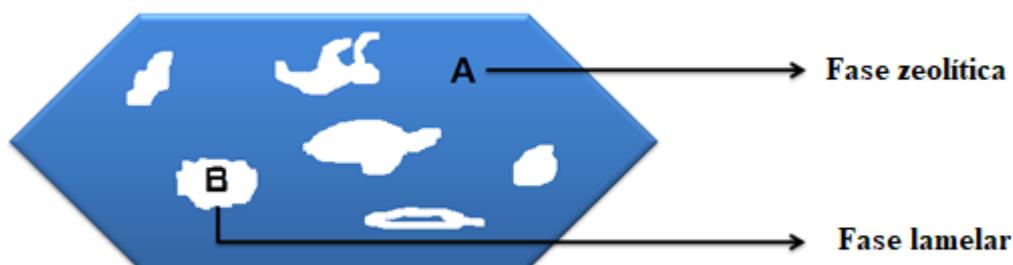
Amostra	Razão Orgânico/SiO ₂	OH/SiO ₂	Tempo (h)	^a Rendimento sólido (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)	^b Fase do produto
Z12	0,1	0,1	21	89	23	97	Z/M
Z13	0,1 + 0,5	0,1	18	78	24	107	Z/M
Z14	0,2	0,1	21	76	23	113	Z/M

^aRendimento sólido das amostras sintetizadas.

^bFase do produto: Z = ZSM-5 e M = Magadiita.

Fonte: Autora, 2019.

Figura 16 - Diagrama esquemático proposto para a formação de compósitos de ZSM-5-magadiita.



Fonte: Adaptada de BAKARE *et al.*, 2016.

A amostra Z14 foi a mais cristalina de todos os materiais sintetizados, superando a amostra padrão comercial, porém, a amostra Z12 obteve resultados de cristalinidade relativa elevados, com metade da razão orgânico/SiO₂ e rendimento de 89%. Dessa forma, a metodologia empregada para a síntese do material Z12 foi considerada mais promissora para a cristalização da fase MFI com SAR = 150, na presença de sementes, em sistemas sem a utilização de TPA. O surgimento da fase magadiita em maiores tempos de cristalização, ocorreu, provavelmente, devido ao SAR elevado utilizado nas sínteses e a proporção SiO₂:NaOH.

Produtos formados a partir de sistemas com aminas, mostram maior cristalinidade do que com etanol, indicando a forte função da amina para a cristalização da zeólita (SANG *et al.*, 2004). Logo, esta amostra serviu de referência para as próximas análises. Martens e Jacobs (1987) relataram que a seguinte reação ocorre com aminas em misturas de síntese aquosas:



Onde R = cadeia de hidrocarbonetos. Esta reação é análoga a:



Que resulta na formação de cátions de amina.

Nagy, Gabelica e Derouane (1983) descobriram que as espécies de TPA^+ são ocluídas nos canais dos cristais de ZSM-5 usando ^{13}C RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Para a reação (4), Araya e Lowe (1986) afirmaram que menos de 1% da amina estava protonada em altos valores de pH e pensavam que essa protonação seria insignificante para influenciar a cristalização de ZSM-5. Gabelica, Derouane e Blom (1984), usando tripropilamina e brometo de n-propila para produzir ZSM-5 pura, observaram que relativamente poucos íons TPA^+ são necessários para facilitar a formação de ZSM-5. Neste caso, a ^{13}C RMN mostrou que a tripropilamina era a espécie ocluída, isto implicava que apenas traços de TPA^+ eram formados pela reação da tripropilamina e brometo de n-propila, e que esses traços eram suficientes para formar os complexos modelo-silicato que compõem os núcleos de ZSM-5 (SCHWARZ; KOJIMA; O'CONNOR, 1991)

Parece, a partir dos resultados obtidos neste estudo, que a protonação na reação (4), que é análoga à reação (5), pode ser extensa o suficiente para causar a formação de ZSM-5. Isso apoia o trabalho realizado por Jansen, van der Gaag e van Bekkum (1984), que propuseram que as aminas seriam modelos melhores que os álcoois, uma vez que formam complexos de ligação H com os grupos terminais Si-OH dos ânions de silicato com maior facilidade. Os dados de cristalinidade das amostras se encaixam nessas observações; as percentagens de cristalinidade das ZSM-5 à base de amina são superiores aos da ZSM-5 à base de álcool, o que implica uma nucleação mais eficaz no caso de modelos de aminas. Martens e Jabobs (1987) apresentaram dados que mostram que 1 BA é um modelo mais eficaz do que 1 BOH quando são usadas condições de síntese semelhantes, produzindo 100 e 80% de cristalinidade, respectivamente. Isto também suporta a observação de que os modelos de aminas são superiores aos álcoois em condições semelhantes.

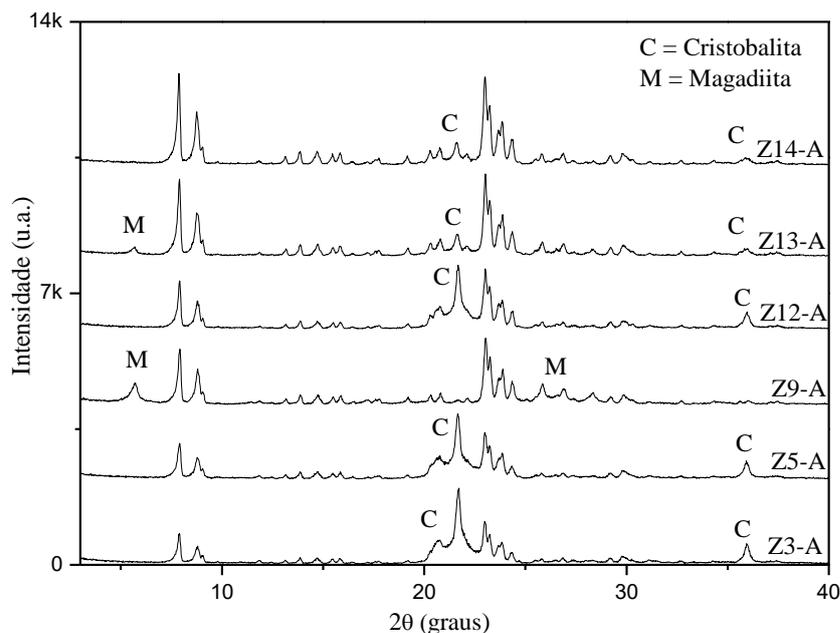
5.1.2 Sínteses Agitadas

5.1.2.1 Síntese com SAR = 150 da zeólita ZSM-5 com propilamina e etanol

A partir das amostras mais cristalinas sob condições estáticas, realizou-se as sínteses destas sob agitação. As fases obtidas ZSM-5, magadiita e cristobalita, exibiram padrões

idênticos aos do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 42-0023, 42-1350 e 24-0689, respectivamente. A amostra Z9-A obteve as fases ZSM-5/magadiita, a Z13-A apresentou as fases ZSM-5/magadiita/cristobalita, e todo restante exibiu as fases ZSM-5/cristobalita (Figura 17).

Figura 17 - Difractogramas das amostras de ZSM-5 sob agitação.



Fonte: Autora, 2019.

A formação de cristobalita pode ser atribuída possivelmente a agitação em conjunto com tempos estendidos de síntese, podendo ser controlada ajustando-se suas condições. Sugere-se que a degradação da rede cristalina da ZSM-5 não está associada à conversão primária da ZSM-5 em cristobalita, e sim havendo a quebra da rede da ZSM-5 na cristalização conduzindo inicialmente ao acúmulo de um produto amorfo que é posteriormente convertido em cristobalita a temperaturas mais elevadas (ZHDANOV *et al.*, 1985). A Tabela 7 mostra a identificação de fases das amostras.

Diante dos resultados obtidos de cristalinidade de todas as amostras deste trabalho, as cinco melhores foram submetidas a calcinação e posterior troca iônica, onde verificou-se um total desaparecimento da fase lamelar para as amostras que obtiveram o composto ZSM-5/Magadiita (Figura 18). Uma possível explicação para a decomposição da fase concorrente após a calcinação pode ser devido à reconfiguração das placas lamelares em cadeias lineares

após a remoção do SDA, sendo os canais em zig-zag reconstruídos por conexão de canais lineares, desta forma obtendo-se a estrutura MFI pura (CUI *et al.*, 2018).

Tabela 7 - Rendimento em sólidos, tamanho médio de cristalito, cristalinidade relativa e distribuição de fases para amostras sintetizadas sob agitação.

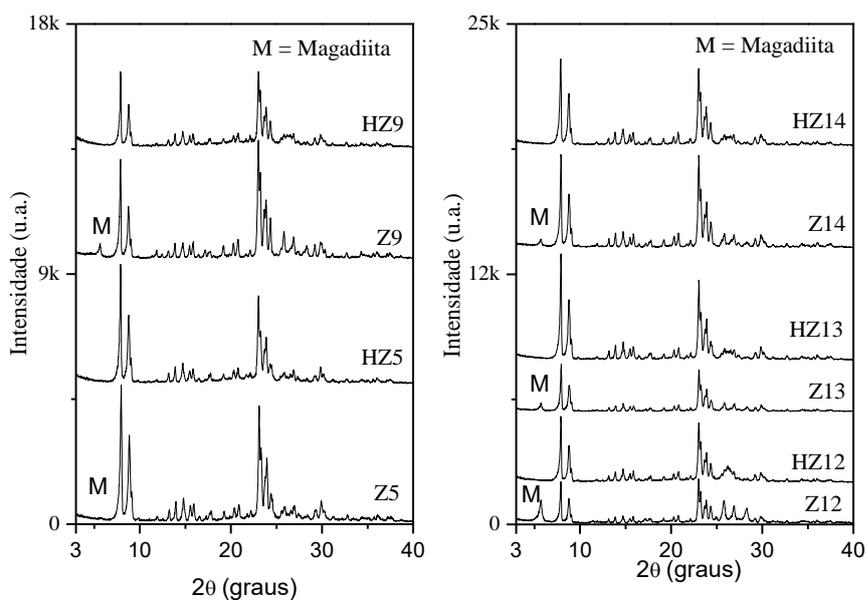
Amostra	Razão Orgânico/SiO ₂	OH/SiO ₂	Tempo (h)	^a Rendimento sólido (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)	^b Fase do produto
Z3-A	3,0	0,15	21	87	22	8	Z/C
Z5-A	3,0	0,2	21	71	21	32	Z/C
Z9-A	0,1	0,2	18	77	17	62	Z/M
Z12-A	0,1	0,1	21	85	20	36	Z/C
Z13-A	0,1 + 0,5	0,1	18	89	17	78	Z/M/C
Z14-A	0,2	0,1	21	86	17	85	Z/C

^aRendimento sólido das amostras sintetizadas.

^bFase do produto: Z = ZSM-5, M = Magadiita e C = Cristobalita.

Fonte: Autora, 2019.

Figura 18 - Perfis de difração de raios X das amostras com maiores cristalinidades relativas, na forma não-calcinada (Z) e após calcinação e troca iônica (H-Z).

