

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

NEHEMIAS RODRIGUES DE ALENCAR JÚNIOR

**AÇÃO PROTETIVA DA HEXAMETILENOIMINA E DO HIDRÓXIDO DE
TETRAETILAMÔNIO NA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-12**

Maceió

2018

NEHEMIAS RODRIGUES DE ALENCAR JÚNIOR

**AÇÃO PROTETIVA DA HEXAMETILENOIMINA E DO HIDRÓXIDO DE
TETRAETILAMÔNIO NA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-12**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Maceió

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

A368a Alencar Júnior, Nehemias Rodrigues.
Ação Protetiva da Hexametilenoimina e do Hidróxido de Tetraetilamônio na
Dessilicação da Zeólita ZSM-12 / Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior. – 2019.
78 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, 2018.

Bibliografia: f. 71-78.

1. Zeólitas. 2. ZSM-12 (MTW). 3. Dessilicação. 4. Agente Protetivo.
I. Título.

CDU: 661.183.6

Nehemias Rodrigues de Alencar Junior

**AÇÃO PROTETIVA DA HEXAMETILENOIMINA E DO
HIDRÓXIDO DE TETRAETILAMÔNIO NA DESSILICAÇÃO DA
ZEÓLITA ZSM-12**

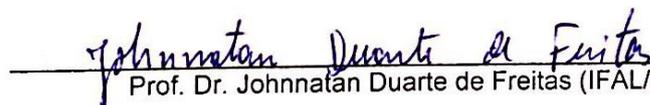
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 26 de Dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA


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


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


Prof. Dr. Paulo Cesar Correia Gomes (PPGMateriais/UFAL)


Prof. Dr. Johnnatã Duarte de Freitas (IFAL/Campus Maceió)


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

“Quem é da luz não mostra sua religião,
e sim o seu amor”. (Papa Francisco)

AGRADECIMENTOS

À minha amada esposa, Soraya Lira Alencar, pelo amor, estímulo, atenção, empenho e dedicação, sem os quais seria impossível concluir esse trabalho.

Aos meus amados filhos, Marília, Raphaela e Nehemias Neto, maiores incentivadores para a conclusão desse estudo.

Aos meus amados netos, Matheus, Alice e Pedro, que compartilham comigo os sonhos da vida de criança e me dão a oportunidade de melhorar continuamente.

Ao professor Antonio Osimar Sousa da Silva, pela oportunidade de conhecer os materiais zeolíticos: síntese, dessilicação, caracterização e por toda a atenção, compreensão e apoio ao longo deste importante período de estudos.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores, pelo apoio, companheirismo e pela colaboração na realização das análises desse trabalho, especialmente à Julyane Santos, Tiago Pereira e Lenivaldo Valério.

Ao amigo Bruno Barros pelo incentivo, orientação, apoio e explicações, sem os quais seria muito mais difícil a conclusão deste estudo.

Aos colegas do Laboratório de Química do IFAL – Campus Maceió, Prof. Phabyanno Rodrigues Lima, Prof. Jonas Santos Sousa e Prof. Jonathan Duarte Freitas, pela parceria na realização das análises.

À Professora Fabiane Caxico Abreu, pelo apoio, incentivo e estímulo ao longo desse processo doutoral.

Aos colegas do IFAL, Campus São Miguel dos Campos, que sempre me estimularam e apoiaram na realização desse trabalho.

RESUMO

As zeólitas, aluminossilicatos cristalinos exibindo redes ordenadas de microporos (tipicamente 0.3-1 nm), são catalisadores heterogêneos importantes em um número de conversões de hidrocarbonetos, tais como craqueamento, hidro-isomerização, alquilação, esterificação e oxidação. No entanto, é amplamente reconhecido que os catalisadores zeolíticos sofrem de limitações de difusão intracristalina, devido às dimensões moleculares dos microporos. Como resultado, intensos esforços concentraram-se na síntese de zeólitas novas ou modificadas com melhor acessibilidade, principalmente por alargamento dos poros. Assim, as zeólitas hierárquicas realizam a tarefa acoplando microporos com uma rede mesoporosa auxiliar de natureza intracristalina. Foi analisado, inclusive, a síntese da zeólita ZSM-12 via metodologia convencional (hidrotérmica) a 150 °C, com a hexametilenimina (HMI) como agente direcionador de estrutura em estufa agitada por 7 dias. Os métodos pós síntese para se obter as zeólitas ZSM-12 mesoporosas foram realizados através de um tratamento alcalino, qual seja, a dessilicação e de uma nova variante da dessilicação envolvendo a lixiviação de NaOH na presença dos direcionadores de estruturas: a hexametilenimina (HMI) e o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), os quais são adicionados para preservar o volume de microporos e tamanho do mesoporo nas zeólitas ZSM-12 hierárquicas atuando como um agente protetivo. As zeólitas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção física de N₂, análises térmicas (TG/DTG), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas amostras também foram avaliadas utilizando a reação modelo de craqueamento do n-hexano. A amostra dessilicada sem a presença de agentes de proteção obteve um aumento maior na geração de mesoporos, mantendo um nível de acidez similar àquele das amostras tratadas com adição de HMI e TEOH, no entanto, esta apresentou atividade catalítica inferior.

Palavras-chave: Zeólita. ZSM-12 (MTW). Dessilicação. Agente Protetivo.

ABSTRACT

The zeolites, crystalline aluminosilicates exhibiting micropore ordered networks (typically 0.3-1 nm), are important heterogeneous catalysts in a number of hydrocarbon conversions, such as cracking, hidro-isomerização, alkylation, esterification and oxidation. However, it is widely acknowledged that zeolitic catalysts suffer from intracrystalline diffusion limitations due to the molecular dimensions of micropores. As a result, intense efforts were concentrated on the synthesis of new or modified zeolites with better accessibility, mainly by pore enlargement. Thus, the hierarchical zeolites perform the task by coupling micropores with a mesoporous auxiliary network of intracrystalline nature. The synthesis ZSM-12 zeolite was also analyzed via conventional methodology (hydrothermal) at 150 °C, with hexamethyleneimine (HMI) as the guiding agent of a greenhouse structure agitated for 7 days. The Post-synthesis methods to obtain zeolites ZSM-12 mesoporous were carried out through an alkaline treatment, in other words, desilication of a new variant from the desilication involving the leaching of NaOH in the presence of the structural drivers: the hexamethyleneimine (HMI) and tetraethylammonium hidroxide (TEAOH), which are added to preserve the volume of micropores and size of the mesopore in zeolite ZSM-12 hierarchical, acting as protective agents. The zeolites were characterized by x-ray diffractometry (DRX), adsorption physical of N₂, thermal analysis (TG/DTG), ammonia desorption at programmed temperature (TPD) and scanning electron microscopy (SEM). These samples were also evaluated using the n-hexane cracking model reaction. The desilicated sample without the presence of protective agents obtained a higher increase in mesopore generation, maintaining the level of acidity similar to the samples treated with addition of HMI and TEOH, but it presented inferior catalytic activity.

Keywords: Zeolite. ZSM-12 (MTW). Desilication. Protective Agent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes	22
Figura 4.2 - Imagens de zeólitas em diferentes escalas de Comprimento	23
Figura 4.3 - Zeólita do tipo MFI com aberturas de poro de anel de 10 membros e suas unidades de construção principais exibindo um local de ácido de Brønsted intrínseco	25
Figura 4.4 - Estrutura da Zeólita ZSM-12 vista na direção cristalográfica [010], onde se observa os poros de forma elíptica	31
Figura 4.5 - Esquemática de uma síntese com o método <i>Hard Templating</i>	34
Figura 4.6 - Esquemática de uma síntese com o método <i>Soft Templates</i>	35
Figura 4.7 - Efeito da utilização das bases orgânicas TPAOH/TBAOH e NaOH na porosidade das amostras	38
Figura 5.1 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da ZSM-12	42
Figura 6.1 - Difractogramas de raios X da amostra precursora Z12-HMI e do seu padrão MTW-IZA	51
Figura 6.2 - Difractogramas de raios X das amostras dessilicadas	52
Figura 6.3 - Curva de perda de massa (TG) e de derivada de perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,75HMI e (d) Z12D0,75TEAOH	55
Figura 6.4 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C	57
Figura 6.5 - Curvas de TPD-NH ₃	60
Figura 6.6 - Micrografias com ampliação 10 kx das amostras das zeólitas ZSM-12: (a) Z12D02; (b) Z12-HMI; (c) Z12D0,75HMI e (d) Z12D0,75TEAOH	62
Figura 6.7 - Conversão do n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C nas amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,25HMI; (d) Z12D0,5HMI; (e) Z12D0,75HMI e (f) Z12D1,0HMI	63
Figura 6.8 - Conversão do n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C nas amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,25TEAOH; (d) Z12D0,5TEAOH; (e) Z12D0,75TEAOH e (f) Z12D1,0TEAOH	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas	21
Tabela 4.2 - Classificação dos poros e seus limites de diâmetros	24
Tabela 4.3 - Classificação de zeólitas quanto à composição Si/Al	24
Tabela 5.1 - Reagentes das misturas de sínteses da ZSM-12	41
Tabela 5.2 - Códigos das amostras das ZSM-12 dessilicadas com o agente protetivo hexametilenoimina (HMI)	45
Tabela 5.3 - Códigos das amostras das ZSM-12 dessilicadas com o agente protetivo hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH)	46
Tabela 5.4 - Condições iniciais de operação do cromatógrafo	50
Tabela 6.1 - Resultados de rendimentos e dados das amostras obtidos por difração de raios X (DRX)	53
Tabela 6.2 - Quantificação das etapas de perdas de massa das amostras de ZSM-12	56
Tabela 6.3 - Propriedades texturais das amostras das zeólitas obtidas a partir da adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C	58
Tabela 6.4 - Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH ₃	61
Tabela 6.5 - Produtos gerados no craqueamento catalítico do n-hexano a 31 min de reação sobre as amostras das zeólitas ZSM-12	65
Tabela 6.6 - Produtos gerados no craqueamento catalítico do n-hexano a 31 min de reação sobre as amostras das zeólitas ZSM-12	66
Tabela 6.7 - Teor de coque presente nos catalisadores	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller - equações para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
CBU	Unidade de Construção (do inglês: <i>Composite Building Unit</i>)
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	Diferencial Termogravimetria
DTP – NH ₃	Dessorção a Temperatura Programada (do inglês: <i>programmed temperature desorption</i>)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FTCs	Códigos do Tipo de Estrutura (do inglês: <i>Framework Type Codes</i>)
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 Pós (do inglês: <i>Joint Commission for Powder Diffraction Standards</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
SAR	Razão sílicio – alumínio (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidades Secundárias de Construção (do inglês: <i>Secondary Building Units</i>)
DAS	Agente Direcionador de Estruturas (do inglês - <i>Structure Directing Agent</i>)
SFT	Síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês; <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

TPD-NH ₃	Dessorção à temperatura programada (do inglês: Desorption at programmed temperature)
ZSM-5	Zeólita com Estrutura MFI (<i>Mobil Five</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>)
ZSM-11	Zeólita com Estrutura MEL (<i>Mobil Eleven</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 11</i>)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{hkl}	Diâmetro Médio do Cristalito
S_{BET}	Área Superficial pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$S_{Externa}$	Área Superficial Externa ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S_{Micro}	Área Microporosa ($m^2 \cdot g^{-1}$)
V_{meso}	Volume de Mesoporos ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
V_{micro}	Volume de Microporos ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
V_{total}	Volume Total de Poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	RELEVÂNCIA DO TEMA.....	17
3	OBJETIVOS.....	18
3.1	Objetivo Geral.....	18
3.2	Objetivos Específicos.....	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4.1	Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades.....	19
4.2	Síntese de Zeólitas pelo Método Hidrotérmico.....	25
4.3	Fatores que Influenciam a Síntese da Zeólita.....	27
4.3.1	Temperatura de Cristalização.....	27
4.3.2	Agentes Direcionadores de Estruturas (SDA's).....	28
4.3.3	Composição Molar.....	28
4.3.4	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR).....	29
4.3.5	Alcalinidade.....	29
4.3.6	Cátion Inorgânico.....	30
4.4	Zeólita ZSM-12 (MTW).....	30
4.4.1	Síntese da Zeólita ZSM-12.....	31
4.4.2	Aplicações da Zeólita ZSM-12.....	32
4.5	Zeólitas com Material Hierárquico de Poros.....	33
4.5.1	Obtenção de Porosidade Secundária em Zeólitas por Síntese Direta.....	34
4.5.1.1	Utilização de <i>Hard Templates</i>	34
4.5.1.2	Utilização de <i>Soft Templates</i>	35
4.5.2	Obtenção de Porosidade Secundária em Zeólitas via Pós Síntese.....	35
4.5.2.1	Dessilicação.....	35
4.5.2.2	Desaluminização.....	39
4.6	Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo.....	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
5.1	Sínteses da ZSM-12 precursora.....	41
5.1.1	Reagentes das Sínteses da ZSM-12.....	41
5.2	Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura...	43

5.3	Troca Iônica Seguida de Tratamento Térmico para a Obtenção da Forma Ácida.....	44
5.4	Dessilicação da Zeólita ZSM-12.....	44
5.4.1	Hexametilenoimina (HMI) como Agente Protetivo.....	45
5.4.2	Hidróxido de Tetraetilamônio (TEAOH) como Agente Protetivo.....	45
5.5	Caracterização dos Materiais.....	46
5.5.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
5.5.2	Análises Térmicas.....	48
5.5.3	Fisissorção de Nitrogênio.....	48
5.5.4	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃).....	49
5.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
5.6	Avaliação Catalítica.....	50
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
6.1	Difratometria de Raios X.....	51
6.2	Análises Térmicas.....	54
6.3	Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.....	56
6.4	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)	59
6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
6.6	Atividade Catalítica.....	62
7	CONCLUSÕES.....	69
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são uma classe de catalisadores de aluminossilicato de suma importância para as indústrias petroquímicas, de forma que a introdução destas, de origem sintética, ocasiona mudança de paradigma na catálise, separações e processos de adsorção, em razão das propriedades únicas que possuem. Entre as características que as fazem ser utilizadas em muitas reações podemos citar: a) acidez forte de Brønsted; b) alta área superficial; c) capacidade de troca iônica; d) estabilidade hidrotérmica; e) seletividade de forma, entre outras.