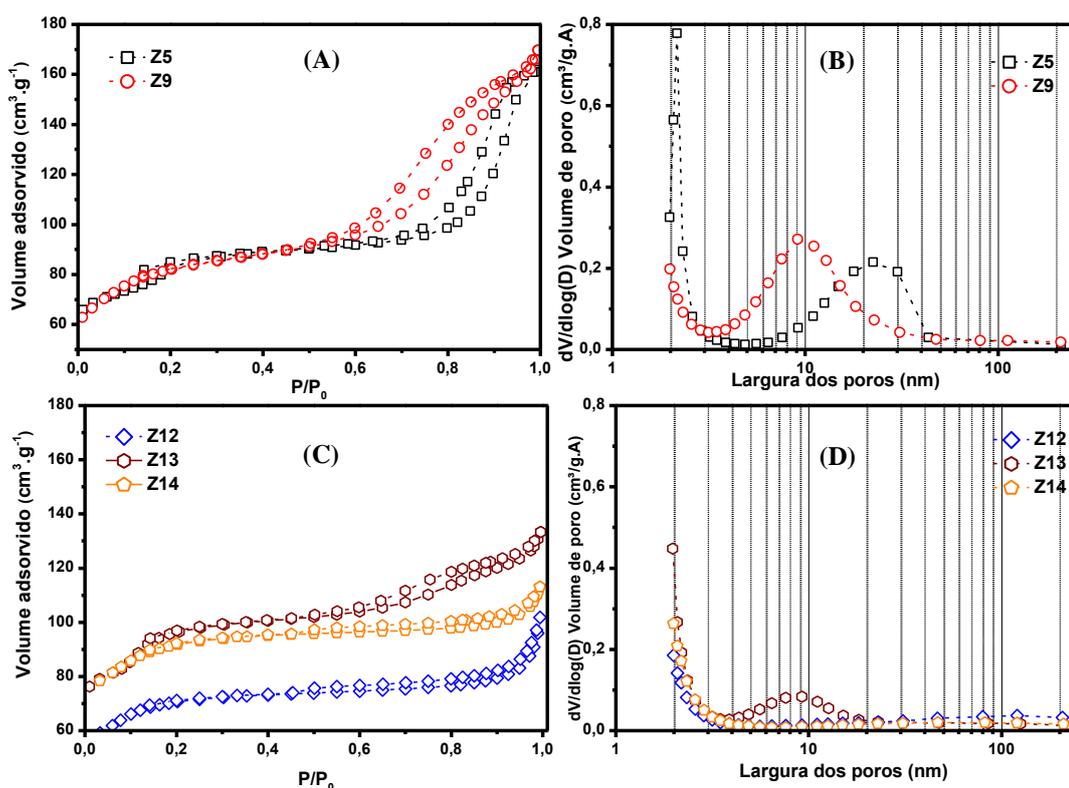


Fonte: Autora, 2019.

5.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Diante dos resultados obtidos anteriormente, as amostras com maior cristalinidade foram submetidas a análises complementares. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e os perfis de distribuição de tamanho de poros por BJH são mostrados na Figura 19.

Figura 19 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A e C) e perfis de distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH (B e D) das amostras de ZSM-5 relevantes.



Fonte: Autora, 2019.

As amostras Z12 e Z14 apresentaram perfis de isoterma do tipo I, e as amostras Z5, Z9 e Z13 demonstraram uma combinação dos tipos I e IV, características de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente, de acordo com a classificação da IUPAC. A adsorção acentuada na região de baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,1$) é uma característica típica de materiais microporosos. O loop de histerese que aparece nas isotermas de dessorção na faixa de pressões relativas de $P/P_0 > 0,45$ é usualmente associado à condensação capilar ocorrida nos mesoporos. O formato do loop da histerese é similar ao tipo H4 a qual indica a presença de poros semelhantes a fendas, em outra interpretação, o tipo H4 pode evidenciar a presença de grandes mesoporos introduzidos em uma matriz de microporos (YUE *et al.*, 2013). As amostras

Z5 e Z9 apresentaram a maior quantidade de adsorção de nitrogênio, enquanto que o restante das amostras apresentou adsorções inferiores em altas pressões relativas, sugerindo que estes materiais possuem uma superfície aberta com porosidade trimodal que permitiu uma captação contínua e formação de múltiplas camadas de adsorvato com o aumento de P/P_0 (RAZAVIAN; FATEMI, 2015). De acordo com a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH utilizando a isoterma de adsorção, as amostras Z5, Z9 e Z13 exibem uma porosidade bimodal, na faixa de 1 a 50 nm, com a presença de microporos (abaixo de 3 nm) e mesoporosos (entre 5 e 50 nm para Z5 e Z9 e 3 e 20 nm para Z13), que pode ser atribuído a mais remanescente de direcionador ocluído nos poros desses catalisadores. A suave inclinação das isotermas na faixa de pressões relativas de $P/P_0 > 0,45$, pode ser devido a uma formação de agregados de nanocristais, os quais geram uma mesoporosidade intercrystalina, já as amostras Z12 e Z14 indicam materiais predominantemente microporosos. As propriedades texturais das amostras de ZSM-5 foram medidas usando os dados de adsorção de N_2 por meio dos métodos BET, *t-plot* e BJH (Tabela 8).

Tabela 8 - Propriedades texturais obtidas por adsorção de N_2 .

Amostra	^a S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	^b S_E ($m^2 \cdot g^{-1}$)	^c S_{Mic} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	^d V_T ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	^e V_{Mic} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	^f D (nm)	^g HF
Z5	285	187	98	0,25	0,04	6,3	0,10
Z9	285	126	158	0,25	0,07	7,5	0,12
Z12	244	98	145	0,14	0,07	6,8	0,20
Z13	340	205	135	0,20	0,06	4,7	0,18
Z14	316	125	191	0,16	0,09	4,4	0,22

^aÁrea BET.

^bÁrea externa.

^cÁrea microporosa.

^dVolume total de poros adsorvidos em $p/p_0=0,97$.

^eVolume de microporos, S_{mic} , S_E e V_{mic} foram obtidos pelo método *t-plot*.

^fA largura média dos poros foi determinada usando o método BJH.

^gFator de hierarquia = $(V_{Mic}/V_T) \times (S_E/S_{BET})$.

Fonte: Autora, 2019.

Como pode ser observado na Tabela 8, os produtos dos sistemas sintetizados com adição de etanol apresentaram menores valores de área superficial específica, bem como um baixo grau de cristalinidade, o que pode ser atribuído às propriedades físico-químicas do etanol, que não fornecem um centro tetraédrico adequado à organização dos compostos precursores de

sílica e de alumina durante a cristalização, nem influenciam o pH do gel (SANG *et al.*, 2004), necessitando assim, de uma quantidade maior de agente direcionador.

De acordo com Uguina *et al.* (1995), a ZSM-5 não cristaliza na presença de etanol a razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ elevadas, indicando um efeito de direcionador menos eficaz do etanol, quando comparado aos cátions de TPA^+ . Em contrapartida, com base na possibilidade de reter cargas positivas, as aminas orgânicas são melhores direcionadores se comparadas ao etanol, pois elas formam facilmente complexos através de ligações com H dos grupos terminais Si-OH do ânion silicato (SANG *et al.*, 2004), precisando assim, de uma menor proporção SDA/ SiO_2 .

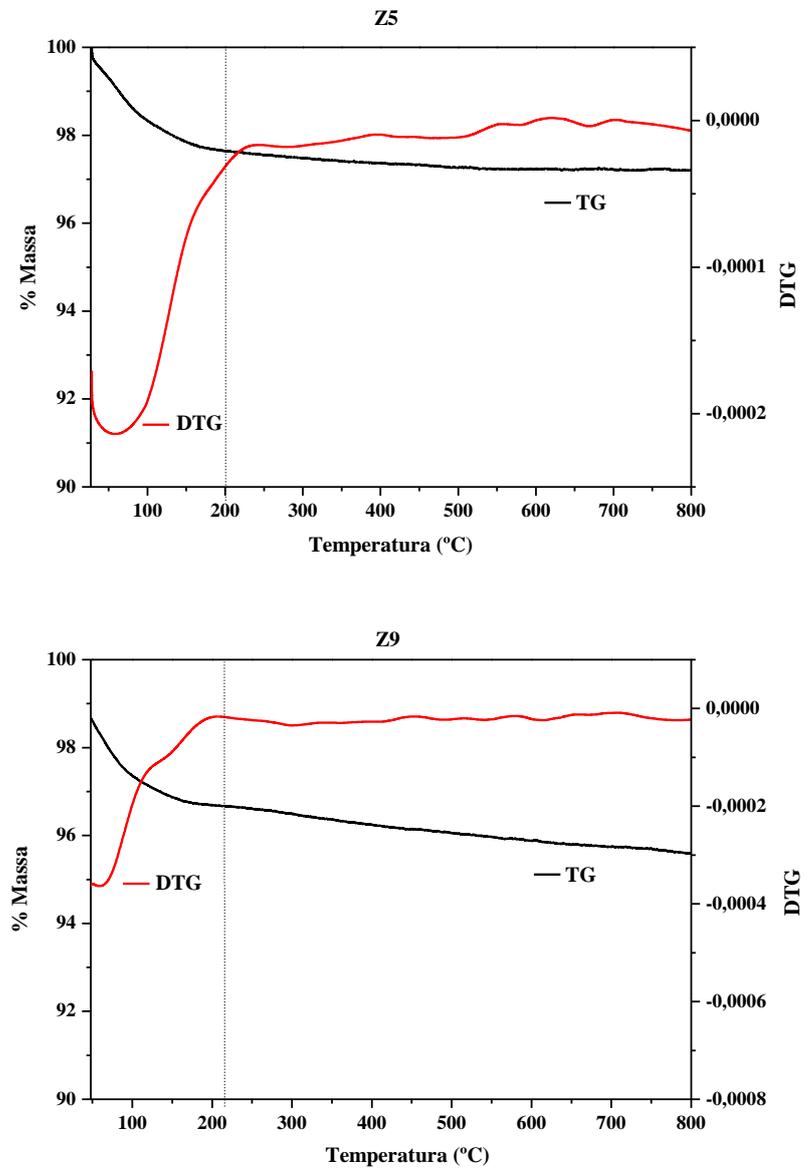
A.-J. Han *et al.* (2005) comentaram em seu trabalho que as áreas de superfície de Langmuir medida com adsorção de N_2 foram 425 e 304 m^2/g para a zeólita MFI comercial e zeólita MFI modificada com metilamina, respectivamente. Atribuíram que a diminuição da área da superfície na zeólita modificada deve-se ao fato de os grupos metila das moléculas de metilamina permanecerem nos canais da zeólita. O impedimento estérico desses grupos resultou em menor área de superfície de Langmuir da amostra modificada. No entanto, a propriedade básica da amostra medida com TPD- CO_2 foi muito melhor que a da amostra comercial. Logo, chegaram à conclusão que os grupos metila das moléculas modificadas possuem interessantes propriedades ácido-base, que podem ser alcançadas pela modificação de zeólitas com outros tipos de aminas.

5.3 Análises Térmicas (TG/DTG)

Com o intuito de alcançar maior compreensão sobre a remoção de moléculas do interior dos poros das zeólitas ZSM-5, tal como água fisicamente adsorvida, foram executadas análises termogravimétricas das amostras após calcinação (Figuras 20, 21 e 22).

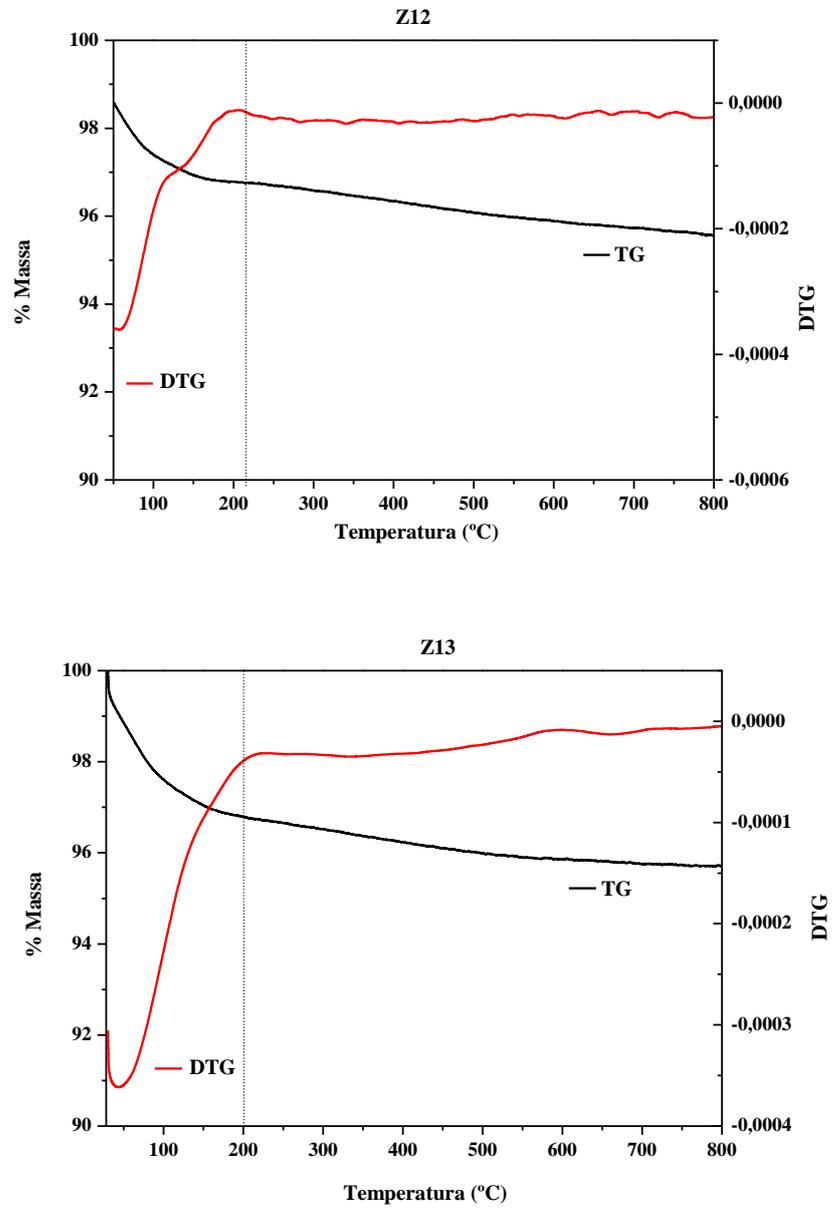
As amostras sintetizadas apresentam uma etapa de perda de massa mais intensa de 25 a 200 °C. Essa etapa é endotérmica, mostrando a perda de massa contínua relacionada à desidratação da água fisicamente adsorvida nas cavidades da MFI, devido a saída de água resultante da condensação de sítios ácidos de Bronsted (SOMANI *et al.*, 2003).

Figura 20 - Curvas de TG/DTG das amostras Z5 (OH/SiO₂ = 0,2 e ETH/SiO₂ = 3,0) e Z9 (OH/SiO₂ = 0,2 e PRO/SiO₂ = 0,1).



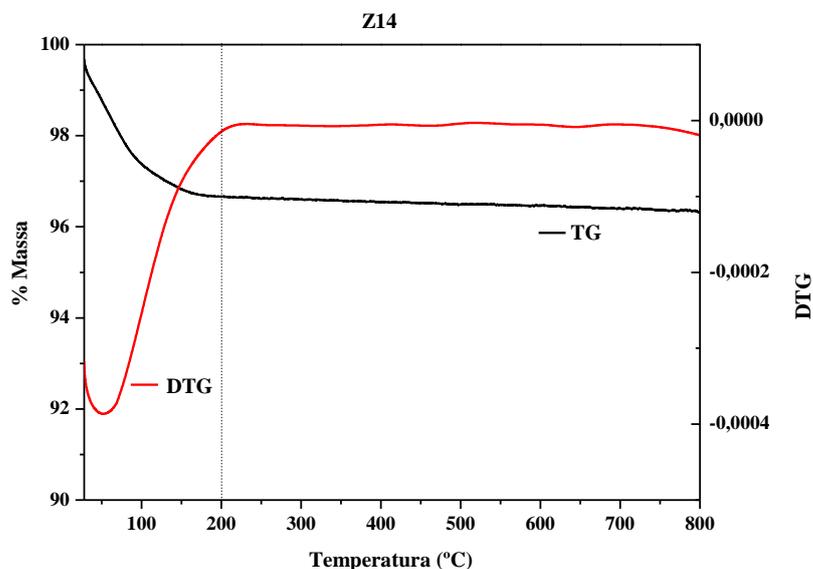
Fonte: Autora, 2019.

Figura 21 - Curvas de TG/DTG das amostras Z12 (OH/SiO₂ = 0,1 e PRO/SiO₂ = 0,1 e Z13 (OH/SiO₂ = 0,1, PRO/SiO₂ = 0,1 e ETH/SiO₂ = 0,5).



Fonte: Autora, 2019.

Figura 22 - Curvas de TG/DTG da amostra Z14 (OH/SiO₂ = 0,1 e PRO/SiO₂ = 0,2).



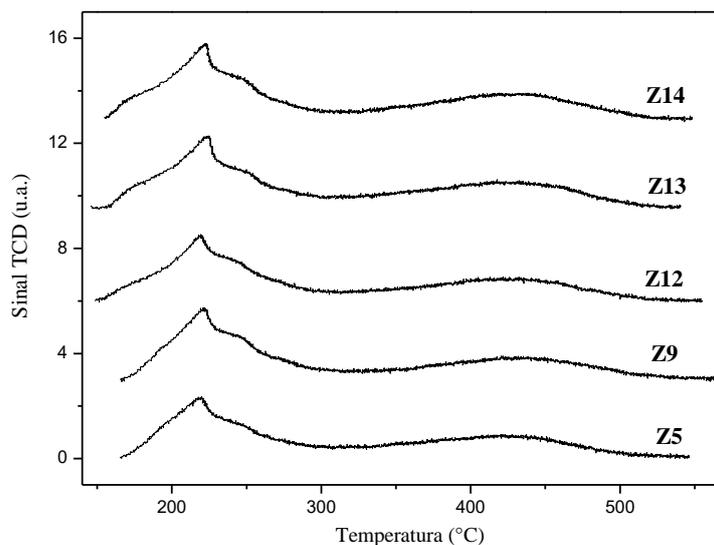
Fonte: Autora, 2019.

5.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A quantidade e a força ácida das amostras de HZSM-5 foram medidas por TPD-NH₃. Como mostrado na Figura 23, todas as amostras apresentam dois picos de dessorção principais nas regiões de temperatura de 150-300 e 300-550 °C, que são atribuídos à adsorção química de amônia em sítios ácidos fracos e fortes, respectivamente (LOK, MARCUS e ANGELL, 1986; WENDLANDT *et al.*, 1991).

Anderson *et al.* (1979), Topsoe, Pedersen e Derouane (1981) e Babu *et al.* (1983) estudaram a ZSM-5 pela técnica de TPD-NH₃, onde atribuíram o primeiro pico à moléculas fracamente adsorvidas nos sítios da superfície externa, também podendo ser devido a interação de moléculas de NH₃ com óxidos superficiais, outra vertente seria a grupos hidroxilas por ligações de hidrogênio não específicas ou material estranho. Já o segundo pico é atribuído a moléculas quimissorvidas. Estes dois picos correspondem as bandas no infravermelho 3720-3740 cm⁻¹ de grupos hidroxilas de baixa acidez.

Figura 23 - Perfis de TPD-NH₃ das amostras de H-ZSM-5.



Fonte: Autora, 2019.

Costa *et al.*(2000) reportam que a quantidade de sítios ácidos totais das zeólitas diminuem com o incremento da razão SiO₂/Al₂O₃, sendo esperado que a amostra Z9 deveria possuir o maior número de sítios ácidos por sua menor razão SiO₂/Al₂O₃ e a amostra Z14 um menor número de sítios ácidos devido a maior razão de SiO₂/Al₂O₃, mas isto não foi o observado (Tabela 9).

Tabela 9 - Propriedades ácido-base das amostras investigadas.

Amostra	Fraco ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Forte ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Razão Sítios Fortes/Fracos	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ dos produtos
Z5	179	102	0,57	97
Z9	234	118	0,50	78
Z12	235	122	0,52	92
Z13	225	132	0,59	92
Z14	255	298	1,17	102

Fonte: Autora, 2019.

Como pode ser observado na Tabela 9, o SAR do produto final foi menor que o empregado no gel de síntese, pois no processo tradicional de síntese hidrotérmica, a sílica sempre se dissolve parcialmente na solução, assim, a razão molar SiO₂/Al₂O₃ da zeólita resultante é menor que a do precursor (YUE *et al.*, 2013).

Estruturas MFI bem cristalizadas possuem predominantemente átomos de Al tetraédricos coordenados na estrutura (> 95 %) (DEDECEK *et al.*, 2012), sendo que existem outros fatores além da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como a diferença da composição dos géis de síntese que levam a possíveis diferentes distribuições dos átomos de Al na estrutura, refletindo em uma acidez diferente nas amostras de ZSM-5 (POST; VAN HOOFF, 1984). Apesar de todas as sínteses partirem da mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a diferença da acidez pode ser causada pela natureza do SDA, acarretando na formação de espécies de Al extra rede (EXFAL) os quais possuem uma baixa capacidade de adsorção de amônia em comparação com as espécies de Al estruturais (FAL).

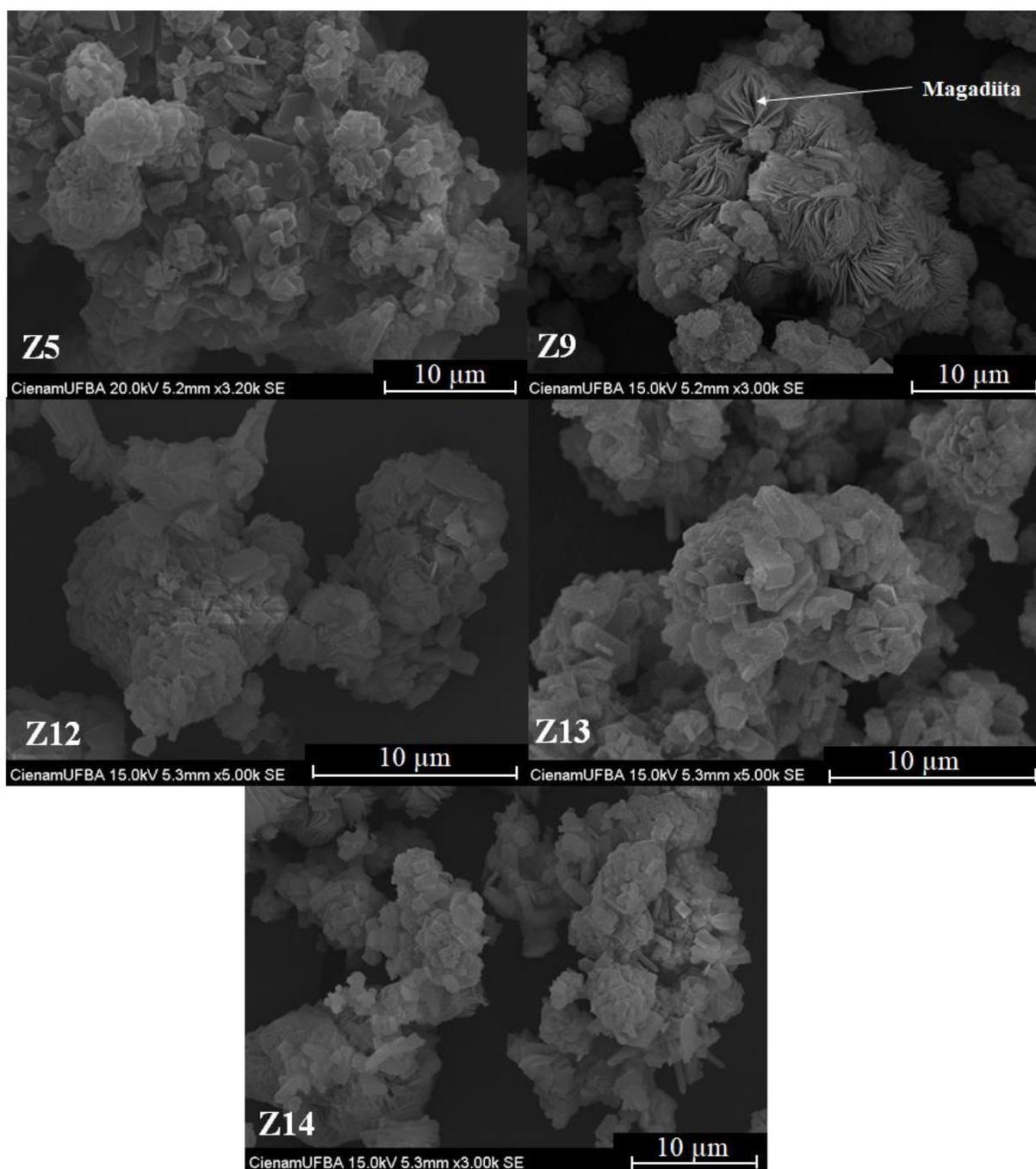
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos catalisadores de ZSM-5 preparados usando diferentes composições estão representadas na Figura 24. As amostras exibem as características típicas da MFI, com morfologias hexagonais e esféricas com diferentes tamanhos (SANG *et al.*, 2004 e YARIPOUR *et al.*, 2015). A magadiita também pode ser observada nas imagens em forma de lamelas empilhadas na mesma direção (CUI *et al.*, 2018 e BAKARE *et al.*, 2016).