No entanto, muitas vezes, apenas uma fração de seu potencial é explorada, tendo em vista o acesso e à limitação da difusão intracristalina nos seus microporos. Assim, para aliviar tais limitações, as zeólitas hierárquicas (mesoporosas) foram concebidas, facilitando o acesso aos sítios ativos nos microporos usando uma rede secundária de mesoporos (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

A descoberta da família M41S (KRESGE et al., 1992), materiais mesoporosos ordenados, permite superar a limitação à difusão de moléculas de maior volume envolvidas em importantes reações industriais, como o craqueamento catalítico. A natureza amorfa destes materiais exibe baixa estabilidade e acidez em comparação com as zeólitas, o que limita suas aplicações (WANG et al., 2010).

Tomando como base os resultados obtidos por Wan et al. (2016), onde a extração de sílica da zeólita ZSM-5 no processo de tratamento alcalino alterou significativamente as propriedades texturais das zeólitas, quando a isoterma de adsorção do tipo I, típica dos materiais microporosos, após a dessilicação, apresentaram isotermas do tipo I e IV, indicando a presença de microporos e mesoporos. A dessilicação tradicional, sem agente protetivo, levou a formação irregular de mesoporos, enquanto que a introdução do agente protetivo, hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) na solução de NaOH induziu a formação de mesoporos mais uniformes. Ainda, segundo os autores, após a dessilicação, a área da superfície e a área externa aumentaram, sendo que o aumento na área externa foi mais significativo na amostra sem o agente protetivo. Com o aumento da concentração do agente protetivo (TPAOH) na solução de NaOH, a área externa diminuiu.

As modificações pós síntese representam uma maneira altamente sintonizável, eficiente e econômica de projetar zeólitas estruturadas hierarquicamente. Explica-se:

Nesta tese, os métodos pós síntese para se obter as zeólitas ZSM-12 mesoporosas foram realizados através de um tratamento alcalino, qual seja, a dessilicação e de uma nova variante da dessilicação envolvendo a lixiviação de NaOH na presença dos direcionadores de estruturas a hexametilenoimina (HMI) e o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), os quais são adicionados para preservar o volume de microporos e o tamanho do mesoporo nas zeólitas ZSM-12 hierárquicas, atuando como agentes protetivos ao proteger, no processo de desmetalização, em grande parte o cristal da zeólita.

Desta forma, o ineditismo deste trabalho é garantido pela verificação da ação protetiva da hexametilenoimina (HMI) e do hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) na dessilicação da zeólita ZSM-12 em solução de NaOH 0,2M. Justificamos a utilização desses reagentes pela melhor relação custos versus benefícios, previstos na etapa de planejamento do estudo.

As amostras das zeólitas ZSM-12 foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N₂, análises térmicas (TG/DTG), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tais amostras foram avaliadas utilizando-se a reação modelo de craqueamento do n-hexano; além disso, foram verificados os efeitos na conversão dos reagentes com a presença dos mesoporos e nas propriedades texturais dos catalisadores.

De acordo com as diretrizes industriais, em termos de conversões e processos, futuros desenvolvimentos na catálise através das zeólitas devem se concentrar na utilização mais eficiente de catalisadores para reações direcionadas, quando a obtenção das zeólitas hierarquizadas se faz necessário.

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

Como resposta à subutilização dos sítios ativos em zeólitas convencionais, há mais de uma década, uma atenção científica intensa e persistente focou no aumento da acessibilidade desses sítios pelo alargamento dos canais de microporos, reduzindo o tamanho do cristal de zeólita em uma ou múltiplas dimensões, ou pela introdução de mesoporos intracristalinos nos cristais da zeólita. Considerando que as zeólitas de poro grande visam a aumentar a difusão dentro dos microporos, os zeólitos hierárquicos (ou mesoporosos) aliviam os problemas de transporte, acoplando a microporosidade intrínseca a uma rede de mesoporos auxiliares de natureza inter ou intracristalina.

Em 2016, Muraza et al., desenvolveu a zeólita ZSM-12 (MTW) dessilicada para a avaliação catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa, como o n-heptano, em um beta-reator a 650 °C. Desta forma, a zeólita MTW dessilicada foi preparada a partir de um tratamento alcalino sob irradiação de microondas para obter a zeólita ZSM-12 com maior volume de poro (mesoporos), maior área de superfície e diferente resistência de sítios ácidos.

Zeólitas de alto fator hierárquico, as ZSM-5 foram obtidas por uma nova variante de dissilicação envolvendo o tratamento com o NaOH na presença de cátions de amônio, uma vez que o cátion orgânico (TPA⁺ ou TBA⁺) age como um agente direcionador de poros no cristal à base de lixiviação. Este trabalho define a principal estratégia para otimizar as propriedades porosas das zeólitas, levando à melhoria do desempenho catalítico (WAN et al., 2016).

Os artigos acima mencionados, os quais investigam a obtenção de zeólitas hierarquizadas, reiteram a relevância atual deste tema.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a ação protetiva da hexametilenoimina (HMI) e do hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) na dessilicação da zeólita ZSM-12.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar a zeólita ZSM-12 utilizando a hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador de estrutura;
- ✓ Preparar a zeólita ZSM-12 modificada pelo tratamento pós síntese com a solução de hidróxido de sódio (0,2 M);
- ✓ Preparar a zeólita ZSM-12 mesoporosa com a solução de hidróxido de sódio (0,2 M) e variações das concentrações dos agentes protetivos: o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) e a hexametilenoimina (HMI);
- ✓ Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C, análises térmicas (TG/DTG), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores em uma reação modelo de craqueamento do n-hexano.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades

As propriedades particulares das zeólitas têm fascinado cientistas de diferentes origens por mais de 250 anos. Elas foram descobertas pelo mineralogista Axel Cronstedt em 1756, que notou uma formação de vapor extraordinariamente pronunciada ao aquecer um mineral, mais precisamente, a estilbita ($NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$) em um maçarico (CRÖNSTEDT, 1756). Assim, ele definiu o material "zeólita", originário do grego clássico, onde "zeo" significa "ferver" e "lithos" significa "pedra".

No entanto, na ausência de rotas sintéticas, as zeólitas permaneceram como constituintes secundárias típicas em vulcões ou cavidades em rochas basálticas e vulcânicas. Foi cerca de 200 anos depois que, nas décadas de 1940 e 1950, as contribuições pioneiras de Barrer, Breck e Milton, sobre a síntese da zeólita, permitiram estabelecer o potencial destas. O termo “peneira molecular” foi estabelecido por McBain em 1932 para definir sólidos porosos que atuam como peneiras em escala molecular (MACBAIN, 1932; FLANIGEN, 2001).

Como resultado, em 1954, a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas com nova classe de materiais industriais para separação e purificação. Poucos anos depois, as zeólitas sintéticas foram comercializadas para a isomerização (*Union Carbide*) e catalisadores de craqueamento (*Mobil Oil*). Ao mesmo tempo, do final da década de 1950 a 1962, grandes descobertas geológicas de depósitos zeolíticos naturais monomineralíticos foram comercializados, quais sejam, a clinoptilolita e a chabazita, como adsorventes (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010; BROACH, et al., 2010).

Desde a introdução das zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais nos anos 50, o mercado anual desses materiais cresceu imensamente. A maior parte é representada por zeólitas naturais de baixo preço (0,04-0,25 USD kg⁻¹), que são tipicamente aplicadas na construção, tratamento de água / resíduos e agricultura (MUMPTON, 1999). As zeólitas sintéticas, por outro lado, representam um volume ligeiramente menor, mas são consideradas mais valiosas (2-20 USD kg⁻¹). Breck, em

1959, introduziu o uso de precursores mais reativos, o gel de aluminossilicatos precipitados e as temperaturas mais brandas de reação, num meio aquoso, definindo uma metodologia de síntese hidrotérmica (KULPRATHIPANJA, 2010).

As zeólitas sintéticas encontram aplicações como construtores de detergente, catalisadores e adsorventes / dessecantes (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010; BROACH, et al., 2010). Destes, o uso para fabricação de detergentes é a maior aplicação em volume, enquanto o uso de zeólitas em reações catalisadas representa o maior valor. Atualmente, as zeólitas são usadas em aproximadamente 70 reações industriais catalisadas nas indústrias de refino de petróleo, petroquímica e química fina (TANABE; HÖLDERICH, 1999; VERMEIREN; GILSON, 2009).

Já o período entre o final dos anos 60 e o início da década seguinte foi marcado pelo surgimento de diversas zeólitas sintéticas de alta sílica, como a zeólita beta e a série ZSM, que se refere à “*Zeolite Socony Mobil*” e *Socony* significa “*Standard Oil Company of New York*”. Esta última deu origem a materiais de ampla aplicação industrial, como a ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12, de forma que o aumento na variedade de zeólitas foi resultado da aplicação de compostos orgânicos, como sais quaternários de amônio e aminas.

Durante a década de 1970, a Mobil desenvolveu um processo para converter metanol em gasolina de alta octanagem utilizando a ZSM-5 como catalisador (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Desde então, foi sintetizado um elevado número de novas estruturas zeolíticas, assim como novas famílias de materiais análogos às zeólitas, entre os quais se encontram os aluminofosfatos (AIPO's), os silicoaluminofosfatos (SAPO's), os galofosfatos (GaPO's) e os titanossilicatos (tais como ETS-10). No início dos anos 90, surgiram os materiais mesoporosos, sendo os mais conhecidos pertencentes às famílias M41S e SBA, sintetizados com ajuda de surfactantes e que apresentam estruturas periódicas com poros que podem ter diâmetros até 200 Å (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

As etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Etapas importantes no desenvolvimento das zeólitas

Período	Etapas
1756	<i>Cronstedt</i> descobre a estilbita
1862	<i>St. Clair Deville</i> sintetiza a levinita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C, a partir de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio
1932	<i>McBain</i> criou o termo “peneira molecular”
1930 – 1940’s	Trabalhos pioneiros de <i>Barrer</i> em síntese e adsorção
1949 – 1954	Síntese das zeólitas comerciais A, X e Y (<i>Milton e Breck</i>) e comercialização (<i>Union Carbide</i>)
1962	<i>Mobil Oil Company</i> introduz o uso da zeólita X no craqueamento catalítico
1967 – 1969	Síntese das zeólitas ZSM-5 (<i>Mobil</i>) e a USY (<i>Grace</i>) ricas em silício Aplicações em processos envolvendo seletividade de forma: conversão do metanol em gasolina (MTG), isomerização de xilenos, etc.
1974	Uso da zeólita A na fabricação de detergentes, em substituição aos poluentes polifosfatos utilizados
1982 – 1986	Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc. (<i>Union Carbide</i>) Aplicações: desparafinação e conversão do metanol em olefinas (MTO)
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 (<i>Mobil</i>)
1994 – atual	Síntese de zeólitas nanocristalinas e modificações de zeólitas

Fonte: GUISET; RIBEIRO, 2004.

As zeólitas são uma classe única de aluminossilicatos. Estes consistem em tetraedros de SiO₄ e AlO₄ conectados uns aos outros por átomos de oxigênio, formando estruturas cristalinas com uma rede de poros bem definidos (micro). O arranjo estrutural do tetraedro dá origem a uma matriz porosa com poros uniformes de tamanhos moleculares e espacialmente distribuídos em 1, 2 ou 3 dimensões (GROEN, 2007).