O tamanho micro uniforme da zeólita pode ser atribuído à adição de sementes ao gel, que induz a cristalização da zeólita (YUE *et al.*, 2013). Em outros trabalhos Warzywoda e colaboradores (1991) constataram que os materiais formados apresentavam um grande aglomerado de faces cristalinas que eram inerentes ao processo de cristalização com a adição de sementes ao meio reacional. Chegando à conclusão que o intercrescimento cristalino se deu devido às condições da solução da mistura reacional juntamente com multinucleação proporcionada pela inserção das partículas de sementes, causando a nucleação e o crescimento destes particulados sobre as superfícies dos cristais já formados.

Autores (YUE *et al.*, 2013, CHAUHAN *et al.*, 2012 e YARIPOUR *et al.*, 2015) relatam que tamanho, hidrofobicidade e forma geométrica do molde afetam as formas de preenchimento e direcionamento, assim, várias orientações e morfologias de cristais são alcançadas. O tamanho do cristal também está relacionado ao SAR empregado no gel, que aumenta com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, embora a agregação dos cristais seja favorecida pela presença de alumínio (UGUINA *et al.*, 1995).

Figura 24 - Imagens de MEV dos materiais de ZSM-5 com diferentes ampliações.



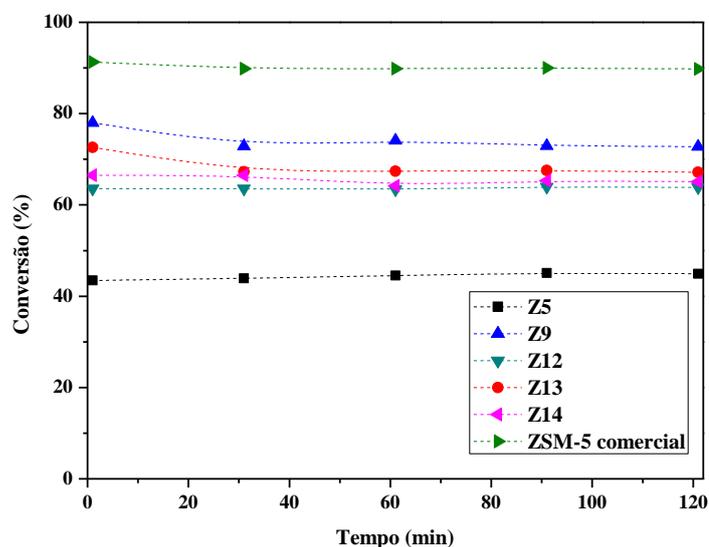
Fonte: Autora, 2019.

5.6 Teste Catalítico

O desempenho catalítico no craqueamento do n-hexano sob as zeólitas HZSM-5 encontram-se na Figura 25. Todas as amostras foram efetivas na reação do craqueamento do n-hexano. A amostra Z9, sintetizada com propilamina, razões $SDA/SiO_2 = 0,1$ e $OH/SiO_2 = 0,2$

apresentou a maior atividade, apesar de não possuir acidez forte quando comparada às outras amostras, de acordo com os resultados de TPD-NH₃ (Tabela 10).

Figura 25 - Desempenho catalítico das amostras em comparação com a ZSM-5 comercial.



Fonte: Autora, 2019.

Post e Van Hooff, (1984) relataram que no craqueamento do n-hexano, o mais importante é o número de sítios ácidos fortes e não a força ácida. Foi demonstrado Francisco *et al.* (1999) que a atividade catalítica para o craqueamento do n-hexano é proporcional à estrutura de alumínio, porém nos nossos testes os resultados da conversão não foram assim. Essa maior atividade demonstrada pela amostra Z9 pode ser devido a uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos. Masuda *et al.* (1998) citaram que a acessibilidade aos sítios ácidos, ao invés da força ácida, é o principal fator que influencia a atividade catalítica. A coexistência de alumínio estruturais intra e extra rede na amostra Z9, pode ser a razão para maior atividade (BATMANIAN *et al.*, 1985; LAGO *et al.*, 1986; ZHOLOBENKO *et al.*, 1990). As distribuições de produtos mostradas na Tabela 10, exibem uma seletividade preferencial na ordem propeno > propano > eteno > etano.

A alta atividade catalítica da amostra Z9 também pode estar ligada à sua mesoporosidade, que facilita a difusão na estrutura da zeólita. Yin *et al.* (2013) constataram em seu trabalho que a ZSM-5 convencional exibiu a conversão de 40%. Contudo, sob as mesmas condições catalíticas, a ZSM-5 com mesoporidade apresentou maior atividade (47%), pois a ZSM-5 com mesoporidade tem a vantagem de possuir rápida transferência de massa. Estas

características de ZSM-5 com mesoporidade são muito úteis para suas aplicações em vários campos, tais como adsorção, separação e catálise.

Tabela 10 - Conversão, teor de coque formado e distribuição de produtos para o craqueamento do n-hexano.

Produtos	ZSM-5 comercial	Z5	Z9	Z12	Z13	Z14
^a Conversão (%)	90	45	73	64	67	65
^b Coque (%)	2,0	1,4	1,9	2,6	4,0	3,0
^a Distribuição dos Produtos (%)						
Metano	3	2	3	3	3	2
Etano	11	10	9	9	9	10
Eteno	18	12	16	15	16	15
Propano	23	16	18	18	18	18
Propeno	23	35	29	29	29	31
≥ C4	22	25	25	29	25	26
Total (%)	100	100	100	100	100	100

^aValores obtidos após 121 minutos de reação.

^b Valores obtidos por TG/DTA na faixa de temperatura de 800-1000 °C das amostras após a reação.

Fonte: Autora, 2019.

6 CONCLUSÕES

A metodologia de introdução de cristais de sementes juntamente com um agente de direcionamento de estrutura alternativo desenvolvido neste trabalho, revelou um processo onde a ZSM-5 com alto teor de sílica pode ser sintetizada de acordo com os parâmetros adotados neste trabalho.

Na síntese com etanol e SAR = 100, observou a formação de material altamente cristalino com 18 horas de síntese, sem fases concorrentes. Porém, quando aumentou o SAR para 150, foi notado o aparecimento da fase magadiita. O aumento das razões OH/SiO₂ e SDA/SiO₂ favoreceu a formação dessa fase lamelar.

Quando utilizado amina no gel de síntese, foi observado o composto magadiita/ZSM-5, esta fase concorrente se decompõe durante a calcinação, gerando possivelmente fases amorfas, o que ocasiona amostras de menor área superficial. A n-propilamina foi a amina mais eficiente, com 18 horas de cristalização, e, razões SDA/SiO₂ = 0,1 e OH/SiO₂ = 0,2. Então, a partir desses resultados os parâmetros de síntese foram ajustados para a realização de experimentos adicionais com propilamina e etanol.

A adição de etanol se mostrou menos eficiente, uma vez que, os resultados indicam que este agente é parcialmente incorporado na rede, necessitando assim, de maior quantidade deste direcionador.

No processo de síntese dinâmica em conjunto com tempos estendidos de síntese, foi observado a fase concorrente cristobalita nas análises de DRX. Nota-se que estes produtos são observados quando utilizadas altas razões SiO₂/Al₂O₃, precisando-se então, ajustar as condições de síntese desse material.

Dessa forma, a amostra Z9, com 18 horas de tratamento e razões SDA/SiO₂ = 0,1 e OH/SiO₂ = 0,2 foi o material que se mostrou mais eficiente para a cristalização da fase MFI com SAR = 150, na presença de sementes, em sistemas com o emprego de n-propilamina em substituição ao TPA. Além disso, este material exibiu melhor atividade na reação de craqueamento do n-hexano, com boa estabilidade. O que foi atribuído à presença de mesoporosidade, que facilita a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos e dos produtos ao exterior da zeólita, diminuindo o tempo de residência e, por consequência, a ocorrência de reações secundárias que poderiam promover a formação de coque.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aprimorar a metodologia empregada neste trabalho, com tempos menores de tratamento hidrotérmico, a fim de maximizar a produção da zeólita ZSM-5 no processo dinâmico;
- ✓ Avaliar a síntese da zeólita ZSM-5 com alto teor de sílica, empregando-se misturas de agentes direcionadores orgânicos (álcoois, aminas, entre outros) com e sem adição de cristais sementes;
- ✓ Aperfeiçoar o tratamento alcalino, variando temperatura e tempo de tratamento das amostras;
- ✓ Avaliar o craqueamento catalítico dos materiais micro-mesoporosos;
- ✓ Realizar etapa de envelhecimento, com o objetivo de reduzir o tempo de cristalização e a formar materiais contendo partículas mais homogêneas.

REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. v.48, n. 305, p. 34 - 37, 2002.

ANDERSON, J. R.; FOGER, K.; MOLE, T.; RAJADHYAKSHA, R. A.; SANDERS, J. V. Reactions on ZSM-5-type zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 58, p. 114 - 130, 1979.

ARAYA, A; LOWE, B. M. Effect of organic species on the synthesis and properties of ZSM-5. **Zeolites**, v. 6, n. 2, p. 111-118, 1986.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. **Pat. 3702886, 1969**; and reissued US Pat. Re 865472, 1972.

BABU, G. P.; HEGDE, S. G.; KULKARNI, S. B.; RATNASAMY, P. Active centres over HZSM5 zeolites: I. Xylene isomerization. **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 471 - 477, 1983.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Published on behalf of the: Structure Commission of the international Zeolite Association, 2007. Disponível em: < http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas_6ed.pdf >. Acesso em: 15 maio 2016.

BAKARE, I. A.; MURAZA, O.; YOSHIOKA, M.; YAMANI, Z. H.; YOKOI, T. Conversion of methanol to olefins over Al-rich ZSM-5 modified with alkaline earth metal oxides. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 21, p. 7852-7859, 2016.

BATMANIAN, S.; CLARK, D. M.; DWYER, J.; HINCHCLIFFE, A.; ASHTON, A. G.; FITCH, F. R.; MACHADO, F. J. Acidity In Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 20, p. 101 - 109, 1985.

BERENGUER-MURCIA, A.; MORALLÓN, E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of thin silicalite-1 layers on carbon materials by electrochemical methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 331 - 340, 2003.

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

CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous–mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 92 - 102, 2015.

CHAUHAN, N. L.; DAS, J.; JASRA, R. V.; PARIKH, P. A.; MURTHY, Z. V. P. Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. **Materials Letters**, v. 74, p. 115 - 117, 2012.

CHEN, Y.; CONG, S.; WANG, Q.; HAN, H.; LU, J.; KANG, Y.; KANG, W.; WANG, H.; HAN, S.; SONG, H.; ZHANG, J. Optimization of crystal growth of sub-micron ZSM-5 zeolite prepared by using $\text{Al}(\text{OH})_3$ extracted from fly ash as an aluminum source. **Journal of Hazardous Materials**, v. 349, p. 18 - 26, 2018.

CONTE, M.; XU, B.; DAVIES, T. E.; BARTLEY, J. K.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H.; KHALID, K.; HUTCHINGS, G. J. Enhanced selectivity to propene in the methanol to hydrocarbons reaction by use of ZSM-5/11 intergrowth zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 207 - 213, 2012.

COSTA, C.; DZIKH, I. P.; LOPES, J. M.; LEMOS, F.; RIBEIRO, F.R. Activity–acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 154, p. 193 - 201, 2000.

CUI, M.; MU, Y.; ZHANG, S.; WANG, L.; MENG, C. Mechanistic study on the synthesis of ZSM-5 from a layered silicate magadiite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 265, p. 63 - 69, 2018.

DEDECEK, J.; BALGOVÁ, V.; PASHKOVA, V.; KLEIN, P.; WICHTERLOVÁ, B. Synthesis of ZSM-5 Zeolites with Defined Distribution of Al Atoms in the Framework and Multinuclear MAS NMR Analysis of the Control of Al Distribution. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 3231-3239, 2012.

DEY, K. P.; GHOSH, S; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk as has silica source. **Ceramics International**. v. 39, p. 2153 - 2157, 2013.

DIKIN, D. A.; KOHLHAAS, K. M; DOMMETT, G. H. B.; STANKOVICH, S.; RUOFF, R. S. Scanning electron microscopy methods for analysis of polymer nanocomposites. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, p. 674 - 675, 2006.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46 n. 300, p. 210 - 213, 2000.

FOUAD, O. A.; MOHAMED, R. M.; HASSAN, M. S.; IBRAHIM, I. A. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 116, p. 82 - 87, 2006.

FRANCISCO, J. M.; CARMEN, M. L.; MARÍA, A. C.; URBINA, C. Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, p. 29 - 38, 1999.

FURUMOTO, Y.; HARADA, Y.; TSUNOJI, N.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. **Applied Catalysis, A: General**. v. 399, p. 262 - 267, 2011.

GABELICA, Z.; DEROUANE, E. G.; BLOM, N. **ACS Symposium Series**, . v. 248, p. 219 - 251, 1984.

GABELICA, Z.; VALANGE, S. Synthesis of MFI metallosilicate zeolites using metallic amino complexes as mineralizing agents: an overview. **Microporous Mesoporous Materials**, v.30, n. 1, p. 57 - 66, 1999.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular mcm-41 – síntese e estudo de propriedades**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2006.

GUERRA, D. L.; PINTO, A. A.; SOUZA, J. A.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Kinetic and thermodynamic uranyl (II) adsorption process into modified Na-Magadiite and Na-Kanemite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1550 - 1555, 2009.

HAN, A.-J.; HE, H.-Y.; GUO, J.; YU, H.; HUANG, Y.-F.; LONG, Y.-C. Studies on structure and acid-base properties of high silica MFI-type zeolite modified with methylamine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1, p. 177-184, 2005.

HAZRATI, H.; ROSTAMIZADEH, M.; OMIDKHAH, M. R.; SADEGHIAN, Z. Influence of synthesis and operating parameters on silicalite-1 membrane properties. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 1, p. 19 - 26, 2018.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M.; JORDÁ, J. L.; REY, F.; CORMA, A. Synthesis and Structure Determination of a New Microporous Zeolite with Large Cavities Connected by Small Pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 13232 - 13235, 2012.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org>>. Acesso em: 4 junho 2016.

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

KIM, S. D.; NOH, S. H.; PARK, J. W.; KIM, W. J. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 181 - 188, 2006.

KIM, S. D.; NOH, S. H.; SEONG, K. H.; KIM, W. J. Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, p. 8 - 13, 2009.

KIM, S. J.; KIM, M. H.; KO, Y.; SEO, G.; UH, Y. S. 23-P-18 - Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over tantalum pillared magadiite. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 234, 2001.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v. 272, p. 437 - 438, 1978.

LAGO, R. M.; HAAG, W. O.; MIKOVSKY, R. J.; OLSON, D. H.; HELLRING, S. D.; SCHMITT, K. D.; KERR, G.T. The Nature of the Catalytic Sites in HZSM-5- Activity Enhancement. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 28, p. 677 - 684, 1986.

LAI, Z.; TSAPATSI, M.; NICOLICH, M. J. Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 7, p. 716 - 729, 2004.

LAM, Y. L.; NOGUEIRA, L.; FERNANDEZ, S. C. Processo de preparação de zeólita sintética com estrutura tipo ZSM-5. Patente Brasileira **PI8606367**, 1988.

LAM Y. L. Processo de preparação de zeólita tipo ZSM-5. Patente Brasileira **PI8506248**, 1987.

LIU, Y.; WANG, Z.; LING, Y.; LI, X.; LIU, Y.; WU, P. Synthesis of ZSM-23 Zeolite Using Isopropylamine as Template. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, ed. 6, p. 525-530, 2009.

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

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 293 - 301, 2001.

LOUIS, B.; KIWI-MINSKER, L. Synthesis of ZSM-5 zeolite in fluoride media: an innovative approach to tailor both Crystal size and acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 74, p. 171 - 178, 2004.

LOWE, B. M.; NEE, J. R. D.; CASCI, J. L. Crystallization of “inorganic” ZSM-5 in the system K₂O - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O. **Zeolites**. v. 14, n. 8, p. 610 - 619, 1994.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104 - 109, 1999.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita. **Cerâmica**, v. 53, p. 319 - 324, 2007.

MAJANO, G.; DARWICHE, A.; MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Seed-Induced Crystallization of Nanosized Na-ZSM-5 Crystals. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 48, p. 7084 - 7091, 2009.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 33, p. 113 - 146, 1987.

MASUDA, T.; FUJIKATA, Y.; MUKAI, S.; HASHIMOTO, K. Changes in catalytic activity of MFI-type zeolites caused by dealumination in a steam atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, p. 73 - 83, 1998.

MEEPRASERT, J.; JUNGSUTTIWONG, S.; TRUONG, T. N.; NAMUANGRUK, S. Effects of amine organic groups as lattice in ZSM-5 on the hydrolysis of dimethyl ether. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**. v. 43, p. 31 - 40, 2013.

MISSENGUE, R.; LOSCH, P.; MUSYOKA, N.; BENOIT, L.; PALE, P.; PETRIK, L. Conversion of South African Coal Fly Ash into High-Purity ZSM-5 Zeolite without Additional

Source of Silica or Alumina and Its Application as a Methanol-to-Olefins Catalyst. **Catalysts**, v. 8, n. 4, p. 124, 2018.

MENDONÇA, T. R. D. **Síntese da zeólita zsm-5 com adição de sementes, empregando-se diferentes fontes de silício**. 2013, 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2013.

MOLINER, M.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p. 3560 - 3579, 2015.

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

MOTUZAS, J.; JULBE, A.; NOBLE, R. D.; GUIZARD, C.; BERESNEVICIUS, Z. J.; COT, D. Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 73 - 83, 2005.

MRAVEC, D.; STREŠTÍKOVÁ, E.; ILAVSKÝ, J.; HRABĚ, Z.; MAJ LING, J. Preparation of synthetic zeolite ZSM-5. **Chemical Papers**, v. 41 n. 3, p. 335 - 341, 1987.

NAGY, J. B.; GABELICA, Z.; DEROUANE, E. G. Position and configuration of the guest organic molecules within the framework of the ZSM-5 and ZSM-11 zeolites. **Zeolites**, v. 3, n. 1, p. 43-49, 1983.

NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; LE, Q. T.; AUROUX, A. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A, General**. v. 168, n. 2, p. 373 - 384, 1998.

NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Particles Using Triethanol Amine as Structure-Directing Agent. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 449 - 452, 2012.

NI, Y.; SUN, A.; WU, X.; HAI, G.; HU, J.; LI, T.; LI, G. Facile synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite under mild conditions and its catalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 361, p. 521-526, 2011.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238 - 2243, 1981.

OZAWA, K.; OKADA, R.; NAKAO, Y.; OGIWARA, T.; ITOH, H.; ISSO, F. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 4022 - 4025, 2010.

PACE, G. G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 1^a ed., Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

PARK, K. W.; JUNG, J. H.; SEO, H. J.; KWON, O. Y. Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, p. 219 - 225, 2009.

POST, J. G.; VAN HOOFF, J. H. C. Acidity and activity of H-ZSM-5 measured with NH₃-t.p.d. and n-hexane cracking. **Zeolites**, v. 4, p. 9-14, 1984.

RAZAVIAN, M.; FATEMI, S. Synthesis and evaluation of seed-directed hierarchical ZSM-5 catalytic supports: Inductive influence of various seeds and aluminosilicate gels on the physicochemical properties and catalytic dehydrogenative behavior. **Materials Chemistry & Physics**, v. 165, p. 55, 2015.

REN, N.; BRONIC', J.; SUBOTIC', B.; LV, X.; YANG, Z.; TANG, Y. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 139, p. 197 - 206, 2011.

REN, N.; YANG, Z.; LV, X.; SHI, J.; ZHANG, Y.; TANG, Y. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, p. 103 - 114, 2010.

RIBEIRO, L. M. O. **Imobilização de enzimas sobre matrizes mesoporosas de sílica visando aplicação em bioprocessos**. 2016. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2016.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21 - 25, 2009.

RIGO, R. T.; RODRIGUEZ, M. T.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita silicalita nanocristalina. **Perspectiva**, v. 38, n. 143, p. 81 - 87, 2014.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; SIMON, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 174 - 182, 2007.

SALBEGO, P. R. S. **Síntese e caracterização de zeólitas zsm-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. 2014, 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Rio Grande do Sul, 2014.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93 - 95 p. 729 - 734, 2004.

SCHRAND, A. M. Polymer Sample Preparation for Electron Microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, p. 702 - 703, 2005.

SCHWARZ, S; KOJIMA, M; O'CONNOR, C. T. Effect of tetraalkylammonium, alcohol and amine templates on the synthesis and high pressure propene oligomerization activity of ZSM-type zeolites. **Applied Catalysis**, v. 73, p. 313 - 330, 1991.

SEIJGER, G. B. F.; OUDSHOORN, O. L.; VAN KOOTEN, W. E. J.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H.; VAN DEN BLEEK, C. M.; CALIS, H. P. A. In situ synthesis of binderless ZSM-5 zeolitic coatings on ceramic foam supports. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 195 - 204, 2000.