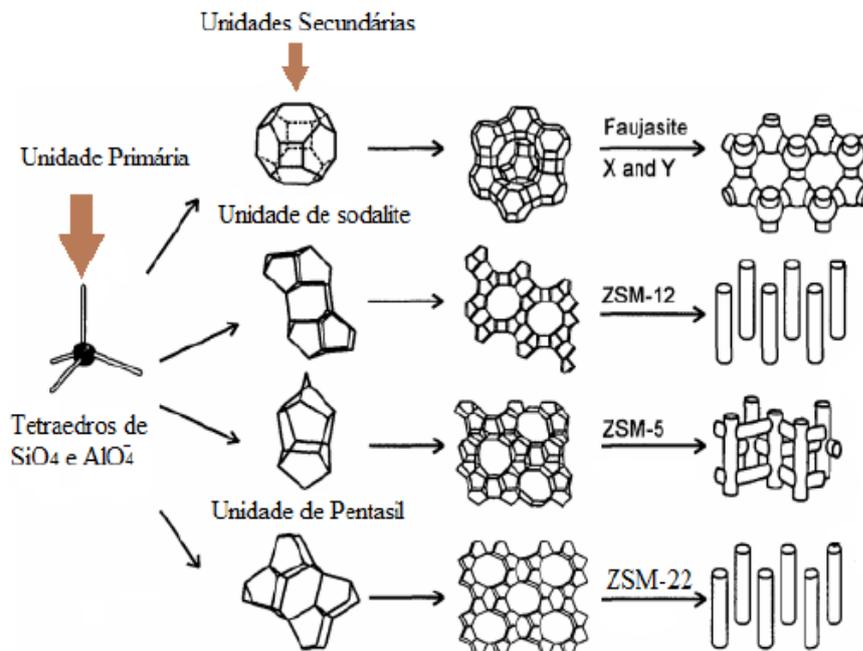
Quimicamente, a fórmula cristalográfica da célula unitária de uma zeólita é representada por:



Em que y é de 2 a 200, n é a valência catiônica e w representa a água contida nos vazios da zeólita.

Os tetraedros são as menores unidades estruturais básicas nas quais as zeólitas podem ser divididas e, ao se vincular essas unidades de construção primária (CBUs) em conjunto, surgem dezesseis possíveis blocos de construção secundária (polígonos), cuja interligação através do compartilhamento de átomos de oxigênio (Figura 4.1) forma cadeias que resultam em redes cristalinas tridimensionais (HAGEN, 2006).

Figura 4.1- Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes

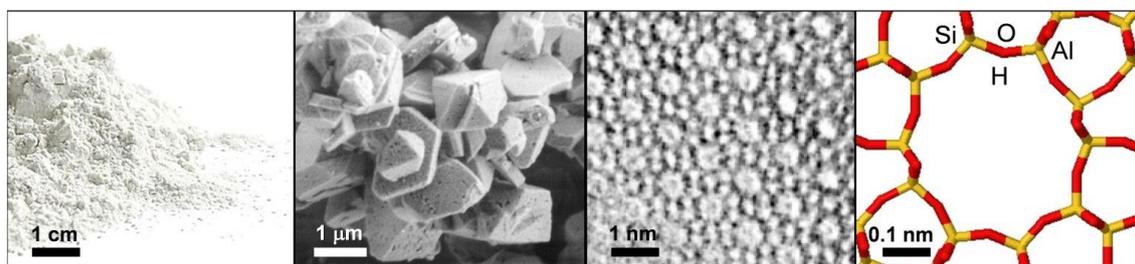


Fonte: WEITKAMP, 2000.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades que podem ser atingidos através de aberturas ou poros característicos de cada zeólita. Dentro desses canais e cavidades encontram-se os eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. Esses canais e cavidades conferem ao material zeolítico uma estrutura microporosa, fazendo com que esses materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande quando comparada com sua superfície externa. Essa microporosidade é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio ao redor. Porém, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros, que permitem a passagem somente de moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita (BRAGA; MORGON, 2007).

Dependendo do número de tetraedros ligados que constituem a entrada dos poros, várias estruturas são distinguidas como zeólitas de poros pequenos, médios e grandes que exibem diâmetros desses microporos na faixa de 0,3 a 1 nm, semelhante ao tamanho de muitos tipos de moléculas (Figura 4.2).

Figura 4.2 - Imagens de zeólitas em diferentes escalas de comprimento



Fonte: GROEN, 2007.

O tamanho dos poros na catálise é de grande importância. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em 1985, após uma longa pesquisa, determinou a classificação dos poros e seus limites de diâmetros de acordo com a Tabela 4.2 (SCHUTH; SING; WEITKAMP, 2002).

Tabela 4.2 - Classificação dos poros e seus limites de diâmetros

Classificação	Limites
Microporo	$dp < 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$
Macroporo	$dp > 50 \text{ nm}$

Fonte: SCHUTH; SING; WEITKAMP, 2002.

A presença dos tetraedros de alumínio na rede gera cargas negativas, sendo necessária a presença de um cátion de compensação (M^+) para mantê-la eletricamente neutra. A quantidade de alumínio na rede pode variar de $Si/Al = 1$ até ∞ . No tocante à formação de zeólitas com $Si/Al < 1$, pode-se afirmar que implicaria na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, o que é impossibilitado pela repulsão eletrostática, de acordo com a regra proposta por Lowenstein (PAYRA; DUTTA, 2003).

De acordo com Byrappa e Yoshimura (2001), as zeólitas podem ser classificadas por sua composição química (Si/Al). A tabela 4.3 apresenta a classificação quanto à composição da zeólita.

Tabela 4.3 - Classificação de zeólitas quanto à composição Si/Al

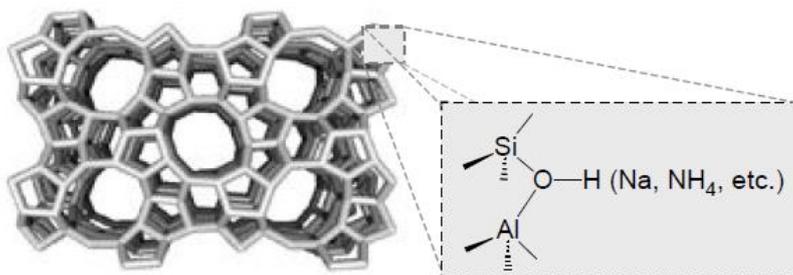
Composição	Classificação
$1 \leq Si/Al \leq 2$	Baixa sílica
$2 < Si/Al \leq 5$	Sílica Intermediária
$Si/Al > 5$	Alta sílica

Fonte: BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001.

No caso do silício ser substituído por um cátion de alumínio trivalente, uma contra-troca trocável compensa a carga negativa líquida do tetraedro (Figura 4.3). Estes cátions, localizados nos microporos, são prontamente permutáveis, tornando as zeólitas permutadores iônicos prolíficos; por exemplo, a aplicação industrial da zeólita A na formulação de detergentes substitui o uso de fosfatos que são nocivos para o meio ambiente (BEKKUM; FLANIGEN; JANSEN, 1991). O processo de remoção das moléculas de água e substituição dos cátions na estrutura não altera a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 1995). Além disso, se estes sítios catiônicos forem trocados por H^+ ,

formam-se sítios ácidos fortes de Brønsted, possibilitando a aplicação de zeólitas em catálise (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010; BROACH, et al., 2010), e a purificação de gases industriais (adsorção de CO₂ e água) é um exemplo da capacidade de adsorção das zeólitas (NAGY et al., 1998).

Figura 4.3 - Zeólita do tipo MFI com aberturas de poro de anel de 10 membros e suas unidades de construção principais exibindo um local de ácido de Brønsted intrínseco



Fonte: GROEN, 2007.

A acidez nos aluminossilicatos encontra-se em seu interior, podendo ser controlada manipulando-se a razão Si/Al. O sítio ácido é capaz de transferir próton do sólido para a molécula adsorvida (este tipo de centro ácido é chamado de sítio de Brønsted) ou um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (este tipo é chamado de sítio ácido de Lewis) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Em geral, as zeólitas possuem ambos em sua estrutura.

A atividade catalítica intrínseca das zeólitas foi, inicialmente, relacionada com a presença de sítios ácidos em seus canais. Tais sítios ácidos, por exemplo, são responsáveis pela atividade no processo de craqueamento catalítico fluído (FCC).

4.2 Síntese de Zeólitas pelo Método Hidrotérmico

As zeólitas e outros materiais similares são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, a qual envolve o aquecimento de uma mistura reacional aquosa sob pressão. Isto porque as condições hidrotérmicas podem aumentar a capacidade de solubilização da água, aumentar a solubilidade dos reagentes e, assim, melhorar a reatividade dos materiais fontes de silício e alumínio, levando à dissolução e ao rearranjo do gel primário formado

na primeira fase, o que resulta num aumento da velocidade de nucleação e de cristalização (XU et al., 2007).

De uma forma genérica, a síntese hidrotérmica das zeólitas (aluminossilicatos), também designada por zeolitização, consiste na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, cátions alcalinos ou moléculas orgânicas e água, via solução supersaturada em um aluminossilicato cristalino microporoso. As características e propriedades das zeólitas obtidas são determinadas pelas diversas condições de síntese, tais como: temperatura, tempo de tratamento hidrotérmico, pH e composição química do gel inicial, entre outras (RENZO, 1998).

O processo típico de síntese da zeólita pelo método hidrotérmico consiste nas seguintes etapas (CUNDY; COX, 2005):

- Os reagentes amorfos, contendo os elementos estruturais (Si e Al), são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico (pH elevado), com agitação. Esta mistura dá origem à formação de um gel homogêneo por dissolução dos reagentes de partida em espécies monoméricas e oligoméricas de silicato e aluminato;
- A mistura reacional ou gel é aquecida, geralmente a temperaturas elevadas, em uma autoclave selada. Deste modo, a pressão de trabalho é a pressão autogerada;
- Os reagentes permanecem “amorfos” durante algum tempo (período de indução), mesmo depois do aumento de temperatura. Neste período, são formados os primeiros núcleos cristalinos que, devido ao reduzido tamanho, não são detectados por difração de raios X. Estes núcleos são formados a partir de espécies oligoméricas aluminossilicato precursoras específicas da estrutura zeolítica a preparar;
- Após o período de indução, é possível detectar os primeiros cristais de zeólita. Gradualmente, todo o material amorfo dá origem a cristais de zeólita;
- Recuperação dos cristais da zeólita por processos de filtração, lavagem e secagem.

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

4.3 Fatores que Influenciam a Síntese da Zeólita

Os processos físico-químicos que ocorrem durante a cristalização das zeólitas são complexos, tendo em vista que a taxa de cristalização, o tipo da zeólita formada e suas propriedades de partícula (tamanho do cristal, distribuição, morfologia) dependem de um grande número de parâmetros. A composição da mistura reacional (proporção de silício e alumínio, presença de cátion inorgânico e direcionador orgânico, quantidade de água, etc.), a natureza e a pureza dos reagentes, pH do gel, presença de semente, temperatura de cristalização e condições de envelhecimento são parâmetros que, de acordo com as escolhas feitas, é possível obter uma determinada fase cristalina com alto grau de pureza.

4.3.1 Temperatura de Cristalização

A variação da temperatura de cristalização pode afetar muitos fatores durante a síntese, tais como: a reação de polimerização entre o polissilicato e o aluminato contidos na fase líquida do gel; a formação, dissolução e transformação do gel; a nucleação e o crescimento dos cristais, resultando na formação de zeólitas com diferentes estruturas. Alguns estudos relatam que os diâmetros dos poros e o volume das zeólitas cristalizadas diminuem sensivelmente e a densidade da estrutura aumenta com a elevação da temperatura de cristalização. Por outro lado, a Unidade Secundária de Construção (SBU) se torna mais simples com o aumento da temperatura (XU et al., 2007)

O grau de supersaturação da solução precursora é a principal força propulsora para a nucleação, sendo determinado por dois fatores: a concentração de reagentes e a temperatura. Com o aumento da concentração dos reagentes, o grau de supersaturação aumenta até a formação do gel amorfo. À medida que a temperatura do sistema aumenta, o grau de supersaturação diminui devido ao aumento na solubilidade dos reagentes. No entanto, o aumento da temperatura também aumenta a cinética da reação de forma que as taxas de nucleação e crescimento dos cristais podem ser aceleradas apesar da redução da supersaturação (NISHI; THOMPSON, 2002).

Zeólitas de alta e baixa sílica possuem faixas de temperaturas diferentes. O aumento excessivo da temperatura pode ocasionar uma taxa de nucleação mais rápida, conseqüentemente, a taxa de crescimento de cristais também será maior, produzindo cristais de maior tamanho (DAVIS; LOBO, 1992).

Segundo Gopal et al. (2001), ao realizar sínteses de ZSM-12 em uma faixa de temperatura de 140 °C a 175 °C, foi encontrada a temperatura ideal em torno de 160 °C. Temperaturas baixas favorecem a formação da zeólita Beta e temperaturas altas resultam na formação de impurezas.