SEMELSBERGER, T. A.; OTT, K. C.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol, **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 61, p. 281 - 287, 2005.

SHIBATA, M.; GÉRARD, J.; GABELICA, Z. Rapid synthesis of MFI titanosilicates using in situ seeding method. **Microporous Materials**, v.12, n. 1, p.141 - 148, 1997.

SHIRAZI, L; JAMSHIDI, E; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research Technology**. v. 43, n. 12, p. 1300 - 1306, 2008.

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

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Qualificação (Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo, 2008.

SILVA, M. F. D. **Impregnação de metais em xisto retornado para uso como adsorventes**. 2013, 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2013.

SOMANI, OMPRAKASH G.; CHOUDHARI, ANANT L.; RAO, B.S.; MIRAJKAR, S.P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p. 538 - 545, 2003.

SONG, Z.; LIU, W.; CHEN, C.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 co-modified with zirconium and phosphorus. **Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis**. v. 109, p. 221 - 231, 2013.

SOUSA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química.) – Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

TOPSOE, N.; PEDERSEN, K.; DEROUANE, E. G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 70, p. 41 - 52, 1981.

UGUINA, M. A.; LUCAS, A.; RUIZ, F.; SERRANO, D. P. Synthesis of ZSM-5 from ethanol-containing systems. Influence of the gel composition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 2, p. 451 - 456, 1995.

VALTCHEV, V.; A.C. FAUST, A. C.; LÉZERVANT, J. Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating, **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 68, p. 91-95, 2004.

WANG, Y.; DU, T.; QIU, Z.; SONG, Y.; CHE, S.; FANG, X. CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. **Materials Chemistry and Physics**, v. 207, p. 105-113, 2018.

WARZYWODA, J.; EDELMAN, R. D.; THOMPSON, R. W. Crystallization of high-silica ZSM-5 in the presence of seeds. **Zeolites**, v. 11, p. 318 - 324, 1991.

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

WENDLANDT, K.-P.; TOUFAR, H.; UNGER, B.; SCHWIEGER, W.; BERGK, K.-H. Organic-free Synthesis, Structure and Properties of Multicomponent ZSM-5 Type Zeolites. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 15, p. 2507 - 2513, 1991.

WU, G.; WU, W.; WANG, X.; ZAN, W.; WANG, W.; LI, C. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 180, n. 9, p. 187 - 195, 2013.

XU, B.; ZHU, X.; CAO, Z.; YANG, L.; YANG, W. Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane over $V_2O_5/MO-Al_2O_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 1060 - 1067, 2015.

XUE, T.; WANG, Y. M.; HE, M. Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes. **Solid State Sciences**, v. 14, p. 409 - 418, 2012.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAR, S.; IRANDOUKHT, A. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 22, p. 260 - 269, 2015.

YI, K-H.; IHM, S-K. Crystallization mechanism for atmospheric synthesis of high silica ZSM-5. **Microporous Materials**, v. 1, p. 115 - 122, 1993.

YIN, C.; WEI, Y.; WANG, F.; CHEN, Y. Introduction of mesoporosity in zeolite ZSM-5 using resin as templates. **Materials Letters**, v. 98, p. 194-196, 2013.

YUE, M. B.; YANG, N.; JIAO, W. Q.; WANG, Y. M.; HE, M. Dry-gel synthesis of shaped binderless zeolites composed of nanosized ZSM-5. **Solid State Sciences**. v. 20, p. 1 - 7, 2013.

YU, Q.; MENG, X.; LIU, J.; LI, C.; CUI, Q. A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 181, n. 9, p. 192 - 200, 2013.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 126, p. 8 - 13, 2009.

ZHDANOV, S.; FEOKTISTOVA, N.; KOZLOVA, N.; POLYAKOVA, I. Thermal stability of high-silica zeolites of the ZSM-5 family. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science**, v. 34, n. 12, p. 2463 - 2466, 1985.

ZHDANOV, S. P. Some Problems of Zeolite Crystallization. **Advances in Chemistry Series**. v. 101, p. 20 - 43, 1971.

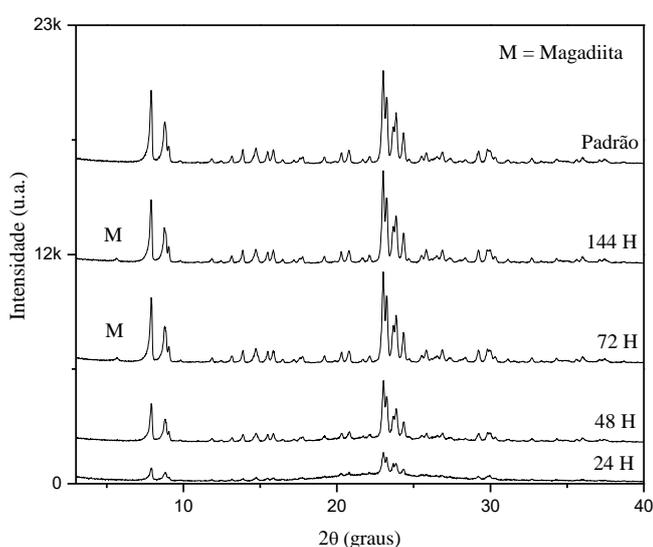
ZHOLOBENKO, V. L.; KUSTOV, L. M.; KASANSKY, V.B.; LOEFFLER, E.; LOHSER, U.; PEUKER, C.; OEHLMANN, G. On the possible nature of sites responsible for the enhancement of cracking activity of HZSM-5 zeolites dealuminated under mild steaming conditions. **Zeolites**, v. 10, p. 304 - 306, 1990.

ZONES, S. I.; HWANG, S-J. Synthesis of High Silica Zeolites Using a Mixed Quaternary Ammonium Cation, Amine Approach: Discovery of Zeolite SSZ-47. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 1, p. 313 - 320, 2002.

APÊNDICE A – AVALIAÇÃO DA FONTE DE SÍLICA

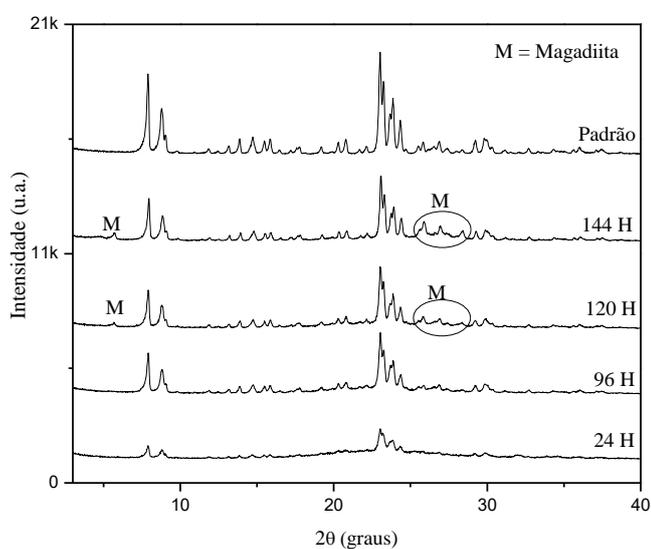
A seguir é apresentado um comparativo entre os difratogramas das amostras sintetizadas e do material utilizado como padrão (ZSM-5 comercial), onde se utilizou diferentes fontes de silício, sílica gel e fumed, respectivamente, para observar sua influência na formação da ZSM-5. Adicionando 15% de sementes em relação a quantidade de sílica empregada, a uma temperatura de 170 °C.

Figura A1 - Comparativo entre os difratogramas das amostras utilizando sílica gel.



Fonte: Autora, 2013.

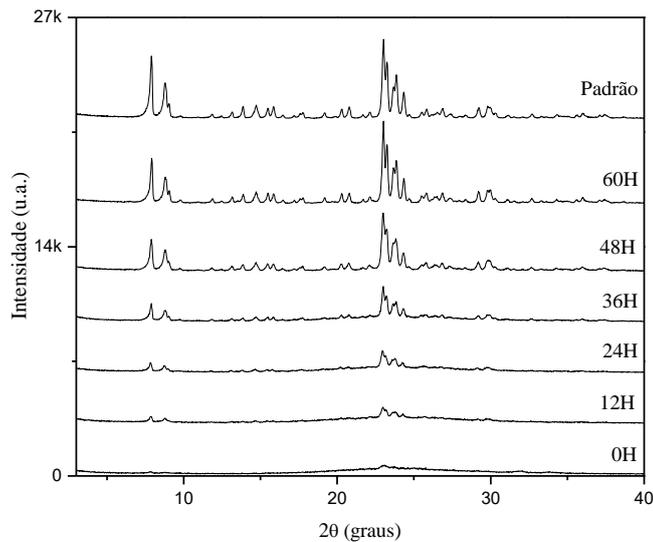
Figura A2 - Comparativo entre os difratogramas das amostras utilizando sílica pirolítica.



Fonte: Autora, 2013.

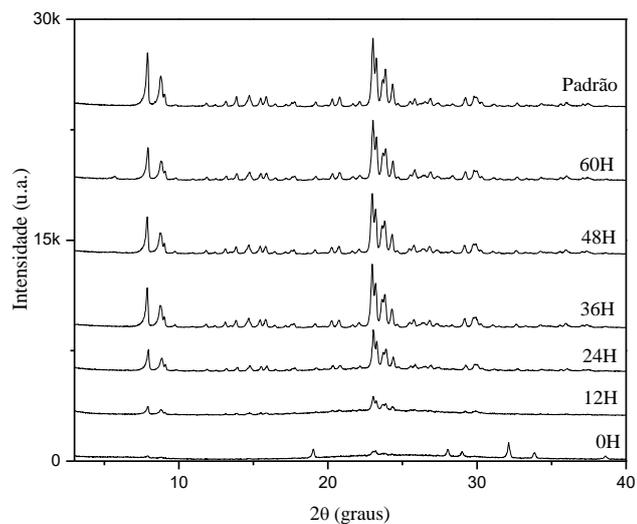
A seguir é apresentado um comparativo entre os difratogramas das amostras sintetizadas e do material utilizado como padrão (ZSM-5 comercial), onde se utilizou diferentes fontes de silício, sílica gel e silicato de sódio, respectivamente, para observar sua influência na formação da ZSM-5. Adicionando 10% de sementes em relação a quantidade de sílica empregada, a uma temperatura de 170 °C.

Figura A3 - Comparativo entre os difratogramas das amostras utilizando sílica gel.



Fonte: Autora, 2013.

Figura A4 - Comparativo entre os difratogramas das amostras utilizando silicato de sódio.



Fonte: Autora, 2013.

De acordo com a cristalinidade apresentada na Tabela A1, a amostra com sílica gel apresentou maior intensidade quando comparada a outra fonte precursora. Porém, com o silicato de sódio como fonte primária, foram observados melhores tempos de formação (36 horas) quando relacionados à sílica gel. O que faz do silicato de sódio a fonte de Si mais favorável, conduzindo a fases mais cristalinas de ZSM-5, em menor tempo de síntese.

Tabela A1 - Dados de síntese e resultados de DRX das amostras de ZSM-5 com sílicas gel, pirolítica e silicato de sódio.

Amostras	Composição do gel (mol) Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :Na ₂ O:H ₂ SO ₄ :H ₂ O	Fonte de sílica	Razão OH/SiO ₂	Tempo (h)	Tamanho do cristal (nm)	Cristalinidade relativa (%)	^b Fase do produto
Padrão de ZSM-5	---	---	---	---	31	100	Z
Z1	1,0:50:7,15:0,0:1000	Gel	0,30	144	28	94	Z
Z2	1,0:50:7,15:0,0:1000	Pirolítica	0,30	144	28	55	Z/Ma
Z3	1,0:50:10,5:3,0:1000	Gel	0,30	60	28	95	Z
Z4	1,0:50:14,65:7,15:1000	Silicato de sódio	0,30	36	29	86	Z

^aFase do produto: Z = ZSM-5 e Ma = Magadiita.