4.3.2 Agentes Direcionadores de Estruturas (SDA's)

A presença de um agente direcionador de estrutura, também conhecido como *template*, tem sido de fundamental importância para a síntese de zeólitas de alta sílica. O *template* organiza os oligômeros de aluminossilicato em uma geometria particular e, como resultado, fornece espécies precursoras para a nucleação e o crescimento modelado da estrutura da zeólita (GILSON, 1992; LOK; CANNAN, MESSINA, 1983). A incorporação de *templates* nos microporos da zeólita reduz o potencial químico desta, diminuindo, assim, sua energia interfacial. Além disso, a inclusão do *template* no microporo da zeólita contribui para a estabilidade para novas interações (ligação de hidrogênio, eletrostáticas e de *van der Waals*) e também controla a formação de uma topologia particular através de fatores geométricos (forma e tamanho) (GUTH et al., 1990).

4.3.3 Composição Molar

O domínio de composição é bem definido para cada zeólita. A composição da mistura de síntese não é um parâmetro independente no processo de zeolitização, reflete em outros parâmetros indiretamente, como na alcalinidade, na natureza e na quantidade de agentes orgânicos direcionadores de estruturas. A composição química de uma síntese específica, normalmente, é expressa como razões molares dos óxidos:



Em que M e N representam o metal (alcalino e/ou alcalino terroso) e R o agente direcionador de estruturas, enquanto que a-e são as relações molares.

Para otimizar o processo de zeolitização as razões $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O}(\text{N}_y\text{O}):\text{SiO}_2$, $\text{R}:\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ são manipuladas. As relações de composição influenciam a nucleação e a cinética de cristalização, a natureza da fase cristalina obtida, a composição da estrutura, a distribuição do Si e Al na rede, o tamanho dos cristais e a morfologia (DAI et al., 1986).

4.3.4 Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)

As zeólitas geralmente são descritas pela razão molar dos óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conhecida como *Sílica Alumina Ratio* (SAR) ou pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al.

As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, havendo, em algumas ocorrências, minerais de sílica intermediária. As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor Si/Al (KULPRATHIPANJA, 2010).

A estabilidade térmica aumenta cerca de 700 °C nas zeólitas de baixos teores de sílica para 1300 °C em peneiras moleculares de sílica. A acidez tende a aumentar a força com o incremento da razão em Si/Al. Com o aumento dessa relação Si/Al, a concentração de cátions e a capacidade de troca iônica (proporcional ao teor de alumínio) diminuem (KULPRATHIPANJA, 2010).

4.3.5 Alcalinidade

A alcalinidade na síntese das zeólitas pode ser definida como a razão OH^-/Si ou OH^-/SiO_2 . Basicamente, um aumento na razão OH^-/Si acarreta em um aumento da solubilidade das fontes de silício e de alumínio, alterando seus estados de polimerização e distribuição. Ademais, uma maior alcalinidade pode acelerar a polimerização dos ânions polissilicatos e aluminatos, de tal maneira que aumentar a alcalinidade irá reduzir o

período de indução e o tempo de nucleação e acelerar a cristalização das zeólitas (XU et al., 2007).

4.3.6 Cátion Inorgânico

Zeólitas são, normalmente, sintetizadas sob condições básicas. Íons OH^- no sistema conduz necessariamente à introdução do cátion relacionado. São comumente utilizados nas sínteses de aluminossilicatos os cátions de metais alcalinos como o Li^+ , Na^+ e K^+ e alcalinos terrosos como Ca^{+2} e Ba^{+2} . Esses cátions desempenham um papel importante na polimerização de polissilicatos e aluminatos. Não obstante, os cátions existentes no sistema reacional também têm efeito sobre a formação da estrutura do quadro da zeólita, funcionando, dessa forma, como agentes direcionadores (XU et al., 2007).

4.4 Zeólita ZSM-12 (MTW)

A família das zeólitas ZSM começou a ser produzida em 1972 pelas indústrias *Mobil e Union Carbide*, através da inserção de “*templates*” ou “direcionadores orgânicos” nas suas sínteses (SZOSTAK, 1989).

A zeólita sintética ZSM-12 (identificada pelo código MTW) é um membro da família pentasil, possui um alto teor de sílica e foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin (1974), sendo uma das primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas.

A zeólita ZSM-12 possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica, formados por anéis de doze tetraedros TO_4 , com diâmetro de $5,6 \times 6,0 \text{ \AA}$ (Figura 4.4) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, sendo considerada uma zeólita de poros grandes (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

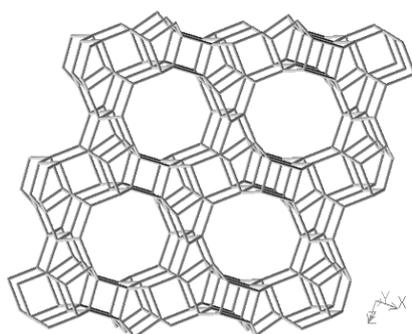
A zeólita ZSM-12 apresenta a seguinte fórmula química:



Com $n < 5$ (GOPAL; YOO; SMIRNIOTIS, 2001).

Os parâmetros de rede da sua célula unitária encontrados por Fyfe et al. (1990), através do método de refinamento Rietveld, são: $a = 24,8630 \text{ \AA}$, $b = 5,01238 \text{ \AA}$, $c = 24,3275 \text{ \AA}$ em $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107,7215^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

Figura 4.4 – Estrutura da Zeólita ZSM-12 vista na direção cristalográfica [010], onde se observa os poros de forma elíptica



Fonte: < <http://www.iza-structure.org/data-bases>>. Acesso em jun. 2018.

4.4.1. Síntese da Zeólita ZSM-12

Existem muitos relatos na literatura sobre a síntese da zeólita ZSM-12 usando vários agentes orgânicos direcionadores de estruturas, começando com a obra de Rosinski e Rubin (1974), com o dietil sulfato e trietilamina.

Rubin (1991) sintetizou a zeólita ZSM-12 com o hexametilanoimina (direcionador de estruturas) a uma temperatura de 150°C em 7 dias, com as respectivas razões molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 98$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,19$; $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,37$; $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,60$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 42$.

Utilizando a seguinte composição química: $10 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 100 \text{ SiO}_2 : 2000 \text{ H}_2\text{O} : 20 \text{ MTEABr}$, sendo o hidróxido de alumínio hidratado a fonte de alumínio, Giordano e Robson (2001) sintetizaram a zeólita ZSM-12 em 6 dias a 140°C .

Gopal, Yoo e Smirniotis (2001), a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 80 \text{ SiO}_2 : 10 \text{ TEAOH} : 1015 \text{ H}_2\text{O}$, na presença do tetraetilamônio (TEAOH) (agente

direcionador de estruturas) sintetizaram a ZSM-12 a uma temperatura de 160 °C, em 5,5 dias.

Araújo et al. (2005), sintetizou a zeólita ZSM-12, com a pseudoboemita catapal B como fonte de alumínio, na presença do cloreto de metiltriethylamônio – MTEACl (agente orgânico direcionador de estrutura) por um período de 6 dias a 140 °C.

4.4.2. Aplicações da Zeólita ZSM-12

A ZSM-12 tem sido usada, extensivamente, na indústria como adsorventes, trocadores iônicos e como catalisadores. Dentre as várias zeólitas de interesse industrial, a ZSM-12 (MTW), na sua forma ácida, vem se destacando como catalisador em alguns processos de refino de petróleo, como o hidrocrackeamento e o crackeamento de hidrocarbonetos (BIGOT; PEUCH, 1998) e nas reações de alquilação do tolueno com metanol para formar os isômeros do xileno (JOSHI et al., 2007), devido à excelente seletividade de forma.

Silva (2004) estudou o uso da zeólita ZSM-12 como suporte para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, em um processo denominado de síntese de *Fischer-Tropsch* (SFT).

A zeólita ZSM-12 pode ser aplicada nas reações de hidroisomerização de n-parafinas a parafinas ramificadas que são de grande interesse industrial, diminuindo a proporção de aromáticos e olefinas utilizados na produção de gasolina (SMIRNIOTIS; ZHANG; GOPAL, 2004).

Os canais lineares não conectados de interligação da ZSM-12 dificultam a desativação do catalisador por depósitos carbonáceos, proporcionando estabilidade catalítica superior em uma variedade de reações de conversão de hidrocarbonetos (ZHANG; SMIRNIOTIS, 1999; YOO; SMIRNIOTIS, 2003b; GOPAL; SMIRNIOTIS, 2003b; KATOVIC et al., 2000).

Por causa de suas propriedades, a ZSM-12 está se tornando o foco de numerosos estudos catalíticos à procura de um catalisador otimizado seletivo, especialmente para as reações que ocorrem em refino de petróleo, como a isomerização, a alquilação, a hidroisomerização, o hidrocraqueamento e a oligomerização (KATOVIC et al., 2000; GOPAL; ZHANG; SMIRNIOTIS, 2003a; GRIGOR'EVA et al., 2010; WU et al., 2010; DIMITROV et al., 2011; LI et al., 2011; CHOKKALINGAM et al., 2013; LI et al., 2014; MURAZA, 2015).

4.5 Zeólitas com Material Hierárquico de Poros

A designação zeólita hierarquizada engloba qualquer zeólita com pelo menos um tipo de sistema de poros secundários, ou seja, contendo mais de um nível de porosidade, possuindo microporos, mesoporos e por vezes macroporos (CARVALHO; NUNES; MARTINS, 2015).

Desde o início do século XXI, muitos progressos foram realizados em termos de síntese, caracterização e aplicação de zeólitas mesoporosas. Os métodos de preparação podem ser divididos em duas categorias: *top-down* ou métodos pós síntese e *bottom-up* ou métodos de síntese (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

As rotas *top-down* (métodos pós sínteses) compreendem tratamento pós síntese de zeólitas que sofreram desmetalização (extração de átomos de estrutura) ou delaminação. Exemplos disto incluem tratamentos com vapor (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007), ácido (OGURA et al., 2000) ou base (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014), e abordagens mais refinadas que incluem agentes de intumescimento (MOUTINHO, 2016), irradiação (PAIXÃO et al., 2010) e/ou reagentes oxidantes fortes (VERBOEKEND et al., 2012).

Embora a maioria das rotas mencionadas acima tenha sucesso na aquisição de mesoporosidade e melhor desempenho em reações catalisadas, tanto os problemas de saúde, segurança e meio ambiente, quanto os custos de produção, devem ser cuidadosamente avaliados para progredir em direção a aplicações de larga escala (JONG et al., 2010).

Por exemplo, a maioria dos métodos *bottom-up* (métodos de sínteses) não são facilmente adaptados para a industrialização, uma vez que envolvem quantidades substanciais de modelos caros ou indisponíveis ou leva a cristais que não são facilmente separados da água mãe (BRAGA; MORGON, 2007). Em contraste, as sínteses *top-down* envolvendo ácido, vapor e tratamento de base são mais implementadas em escala industrial (OGURA et al., 2000).

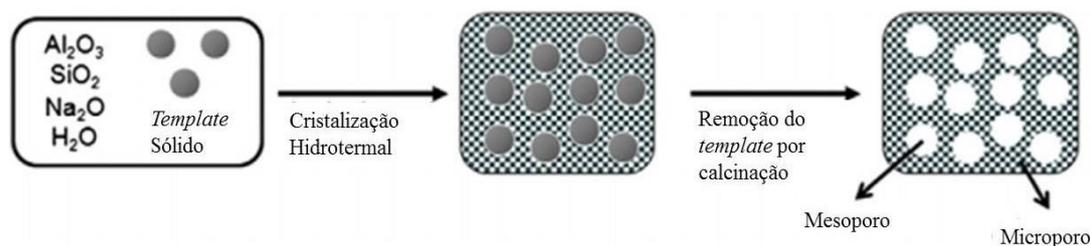
4.5.1 Obtenção de Porosidade Secundária em Zeólitas por Síntese Direta

Este tipo de método visa a síntese de zeólitas através do uso de *templates*.

4.5.1.1 Utilização de *Hard Templates*

Nesta estratégia, adiciona-se um *template* sólido à reação de síntese, de modo que a cristalização da zeólita ocorra em torno do *template* (Figura 4.5).

Figura 4.5 - Esquemática de uma síntese com o método *Hard Templating*



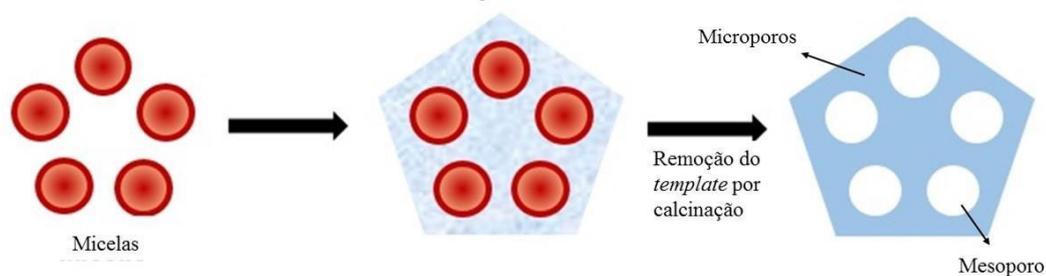
Fonte: MOUTINHO, 2016.