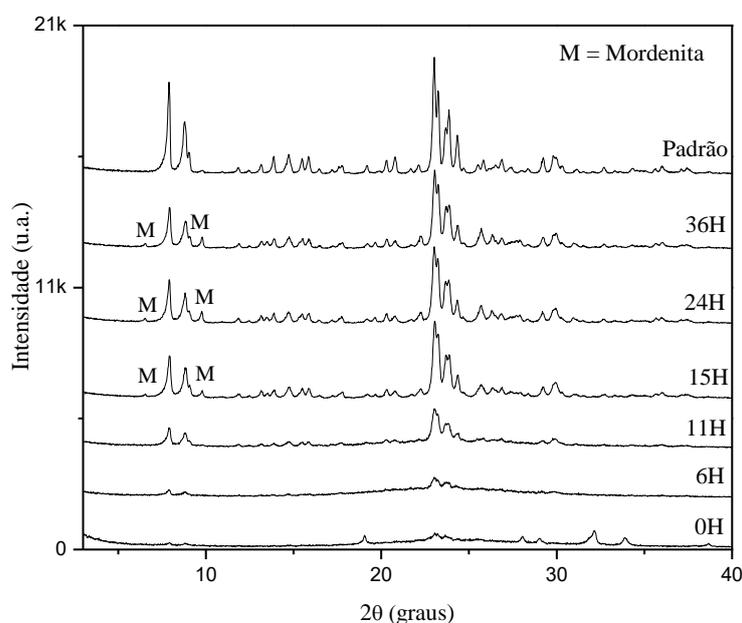
Fonte: Autora, 2013.

APÊNDICE B – INFLUÊNCIA DA RAZÃO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 SINTETIZADA COM SILICATO DE SÓDIO

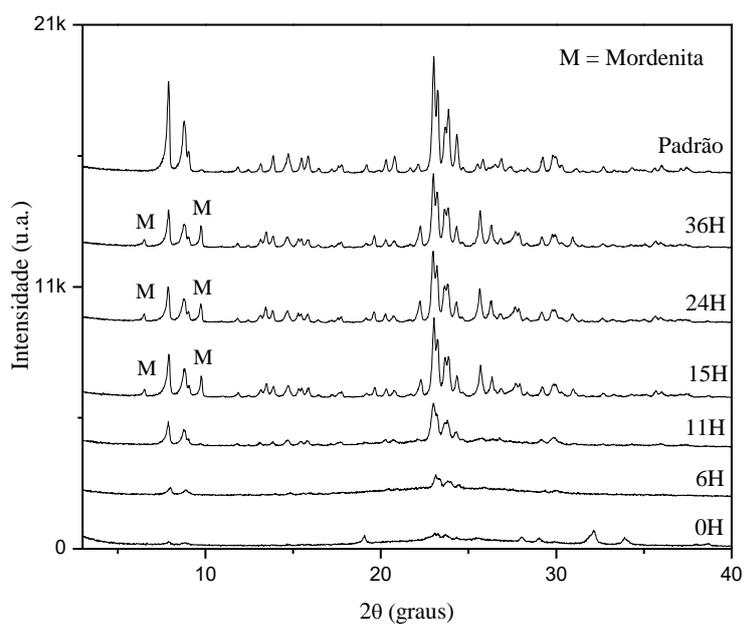
Após o estudo das fontes precursoras de Si (silicato de sódio, gel e pirolítica), foram realizados experimentos para avaliar o processo de formação da ZSM-5 em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) em relação a razão OH/SiO_2 e o tempo de formação. Nestas condições foram utilizados silicato de sódio, como fonte de sílica, e um teor de 10 % de sementes a uma temperatura de cristalização de 170 °C.

Sínteses de amostras com SAR = 25

Figura B1 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO_2 igual a 0,20.

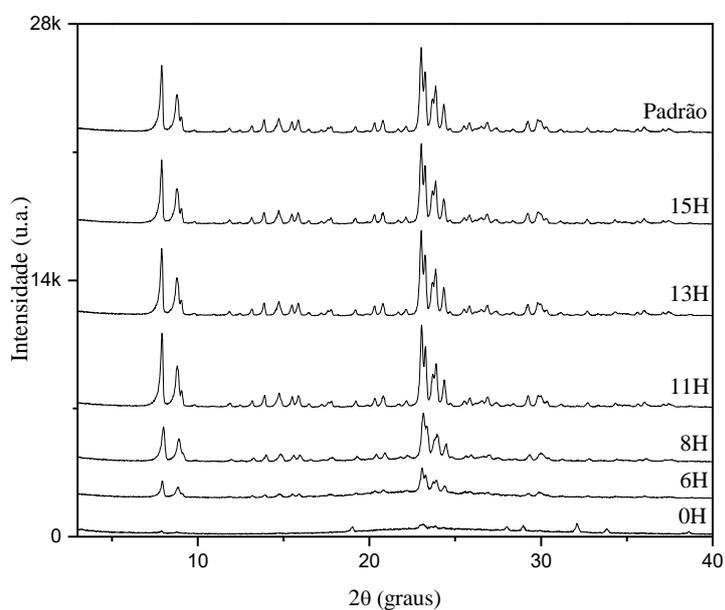


Fonte: Autora, 2013.

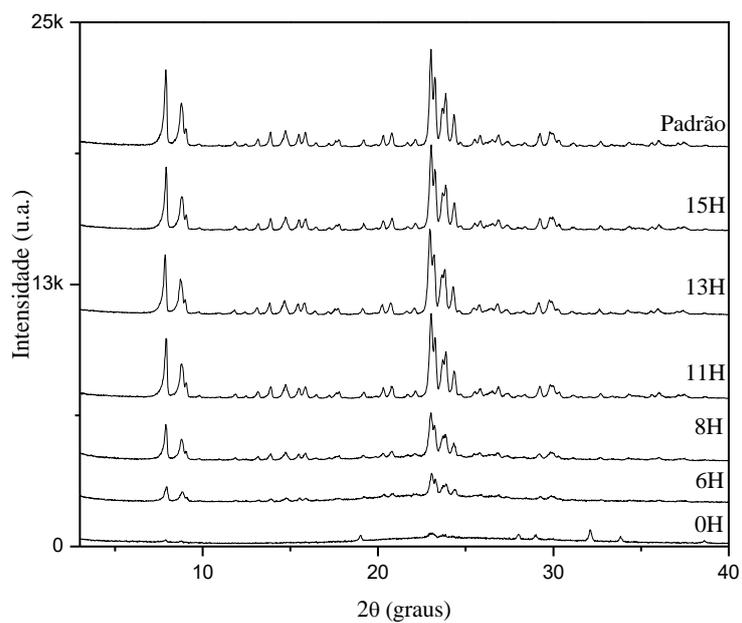
Figura B2 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.

Fonte: Autora, 2013.

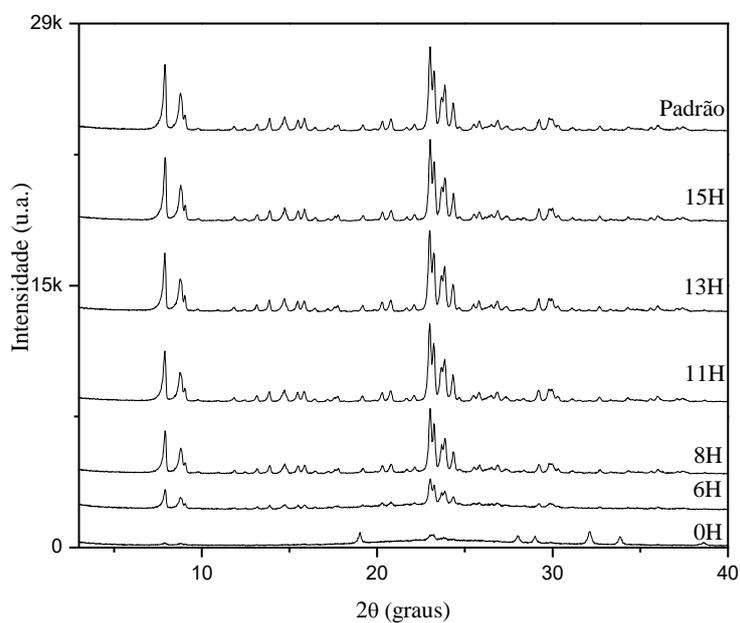
Sínteses de amostras com SAR = 50

Figura B3 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,15.

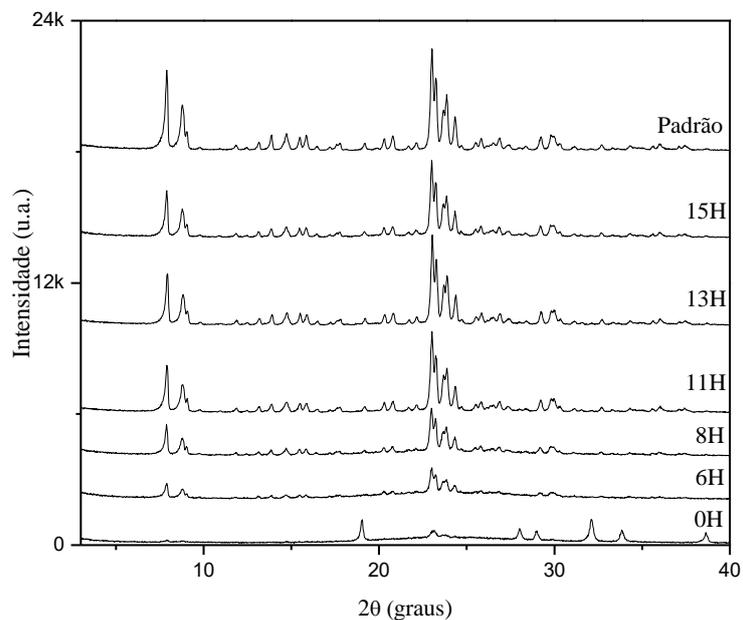
Fonte: Autora, 2013.

Figura B4 - Difratoogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,20.

Fonte: Autora, 2013.

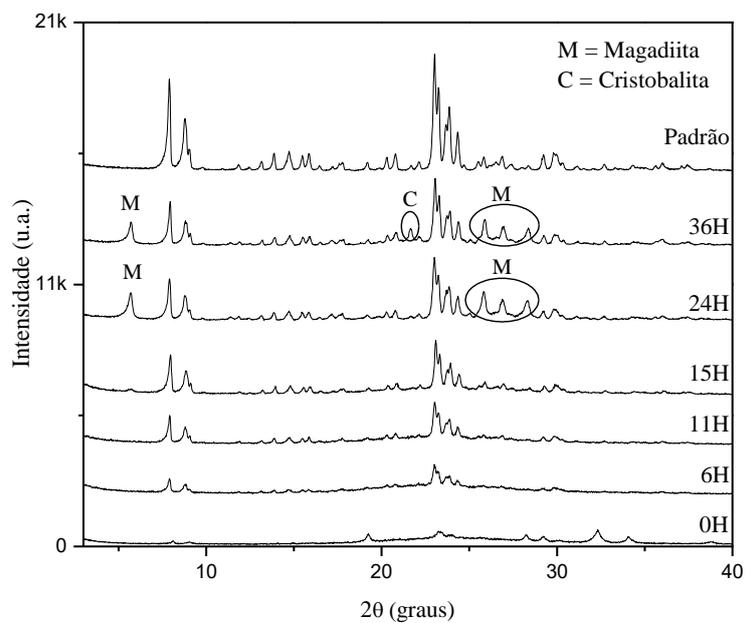
Figura B5 - Difratoogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.