Os materiais sólidos usados como *templates* são removidos após a síntese através de combustão a temperaturas elevadas, deixando expostos os mesoporos. Como *templates* rígidos são usados carvões ativados, nanotubos/nanofibras, aerogéis, réplicas de carvões mesoporosos, nanopartículas de CaCO_3 e microesferas de poliestireno (e outros polímeros) (ZHANG; OSTRAT, 2016), (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

4.5.1.2 Utilização de *Soft Templates*

Esta estratégia é idêntica à anterior, mas utiliza como *templates* macromoléculas, merecendo destaque os surfactantes, como ilustra a Figura 4.6.

Figura 4.6- Esquematização de uma síntese com o método *Soft Templates*



Fonte: MOUTINHO, 2016.

4.5.2 Obtenção de Porosidade Secundária em Zeólitas via Pós Síntese

Nestes métodos, as zeólitas microporosas sofrem modificações de modo a criar estruturas hierárquicas, podendo envolver ou não a utilização de moldes (ZHANG; OSTRAAT, 2016). Uma vantagem deste tipo de estratégia consiste no fato de partir de zeólitas comerciais, com propriedades catalíticas comprovadas e de os tratamentos envolverem, geralmente, reagentes de baixo custo (CARVALHO; NUNES; MARTINS, 2015).

4.5.2.1 Dessilicação

O processo de dessilicação consiste na remoção seletiva de átomos de silício da estrutura da zeólita em meio alcalino, provocando a hidrólise seletiva da ligação Si-O-Si e preservando não só a cristalinidade, como também as propriedades ácidas da estrutura.

Apesar deste método ser conhecido desde a década de 1960, os primeiros trabalhos consistiam na modificação da razão Si/Al das zeólitas, sem promoção de mudanças significativas na acidez e sem relatos de mudança a nível estrutural (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

Contudo, somente no ano de 1980 foi aplicado o método de dessilicação nas zeólitas MFI e FAU, com o objetivo de estudar o fenômeno da dissolução e as alterações estruturais. Ao longo dos anos, este processo tem sido muito explorado por diversos autores, a título de exemplificação, apresentam-se alguns estudos realizados (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014), (GROEN et al., 2004).

Alguns autores verificaram que a dessilicação do ZSM-5, utilizando uma solução de 0,2 M de NaOH, poderia gerar mesoporosidade intracristalina. Além disso, foi observado o aparecimento de mesoporos de 4 nm e uma perda de microporosidade em relação a zeólita original. Também relataram a dissolução de 40 % da zeólita durante o tratamento alcalino, assim como a descrição de que como a concentração de NaOH, a temperatura e o tempo de tratamento podem influenciar significativamente a mesoporosidade e as características estruturais e ácidas da zeólita resultante (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

Paixão *et al.* (2010) descreveram a otimização das condições de dessilicação para a zeólita MOR e verificaram que a amostra que apresentou melhor resultado em termos de propriedades texturais, estruturais, morfológicas e ácidas, foi aquela sujeita a um tratamento alcalino com uma solução de NaOH, com uma concentração de 0,2 M, à temperatura de 85 °C durante 2 horas.

A dessilicação tem sido muito aplicada com o objetivo de introduzir mesoporosidade em estruturas com teores elevados de sílica, isto é, com razão Si/Al superior a 10. Contudo, os estudos referentes a tratamentos alcalinos em zeólitas com alto teor de alumínio (Si/Al <10) têm sido pouco explorados. Através do método de dessilicação, podem se obter zeólitas hierárquicas da seguinte forma (CARVALHO; NUNES, MARTINS, 2015):

- Tratamento convencional que consiste no aquecimento usando NaOH como agente dessilicante ou outras bases orgânicas/inorgânicas.
- Tratamentos combinatórios de base + tratamento ácido ou na presença de corrente de vapor de água.
- Tratamento de dessilicação usando micro-ondas como fonte de aquecimento;

Em 2012, Verboekend *et al.* estudaram a dessilicação do zeólito Y (Si/Al= 2,4) e USY (Si/Al=2,6; 15 e 30) utilizando como agente dessilicante o NaOH com diferentes concentrações, 0,10 M à 5 M, durante 30 minutos à temperatura de 65 °C. Os autores verificaram que as zeólitas modificadas mantinham a microporosidade intrínseca além de desenvolverem mesoporosidade.

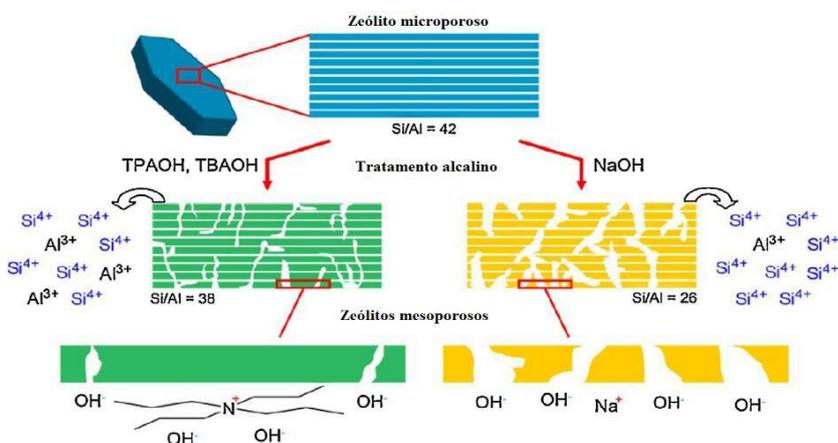
Quin *et al.* (2011) realizaram tratamentos alcalinos com o intuito de preparar zeólitas hierárquicas. Os autores utilizaram a zeólita Y (Si/Al=3,1) e estudaram as melhores condições em que ocorre a dessilicação, nomeadamente variando a concentração de NaOH 0,5 a 1,3 M; durante 1-3 horas e à temperatura de 95 °C. Através do referido estudo, obtiveram mesoporosidade sem alteração significativa da cristalinidade; por outro lado, Jong et al. (2010) realizaram tratamentos alcalinos em zeólitas Y (Si=28) tratadas com vapor e sujeitas a lavagem ácida. As condições usadas foram suaves, concentração de NaOH entre 0,05 a 0,1 M, durante 15 minutos à temperatura de 25 °C. A zeólita resultante era amorfa, pois ocorreu uma redução de 2/3 do volume microporoso e da cristalinidade.

Além dos estudos acima apresentados, o método de dessilicação tem sido aplicado a outras estruturas zeolíticas tal como o BEA, FER e CHA. As condições operacionais ótimas, como temperatura, tempo de duração do tratamento e concentração do agente dependem das características de cada estrutura zeolítica, em particular da sua razão Si/Al. Foi verificado, ainda, que, no caso de algumas zeólitas mais sensíveis, o uso de soluções de NaOH origina perdas significativas de material, além de perda de microporosidade (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014). Como forma de resolver esta questão, tem-se apostado no uso de novos agentes dessilicantes, como é o caso do hidróxido de

tetrapropilamônio (TPAOH), do hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) e do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (ZHANG; OSTRAT, 2016).

O uso das bases TPAOH, TBAOH e TMAOH, em detrimento do NaOH, torna o processo de dessilicação menos extensivo, com maior preservação da microporosidade e menor perda de massa, como se pode observar na Figura 4.7 (ZHANG; OSTRAT, 2016).

Figura 4.7 - Efeito da utilização das bases orgânicas TPAOH/TBAOH e NaOH na porosidade das amostras



Fonte: Adaptado de ZHANG; OSTRAT, 2016.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Wan et al. (2016), a dessilicação alcalina tem sido uma estratégia simples para introduzir mesoporos na zeólita ZSM-5. A formação de mesoporos durante o processo de dessilicação é, significativamente, influenciada pela razão Si/Al na ZSM-5. As altas concentrações de Al em baixas razões de Si/Al (<15) limita a extração de Si, dificultando a introdução de mesoporos. Por outro lado, a dissolução excessiva de Si ocorrerá em razões de Si/Al muito altas (>200). Os autores identificaram como razão ótima de Si/Al a faixa compreendida entre 25-50.

Ainda, segundo os autores citados acima, durante o processo de dessilicação da zeólita ZSM-5 tratada por uma solução mista de NaOH e TPAOH, a introdução de TPA⁺ na solução de NaOH facilitou a formação de mesoporos de pequeno tamanho e

distribuídos uniformemente nos cristais da zeólita ZSM-5, que melhoraram eficientemente a mesoporosidade deste material. No entanto, o efeito protetor excessivo da alta concentração de TPA^+ teve uma influência prejudicial na geração de alta mesoporosidade. Durante a dessilicação protetiva, foi o coefeito da dessilicação protetiva de TPA^+ e dessilicação preferencial perto de Na^+ na superfície que desenvolveu diretamente a área de superfície externa da ZSM-5 hierárquica. Graças a maior área de superfície externa, a ZSM-5 dessilicada auxiliada por TPAOH possuía uma longa vida útil de 102 h na reação MTH, com o dobro do tempo da ZSM-5 tratada tradicionalmente, ou seja, com apenas NaOH. Uma boa correlação entre a mesoporosidade e a longevidade catalítica foi encontrada, isto é, quanto maior a área de superfície, maior longevidade catalítica.

4.5.2.2 Desaluminização

A remoção seletiva de átomos de alumínio na estrutura da zeólita é uma estratégia da desaluminização. Com o objetivo de controlar a concentração e a força dos centros ácidos, este processo foi originalmente desenvolvido, aumentando a razão Si/Al das zeólitas com baixo teor em silício. No entanto, observou-se que, durante o processo de desaluminização hidrotérmica, ocorre a formação de mesoporos, simultaneamente com as alterações na acidez (CARVALHO; NUNES; MARTINS, 2015).

Atualmente, a desaluminização é utilizada na produção do zeólito Y ultra estável (USHY) e este por sua vez este é aplicado aos processos de FCC e ao *hydrocracking* (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

4.6 Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo

O craqueamento catalítico pode ser entendido como um dos processos industriais que utilizam sólidos inorgânicos e que consiste na transformação de um composto na presença de catalisadores. O objetivo do craqueamento catalítico é transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso

molecular, utilizando uma menor temperatura de reação ($< 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) e baixa relação de catalisador. (Corma et al.,1994). O uso de catalisadores em processos químicos pode resultar na otimização do tempo da reação química, além de induzir os reagentes para a formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados.

O craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular é um dos maiores processos químicos utilizado nas refinarias de petróleo para produzir produtos menores com alto valor agregado. Em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos, tais como n-heptano, n-hexano, ciclohexano, representam a nafta, para o estudo do craqueamento catalítico nas zeólitas (JIMÉNES-GARCIA et al., 2013).

Segundo Christensen et al (2004), as zeólitas ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12 mesoporosas têm encontrado aplicação no craqueamento de alcanos lineares pesados, como o n-hexadecano. Particularmente, a zeólita ZSM-5 com mesoporosidade modelada por carbonos apresentou uma conversão de n-hexadecano (52 %) maior em comparação com a ZSM-5 convencional (17 %).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo, serão apresentados neste capítulo.

5.1 Sínteses da ZSM-12 Precursora

5.1.1 Reagentes das Sínteses da ZSM-12

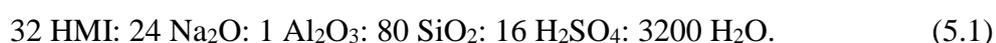
A Tabela 5.1 relaciona os reagentes utilizados para se alcançar a composição das misturas de sínteses com suas respectivas características, a saber:

Tabela 5.1 – Reagentes das misturas de sínteses da ZSM-12

Reagentes	Características
Fonte de silício: Silicato de Sódio	Na ₂ O = 8-9 %, SiO ₂ = 26-30 %, Quimesp
Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	53 % de teor de pureza, Merck
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	95 -97 % de teor de pureza, Merck
Agente Orgânico Direcionador de Estrutura / Agente protetivo: Hexametilenoimina (HMI)	99 % de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Agente protetivo: Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH)	35% de peso em água, Sigma-Aldrich
Solvente	Água destilada

Fonte: Autor (2018).

Após análise da literatura, a metodologia de síntese da zeólita ZSM-12 precursora (com código Z12-HMI) foi adaptada da proposta de Rubin (1991) com a seguinte relação:

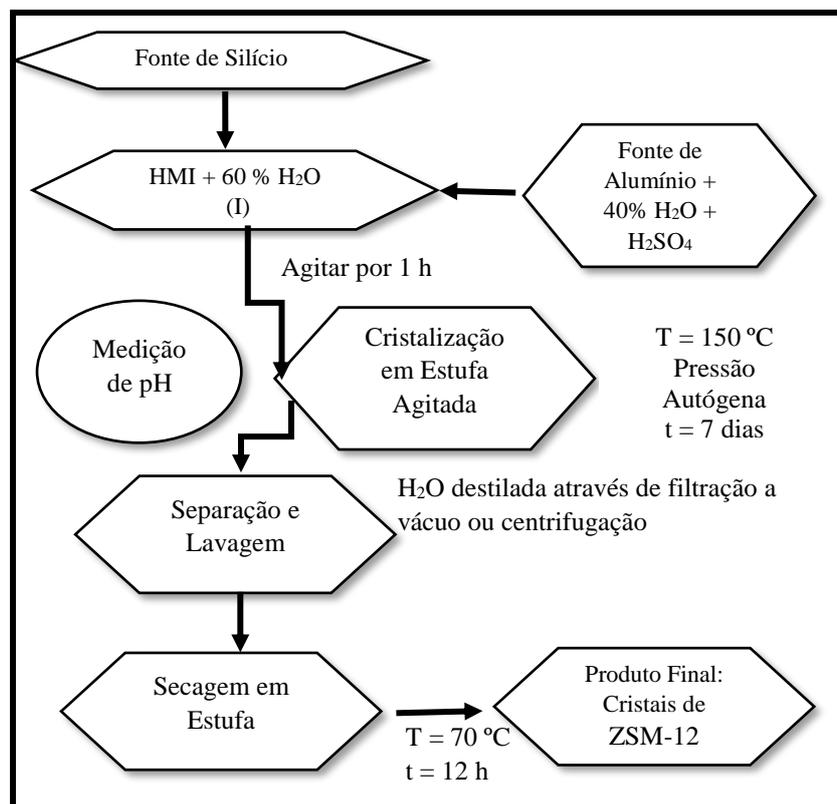


Essa composição corresponde às respectivas razões molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,20$; $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,60$; $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,60$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$.

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico em estufa de ventilação forçada, envolvendo três etapas: preparação do gel precursor; cristalização e a separação, lavagem e secagem do produto, descritas na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da ZSM-12



Fonte: Autor (2018).

O procedimento acima segue as seguintes etapas:

Gel Precursor

Preparação das soluções:

- I. Solubilização total da hexametilenoimina (HMI) em 60 % da água requerida na síntese com adição do silicato de sódio neutro (agitado mecanicamente).
- II. Solubilização do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) em 40 % da água requerida na síntese com adição do ácido sulfúrico (homogeneizada com bastão).

III. Adição da solução II em I, lentamente, permanecendo em agitação mecânica por 1 h.

Na mistura resultante (gel precursor) foi realizado a medição do pH.

Cristalização

Para o processo de cristalização do gel, a mistura reacional obtida foi distribuída quantitativamente em cadinhos de teflon, cada cadinho foi introduzido em uma autoclave de aço inoxidável e o conjunto foi colocado em uma estufa agitada (tratamento hidrotérmico), permanecendo neste equipamento por 7 dias à 150 °C. Após este tempo, cada autoclave foi retirada da estufa, resfriada até temperatura ambiente e realizada medição de pH.

Vale ressaltar que o processo de cristalização foi realizado sob pressão autógena, na temperatura selecionada.

Separação, Lavagem e Secagem do Produto

Os sólidos formados contidos nos cadinhos foram separados do licor-mãe por filtração a vácuo, lavado com água destilada até o pH do filtrado próximo da neutralidade e, posteriormente seco em estufa de circulação forçada a 70 °C por 12 horas.

5.2 Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura

Com o intuito de eliminar o agente orgânico direcionador de estrutura da zeólita sintetizada, as amostras foram depositadas numa navícula de porcelana e inseridas em um forno mufla, sendo submetidas a um tratamento térmico sob fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹, da temperatura ambiente até 650 °C, permanecendo neste patamar por 10 horas.

5.3 Troca Iônica Seguida de Tratamento Térmico para a Obtenção da Forma Ácida

Na obtenção de sítios ácidos, as amostras foram submetidas ao processo de troca iônica do cátion sódio por cátions amônio utilizando o reagente nitrato de amônio (NH_4NO_3 , Merck).

Para este procedimento, 200 mL de solução de NH_4NO_3 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram adicionadas a 4,0 g de amostra e mantidas em contato sob agitação mecânica (200 rpm) por 2 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, os sólidos foram centrifugados para remover os íons sódio (Na^+) trocados e colocados novamente em contato com 200 ml de solução de NH_4NO_3 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), seguindo-se o procedimento inicial por mais três vezes, totalizando quatro processos sucessivos de troca iônica.

Após a troca, os sólidos foram lavados, com água destilada, até pH do filtrado próximo a 7,0, centrifugados, secos em estufa de ventilação forçada a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, posteriormente, tratados termicamente de acordo com o item 5.2 para eliminação da amônia e obtenção dos sítios ácidos de Brønsted.

5.4 Dessilicação da Zeólita ZSM-12

Neste procedimento, 60 mL de solução de hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram adicionadas a 2,0 g de amostra da ZSM-12 precursora (Z12-HMI) e mantidas em contato, sob agitação (200 rpm) por 2 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ em um reator Parr.

Após a dessilicação, os sólidos foram lavados, com água destilada, até pH do filtrado próximo a 7,0, centrifugados, secos em estufa de circulação forçada a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, posteriormente, tratados de acordo com os itens 5.2. e 5.3 para a eliminação da amônia e obtenção dos sítios ácidos de Brønsted. A amostra dessilicada foi denominada de Z12D0,2.

5.4.1 Hexametilenoimina (HMI) como Agente Protetivo

Para este procedimento, na solução de 60 mL de hidróxido de sódio (NaOH, 0,2 mol·L⁻¹) foram adicionadas X g de hexametilenoimina (HMI) para tratamento de 2,0 g de amostra da ZSM-12 precursora (Z12-HMI) e mantidas em contato, sob agitação (200 rpm) por 2 h a 80 °C em um reator Parr.

Após a dessilicação, os sólidos foram lavados, com água destilada, até pH do filtrado próximo a 7,0, centrifugados, secos em estufa de circulação forçada a 70 °C por 24 h e, posteriormente, tratados de acordo com os itens 5.2. e 5.3 para a eliminação da amônia e obtenção dos sítios ácidos de Brønsted. As amostras dessilicadas com o agente protetivo hexametilenoimina apresentaram os seguintes códigos de acordo com a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Códigos das amostras das ZSM-12 dessilicadas com o agente protetivo hexametilenoimina (HMI)

Código	X HMI (g)
Z120,25HMI	1,5
Z120,50HMI	3,0
Z120,75HMI	4,5
Z121,00HMI	6,0

Fonte: Autor (2018).

5.4.2 Hidróxido de Tetraetilamônio (TEAOH) como Agente Protetivo

Neste procedimento, na solução de X mL de hidróxido de sódio (NaOH, 0,2 mol·L⁻¹) foram adicionadas Y mL de uma solução de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) a 40 % em massa. Essa mistura foi utilizada para tratar 2,0 g de amostra da ZSM-12 precursora (Z12-HMI) e mantidas em contato, sob agitação (200 rpm) por 2 h a 80 °C em um reator Parr. Nesses experimentos o somatório de X e Y foi sempre igual a 60 mL.

Após a dessilicação, os sólidos foram lavados, com água destilada, até pH do filtrado próximo a 7,0, centrifugados, secos em estufa de circulação forçada a 70 °C por 24 h e, posteriormente, tratados de acordo com os itens 5.2. e 5.3 para a eliminação da amônia e obtenção dos sítios ácidos de Brønsted. As amostras dessilicadas com o agente protetivo tetraetilamônio (TEAOH) apresentaram os seguintes códigos de acordo com a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Códigos das amostras das ZSM-12 dessilicadas com o agente protetivo hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH)

Código	X NaOH (mL)	Y TEOH (mL)
Z120,25TEAOH	45	15
Z120,50TEAOH	30	30
Z120,75TEAOH	15	45
Z121,00TEAOH	0	60

Fonte: Autor (2018).

5.5 Caracterização dos Materiais

As amostras das zeólitas foram caracterizadas utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), Análises Termogravimétricas (TG); fisissorção de N₂ a 77 K, dessorção à temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A principal técnica utilizada para caracterização das amostras sintetizadas foi a difratometria de raios X (DRX) através do método do pó, permitindo a identificação do material (tipo de estrutura cristalina), sua pureza e a verificação de fases contaminantes por meio da comparação com os dados publicados na literatura e, por fim, o percentual de cristalinidade do material.

Em um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000, foram realizadas as análises de DRX, com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de $3-40^\circ$, com velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e com um passo de $0,02^\circ$.

A determinação da cristalinidade relativa das amostras foi realizada através da divisão entre a soma das áreas dos picos de difração de raios X característicos da amostra considerada pela soma das áreas dos picos da amostra padrão, conforme a Equação (5.2) (CHESTER; DEROUANE, 2009). Para efetuar esse cálculo, foram selecionados os picos característicos da ZSM-12 localizados no intervalo entre $2\theta = 20,4-21,5^\circ$ e $24,8-27,3^\circ$.

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\sum \text{Área dos picos característicos}_{(amostras)}}{\sum \text{Áreas dos picos característicos}_{(padrão)}} \times 100 \quad (5.2)$$

Para determinação da cristalinidade, o material sintetizado que apresentou maior área sob os picos selecionados foi considerado como padrão.

O percentual do rendimento foi calculado a partir das relações das massas do gel e sólido teórico e real, conforme a Equação (5.3).

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{(\text{Massa do Gel Teórico} \times \text{Massa do Sólido Real})}{(\text{Massa do Sólido Teórico} \times \text{Massa do Gel Real})} \times 100 \quad (5.3)$$

Para a determinação do diâmetro médio de cristalito (D_{hkl}) para o plano hkl [0 2 1], foi utilizada a Equação (5.4) de Scherrer (BURTON et al., 2009).

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta * \text{Cos}(\theta)} \quad (5.4)$$

Em que:

K = coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (considerando um formato esférico, K = 1);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (para o tubo de Cobre, $\lambda = 0,1542$ nm);

β = largura a meia altura do pico (FWHM);

θ = ângulo de Bragg (2θ aproximadamente 20,8 e 23,1 °).

5.5.2 Análises Térmicas

Para a verificação da estabilidade térmica da ZSM-12, as amostras foram submetidas a análises de TG/DTG, assim como também foi comprovada a influência da faixa de temperatura na qual se observa a saída de água e/ou do agente orgânico direcionador de estruturas.

O equipamento usado foi uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG 60H, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura entre a ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a atmosfera dinâmica de N_2 na vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em todas os experimentos, foram utilizados cadinhos de alumina de $70\text{ }\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de, aproximadamente, 10 mg.

5.5.3 Fisissorção de Nitrogênio

Em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, por meio da adsorção/dessorção de N_2 , as propriedades texturais dos materiais sintetizados, tais como: a área superficial; o volume; o tamanho; a distribuição e a geometria dos poros, foram determinadas. As amostras foram desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo ($2\mu\text{m}$ de mercúrio) a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

Antes da análise, a amostra foi aquecida, com uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 6 horas, com fluxo de ar sintético constante de $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse tratamento visa à remoção da umidade na superfície do sólido e do agente orgânico direcionador de estrutura.

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas na faixa de P/P_0 , variando de 0,01 a 1,0. A referida técnica também revela a medida da área superficial que está relacionada com a micro, a meso e a macroporosidade. A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot.

5.5.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Para a dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), 100 mg de amostra aproximadamente foi submetida a um pré-tratamento a 500 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL.min⁻¹. Em seguida, a amostra foi submetida à corrente de amônia, para adsorção química, com a redução da temperatura a 100 °C, por 40 minutos para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos.

No processo de adsorção, na sua etapa final, as moléculas de NH₃ fisissorvidas foram removidas por 1 hora a 100 °C, sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹. As decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana foram realizadas para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes.

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu VEGA3, com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) foi utilizado para avaliar a morfologia dos cristais da ZSM-12. O material foi metalizado em um Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 com platina (10 mA por 5 min) e ouro (10 mA por 6 min), utilizando um sistema de revestimento (Quorum Technologies LTD, shford, modelo Q150R), instalado no Laboratório de Química do IFAL - Campus Maceió.

Aproximadamente, 20 mg da amostra foram dispersas em acetona e tratadas no ultrassom por 30 minutos, para desaglomeração das partículas. Após esse período, algumas gotas do sobrenadante (não a primeira) foram colocadas sobre uma fita de carbono, aderida ao porta amostra de alumínio até a deposição do material.

Após a evaporação da acetona, as amostras foram submetidas a um tratamento de metalização com ouro e platina, para serem analisadas.

5.6 Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, modelo TCAT-3, onde ocorreu a reação de craqueamento. As amostras de ZSM-12 foram avaliadas utilizando-se a reação modelo de craqueamento do n-hexano (99 % A.C.S reagente, Sigma-Aldrich).