Fonte: Autora, 2013.

Figura B6 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,30.

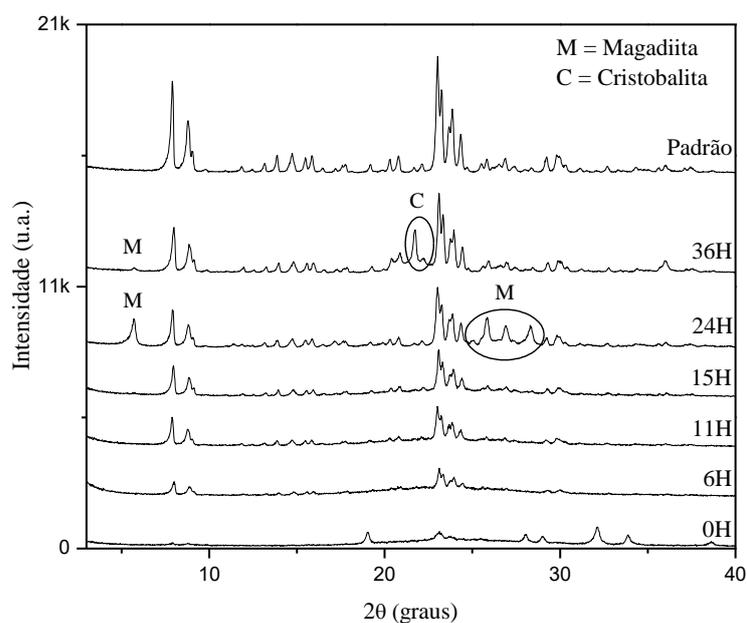
Fonte: Autora, 2013.

Sínteses de amostras com SAR = 100

Figura B7 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.

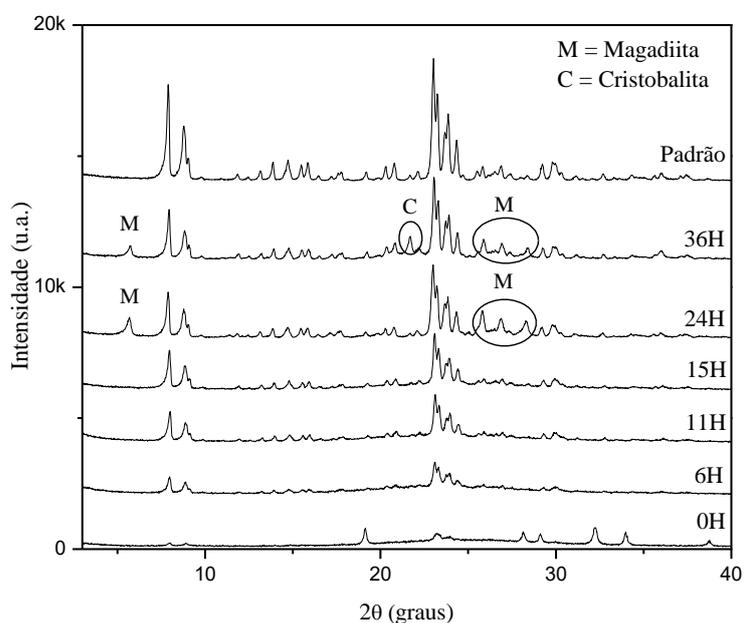
Fonte: Autora, 2013.

Figura B8 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,30.



Fonte: Autora, 2013.

Figura B9 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,35.



Fonte: Autora, 2013.

Os perfis apresentam um aumento de formação do material a partir da redução de OH (Tabela B1), indicando que para maiores valores de OH/SiO₂ parte da mistura reacional fica solúvel no meio reacional, resultando em menores quantidades de fases sólidas, pois meios mais alcalinos tendem a aumentar a solubilidade dos silicatos,

principalmente em sistemas aquosos. Os perfis de cristalização obtiveram um máximo após 13 horas, passado esse tempo inicia-se o processo de solubilização da fase cristalina para formação de outras fases metaestáveis. Por sua vez, o material T3, foi utilizado como padrão de referência das demais amostras sintetizadas.

Tabela B1 - Dados de síntese das amostras de ZSM-5 com silicato de sódio e resultados de DRX.

Amostras	Composição do gel (mol) Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :Na ₂ O:H ₂ SO ₄ :H ₂ O	Razão OH/SiO ₂	Tempo (h)	Tamanho do cristal (nm)	Cristalinidade relativa (%)	^a Fase do produto
Padrão de ZSM-5	---	---	---	31	100	Z
T1	1,0:25:7,43:4,93:500	0,20	15	29	65	Z/Mo
T2	1,0:25:7,43:4,31:500	0,25	15	29	66	Z/Mo
T3	1,0:50:14,81:11,06:1000	0,15	13	28	100	Z
T4	1,0:50:14,81:9,81:1000	0,20	13	29	93	Z
T5	1,0:50:14,81:8,56:1000	0,25	13	28	96	Z
T6	1,0:50:14,81:7,31:1000	0,30	13	30	86	Z
T7	1,0:100:29,62:17,12:2000	0,25	36	29	55	Z/Ma/C
T8	1,0:100:29,62:14,62:2000	0,30	36	31	63	Z/Ma/C
T9	1,0:100:29,62:12,12:2000	0,35	36	30	60	Z/Ma/C

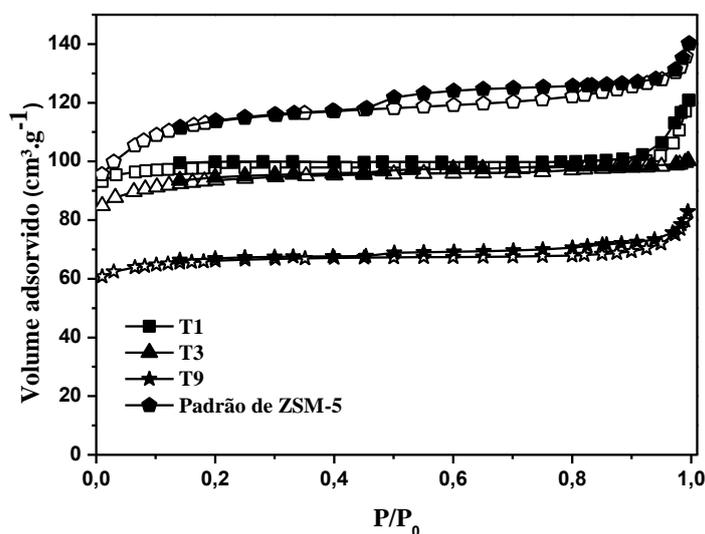
^aFase do produto: Z = ZSM-5, Mo = Mordenita, Ma = Magadiita e C = Cristobalita.

Fonte: Autora, 2013.

APÊNDICE C - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MAIS CRISTALINAS

Todas as amostras de ZSM-5 sintetizadas apresentaram valores de área específica superiores a 200 m²/g confirmando a eficiência da semente na obtenção de estruturas cristalinas de ZSM-5 com elevada superfície específica. Verificou-se a tendência quanto maior o valor da SAR menores valores para área superfície específica, volume total e de microporos da zeólita. Todas as amostras de ZSM-5 apresentaram histerese em pressões relativas superiores a 0,4, atribuída à presença de mesoporos nas estruturas (Figura C1), confirmados pelos valores de volume dos poros na Tabela C1.

Figura C1 - Curvas das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras T1, T3 e T9 com a comercial.



Fonte: Autora, 2013.

Tabela C1 - Propriedades texturais de N₂ e acidez para TPD-NH₃.

Amostras	^a S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	^b S _E (m ² .g ⁻¹)	^c S _{Mic} (m ² .g ⁻¹)	^d V _T (cm ³ .g ⁻¹)	^e V _{Mic} (cm ³ .g ⁻¹)	^f HF	TPD-NH ₃		
							Sítios ácidos/μmol.g ⁻¹		
							Fraco	Forte	^g S/W
T1	429	102	327	0,20	0,13	0,15	449	1066	2,4
T2	371	14	357	0,16	0,14	0,03	193	728	3,8
T3	366	32	334	0,17	0,13	0,07	256	669	2,6
T4	352	49	303	0,15	0,12	0,11	164	397	2,4
T5	364	42	322	0,15	0,13	0,10	262	492	1,9
T6	334	30	304	0,14	0,12	0,08	324	615	1,9
T7	291	29	271	0,12	0,11	0,09	74	256	3,5
T8	215	28	186	0,11	0,08	0,09	74	282	3,8
T9	250	34	222	0,11	0,09	0,11	85	358	4,2

^aÁrea BET.

^bÁrea externa.

^cÁrea microporosa.

^dVolume total de poros adsorvidos em p/p₀=0.97.

^eVolume de microporos, S_{mic}, S_E e V_{mic} foram obtidos pelo método t-plot.

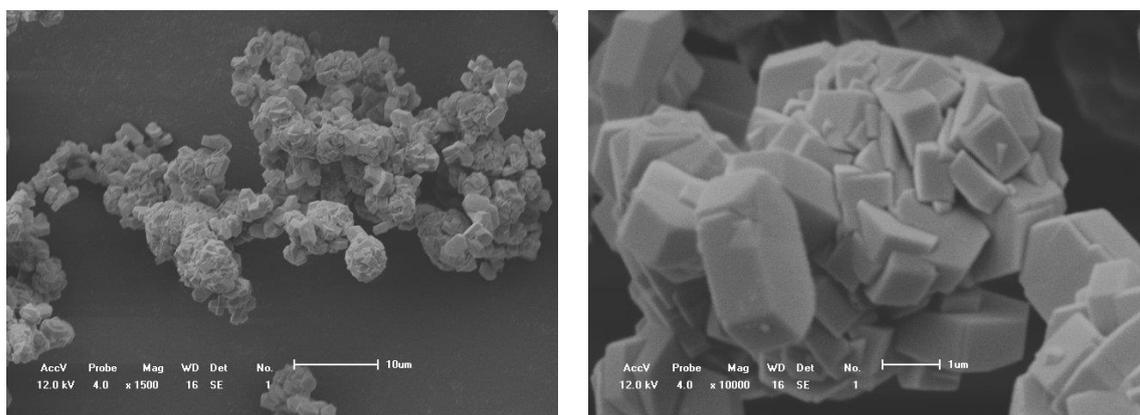
^fFator de hierarquia = (V_{Mic}/V_T) x (S_E/S_{BET}).

^gW para Fraco, S para Forte.

Fonte: Autora, 2013.

A Fig. C2 apresenta a micrografia da amostra T3 com ampliação de 1500 e 10.000 vezes, através da qual se viu um aglomerado de faces cristalinas que são inerentes ao processo de cristalização com a adição de sementes ao meio reacional. O intercrescimento cristalino se dá devido às condições da solução de mistura reacional juntamente com multinucleação proporcionada pela inserção das partículas de sementes, causando a nucleação e o crescimento destes particulados sobre as superfícies dos cristais já formados.

Figura C2 - Micrografias da amostra T3 com ampliação de (A) 1500 e (B) 10000 vezes.



Fonte: Autora, 2013.

Na Tabela C1 verifica uma diminuição da acidez total com o aumento da SAR (COSTA *et al.*, 2000), devido a menor presença de Al na rede zeolítica, sendo a mesma aumentada com o incremento da razão OH/SiO₂, o que acarreta na dissolução do Si no meio reacional ocasionando uma menor razão SiO₂/Al₂O₃.