Os testes foram realizados com 100 mg das amostras de zeólitas, diluídas em aproximadamente 200 mg de lã de quartzo em um microreator tubular de leito fixo a 550 °C, pressão atmosférica e tempo espacial igual a 0,54 h. O fluxo de gás de arraste, o nitrogênio, na unidade catalítica foi de 30 mL·min⁻¹ e o reagente n-hexano foi vaporizado por esse gás, sendo alimentado por meio de uma válvula dosadora através de linhas de aço inox pré-aquecidas a 200 °C até o reator contendo o catalisador.

A análise dos produtos formados foi realizada com um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG-2014, equipado com uma coluna capilar Na₂SO₄/Al₂O₃ de 0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento.

As condições de análise cromatográfica estão descritas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Condições iniciais de operação do cromatógrafo

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

Fonte: Autor (2018).

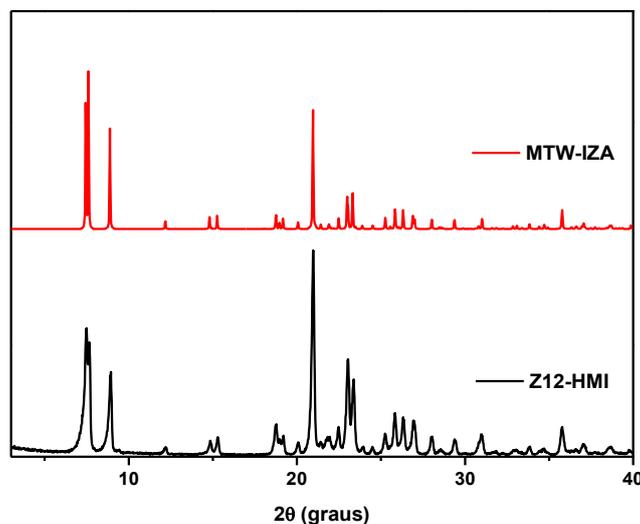
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados e discutidos neste capítulo os principais resultados das sínteses: A zeólita ZSM-12 precursora (Z12-HMI), a amostra ZSM-12 dessilicada (Z12D0,2) e as amostras das ZSM-12 dessilicadas na presença dos agentes protetivos em diferentes concentrações, através da difratometria de raios X, das análises térmicas, da análise textural a partir de dados de adsorção-dessorção de nitrogênio, da dessorção de amônia à temperatura programada e da microscopia eletrônica de varredura, além da atividade catalítica dos materiais através da reação de craqueamento do n-hexano.

6.1 Difratometria de Raios X

Na Figura 6.1, são mostrados os difratogramas de raios X da amostra precursora Z12-HMI com o padrão semi-simulado MTW-IZA. Através do difratograma de raios X da amostra precursora em comparação ao padrão obtido na base de dados da *International Zeolite Association* (IZA) e de acordo com o PDF (*Powder Diffraction File*) JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*) n° 47-00708, verifica-se a presença dos principais picos da estrutura MTW centrados em valores de graus 2θ iguais a $7,4^\circ$, $8,8^\circ$, $20,8^\circ$ e $23,1^\circ$ graus, isenta de fases concorrentes, evidenciando a efetividade da síntese da zeólita ZSM-12 com o hexametilenoimina (HMI) como agente estruturante.

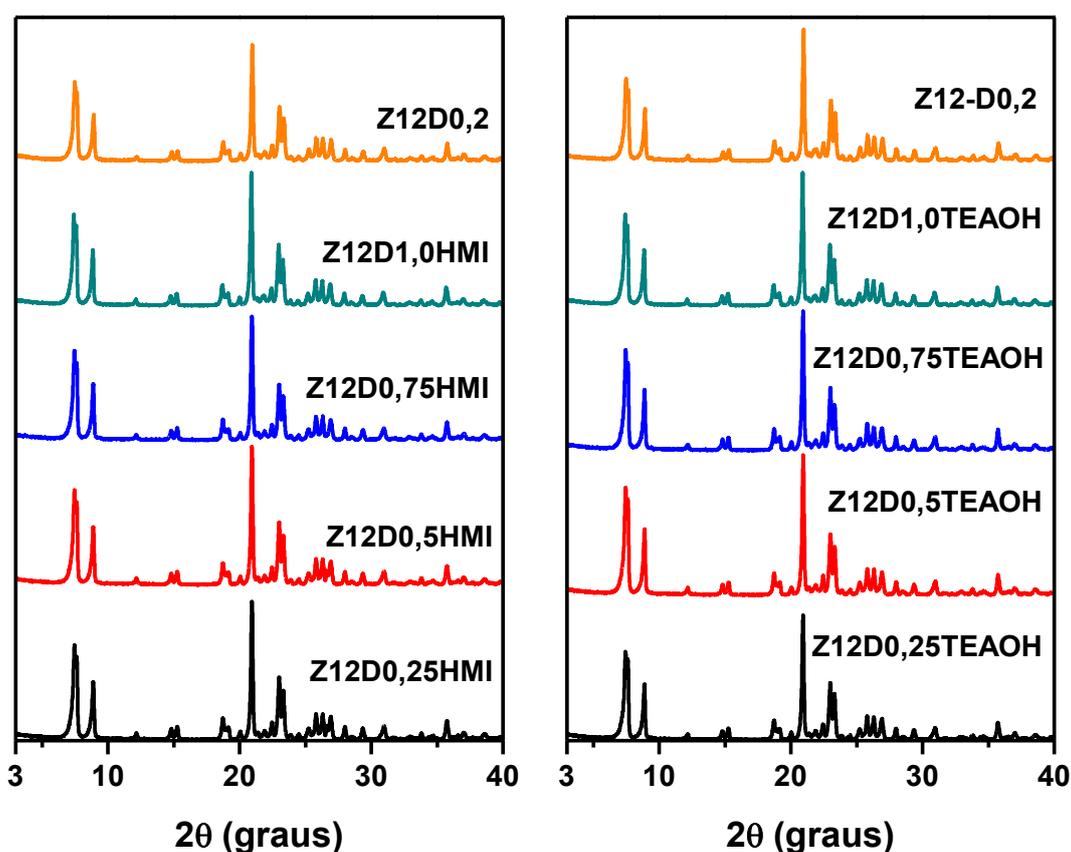
Figura 6.1 – Difratogramas de raios X da amostra precursora Z12-HMI e do seu padrão MTW-IZA



Fonte: Autor (2018).

A Figura 6.2 apresenta os difratogramas de raios X da amostra da zeólita ZSM-12 dessilicada pela técnica convencional (Z12D0,2) e das amostras de ZSM-12 dessilicadas na presença de agentes protetivos HMI e TEAOH (codificadas como Z12DXHMI e Z12DYTEAOH, respectivamente). Esses perfis de difração indicam que todas as amostras mantiveram os picos característicos da fase MTW típica da ZSM-12 (ERNST et al., 1987; GOPAL; YOO; SMIRNIOTIS, 2001), após o tratamento para remoção de sílica da rede (dessilicção), indicando uma excelente resistência da estrutura cristalina da ZSM-12 ao meio alcalino empregado nesse processo de modificação.

Figura 6.2 – Difratogramas de raios X das amostras dessilicadas



Fonte: Autor (2018).

Na Tabela 6.1 são discriminados os dados de rendimentos, cristalinidades e diâmetros médios de cristalitos. A zeólita precursora, Z12-HMI, apresentou-se como a mais cristalina (100 %), diâmetro médio de cristalito de 33 nm e com rendimento de sólido de 84 %, indicando que quase todos componentes inorgânicos formadores de óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O) foram incorporados na estrutura da zeólita. Verificou-se também que, após o tratamento de dessilicção, todos os materiais apresentaram alto grau

de cristalinidade (superiores a 88 %) e altos rendimentos (maiores que 80 %). Gil et al. (2010) observaram uma perda na cristalinidade da zeólita ZSM-12, dessilicada por um método de aquecimento convencional. Eles relataram uma tendência clara de diminuição de cristalinidade quando a concentração da solução alcalina era aumentada.

As amostras dessilicadas com os agentes protetivos obtiveram maiores rendimentos em comparação à dessilicação convencional, sugerindo então a atuação do hexametilenoimina (HMI) e do hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como inibidores na dissolução excessiva da sílica durante o tratamento pós-síntese, acarretando um menor decréscimo nas cristalinidades e diâmetros médios de cristalitos em comparação com a amostra dessilicada convencional.

Tabela 6.1 – Resultados de rendimentos e dados das amostras obtidos por difração de raios X (DRX)

Amostra		Produto	
Código	^a C(%)	Diâmetro de Cristalito (nm)	^b R(%)
Z12-HMI	100	33	84
Z12D0,2	88	29	80
Z12D0,25HMI	89	30	83
Z12D0,5HMI	90	30	88
Z12D0,75HMI	92	31	90
Z12D1,0HMI	93	32	93
Z12D0,25TEAOH	90	30	90
Z12D0,5TEAOH	94	31	91
Z12D0,75TEAOH	96	32	92
Z12D1,0TEAOH	97	33	94

Cristalinidade relativa; ^bRendimento do sólido.

Fonte: Autor (2018).

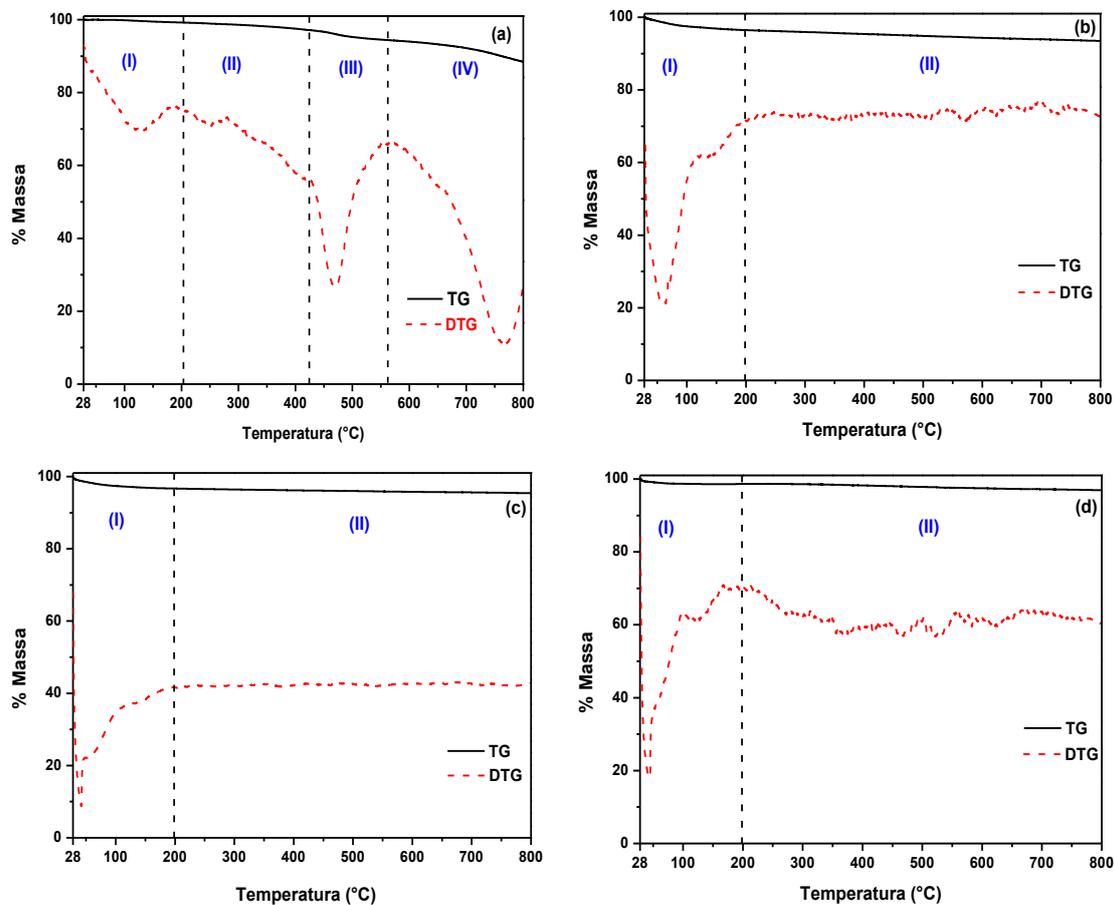
6.2 Análises Térmicas

A Figura 6.3 exibe o resultado das análises térmicas das amostras: A zeólita ZSM-12 precursora (Z12-HMI), a amostra ZSM-12 dessilicada (Z12D0,2) e as amostras das ZSM-12 dessilicadas na presença dos agentes protetivos (a hexametilenoimina (HMI) e o tetraetilamônio (TEAOH)), obtidas em atmosfera de ar sintético. As curvas de perda de massa (TG) e de derivada de perda de massa (DTG) da amostra Z12-HMI apresentam comportamento semelhante ao encontrado por Araújo (2005) e Gopal, Yoo e Smirniots (2001). Baseado em seus trabalhos, tem-se que as curvas TG das zeólitas ZSM-12 apresentam quatro etapas principais de perda de massa:

- (I) Dessorção de água intracristalina;
- (II) Saída do direcionador ligado fracamente à superfície;
- (III) Decomposição do direcionador fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura);
- (IV) Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico.

Para as demais amostras: (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,75HMI e (d) Z12D0,75TEAOH, as curvas de perda de massa (TG) e de derivada de perda de massa (DTG) apresentam apenas perda de massa na primeira região pela dessorção de água intracristalina.

Figura 6.3 – Curva de perda de massa (TG) e de derivada de perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,75HMI e (d) Z12D0,75TEAOH



Fonte: Autor (2018).

Os valores das perdas de massa e a faixa de temperatura associada aos eventos de decomposição das amostras estão indicados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Quantificação das etapas de perdas de massa das amostras de ZSM-12

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (mg)	Porcentagem de perda de massa (%)	Total de perda de massa (%)
Z12-HMI	30-200	0,096	1,6	10
	200-450	0,121	2,0	
	450-560	0,104	1,7	
	560-800	0,289	4,7	
Z12D0,2	30-200	0,148	3,5	6,5
	200-800	0,128	3,0	
Z12D0,75HMI	30-200	0,156	2,7	4,0
	200-800	0,075	1,3	
Z12D0,75TEAOH	30-200	0,043	1,3	3,0
	200-800	0,060	1,7	

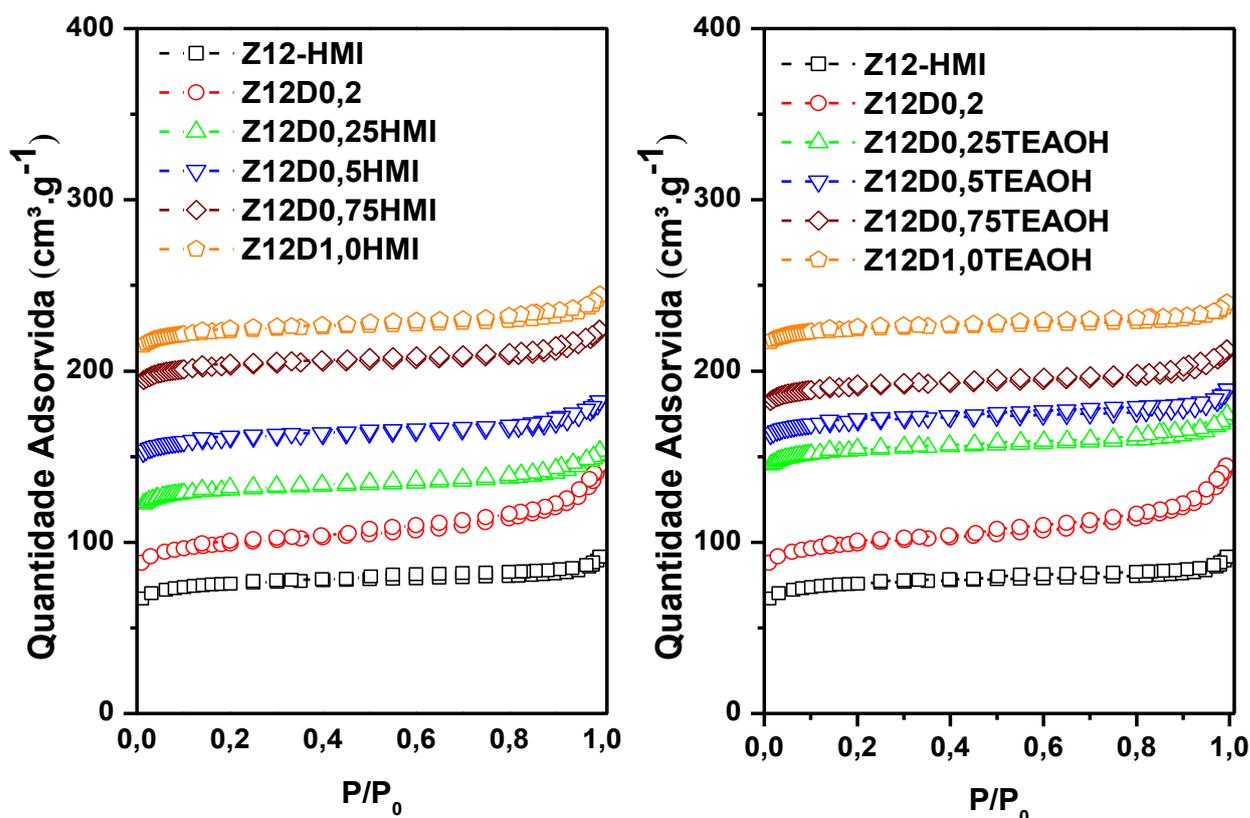
Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados da Tabela 6.2, torna-se evidente que a maior parte do agente orgânico direcionador de estruturas é removida em temperaturas superiores a 400 °C nas zeólitas ZSM-12 sintetizadas. A pequena perda de massa que ocorre acima dessa temperatura indica que a calcinação não deve ser realizada apenas em atmosfera inerte, pois a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos, os quais devem ser removidos em atmosfera oxidante, como o ar sintético.

6.3 Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de zeólitas ZSM-12 são mostradas na Figura 6.4. Todas as amostras apresentaram perfis de isoterma do Tipo I, características de materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas próximas a zero, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Figura 6.4 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C



Fonte: Autor (2018).

Na Tabela 6.3, estão resumidas as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas, como a área pelo método BET (S_{BET}), área externa (S_{EX}), área microporosa (S_{Micro}), volume de microporos (V_{Micro}), volume de mesoporos (V_{Meso}) e volume total de poros (V_{Total}). A amostra precursora (Z12-HMI) apresentou valores de áreas e volumes de poros típicos da ZSM-12.

A amostra precursora da ZSM-12 tratada somente com NaOH (Z12D0,2), através da dessilicação convencional, apresentou um incremento de área externa ($\sim 20\%$) e volume mesoporoso ($\sim 150\%$), indicando a extração seletiva do átomo de silício localizados na estrutura da zeólita, com a manutenção do volume de microporos, e corroborando com os resultados obtidos por DRX, os quais demonstraram a mínima variação na cristalinidade do material. Já as amostras das zeólitas ZSM-12 dessilicadas empregando a hexametilenimina (HMI) e o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agentes protetivos, demonstraram a tendência de que quanto maior o percentual do

agente protetivo no meio, maior a inibição da geração de mesoporosidade. As amostras tratadas na presença de agente protetivos não demonstraram um ganho efetivo de área externa em comparação a dessilicada convencional (Z12-HMI), havendo um pequeno aumento do volume total de poros em relação à amostra precursora, o que pode significar uma mínima remoção do silício do meio.

Esses resultados indicam que, na presença de moléculas protetivas, poderá ser necessária a adoção de condições mais rigorosas durante o tratamento de dessilicação. Isto pode ser alcançado por: i) aumento da concentração da solução alcalina; ii) aumento da temperatura de tratamento; iii) aumento do tempo de dessilicação; iv) aumento da razão volume de solução alcalina e a massa de zeólita a ser tratada; ou v) combinações de métodos indicados nos itens de i a iv.

Tabela 6.3 – Propriedades texturais das amostras das zeólitas obtidas a partir da adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C

Amostra	S (m ² ·g ⁻¹)			V (cm ³ ·g ⁻¹)		
	S _{BET}	S _{Ex}	S _{Micro}	V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Total}
Z12-HMI	289	44	245	0,10	0,03	0,13
Z12D0,2	281	64	217	0,09	0,08	0,17
Z12D0,25HMI	270	42	228	0,09	0,05	0,14
Z12D0,5HMI	269	43	227	0,09	0,05	0,14
Z12D0,75HMI	271	41	229	0,09	0,04	0,13
Z12D1,0HMI	279	42	237	0,09	0,05	0,14
Z12D0,25TEAOH	281	44	236	0,09	0,05	0,14
Z12D0,5TEAOH	271	40	230	0,09	0,04	0,13
Z12D0,75TEAOH	266	39	227	0,09	0,03	0,12
Z12D1,0TEAOH	247	36	211	0,08	0,03	0,12

Fonte: Autor (2018).

Os valores das áreas superficiais obtidas para as amostras sintetizadas no presente trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura por Araújo (2005) e Alencar (2017), indicando que o método de síntese da ZSM-12 adotado possibilitou a formação

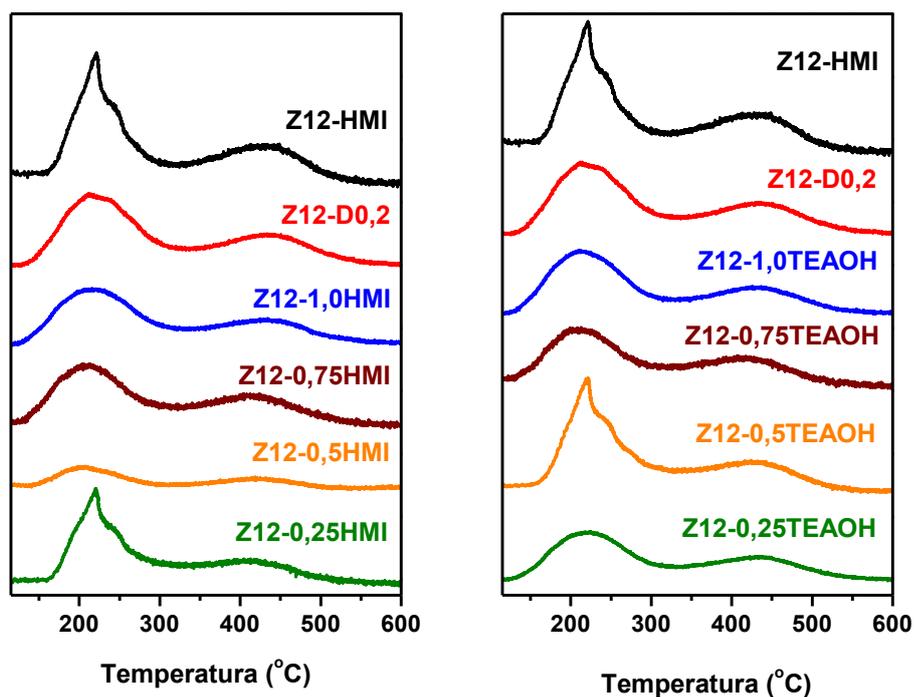
desse material com características texturais similares àqueles de amostras sintetizadas com metiltriethylamônio como agente direcionador de estrutura.

6.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A quantificação de sítios ácidos para a zeólita ZSM-12 precursora e para as amostras modificadas foi determinada por dessorção de amônia à temperatura programada. A densidade de sítios fracos e fortes foi determinada através da deconvolução das curvas de dessorção de NH₃, utilizando uma função Gaussiana múltipla e assumindo a posição do máximo do pico como a estimativa inicial para o centro do pico (FIGUEIREDO et al., 2007). A acidez foi obtida nas unidades de micromoles de NH₃ por grama de catalisador, definindo-se os sítios ácidos como fracos e fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 120 a 350°C e 350 a 600 °C, respectivamente (VISHWANTHAN et al., 2004).

A Figura 6.5 mostra as curvas de TPD-NH₃. Todos os materiais apresentaram dois picos de dessorção, característicos de materiais zeolíticos. O primeiro ocorreu na faixa de temperatura de 100 a 350 °C, associado à dessorção de NH₃ provenientes de sítios ácidos de Brønsted fracos e/ou sítios de Lewis moderados, o segundo ocorreu na faixa entre 350 e 600 °C, referente à dessorção de NH₃ numa faixa de temperatura associada a sítios ácidos com forte acidez (JUN et al. 2016). Ambos os sítios ácidos fracos e fortes foram avaliados através da integração da área sob o pico, sendo esse valor utilizado para estimar a concentração de sítios ácidos.

Foi observado que a zeólita ZSM-12 precursora (Z12-HMI) possui sítios ácidos fracos e fortes em maiores concentrações do que as amostras modificadas, o que sugere a destruição e/ou bloqueio de parte dos sítios ácidos, durante o tratamento de dessilicação. Aparentemente há uma remoção/dissolução tanto de partes da rede contendo o Si, quanto de regiões contendo o alumínio no decorrer do tratamento de dessilicação. Este comportamento também foi observado por Muraza et al., 2016.

Figura 6.5 – Curvas de TPD-NH₃

Fonte: Autor (2018).

A Tabela 6.4 apresenta os dados obtidos através dos perfis de TPD-NH₃ e, ao avaliar os resultados encontrados, evidencia-se que os materiais submetidos ao tratamento alcalino na presença de agentes de proteção apresentam uma acidez total inferior à amostra tratada sem adição desses componentes. Porém, essa redução na acidez não apresenta uma relação clara com as quantidades de agentes adicionados ao meio, tanto no caso de HMI, como no caso com TEAOH. Essa pouca diferenciação do tipo e da concentração do agente de proteção pode ser o resultado do baixo grau de dissolução da estrutura da zeólita alcançados nos experimentos de dessilicação.

Tabela 6.4 – Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH₃

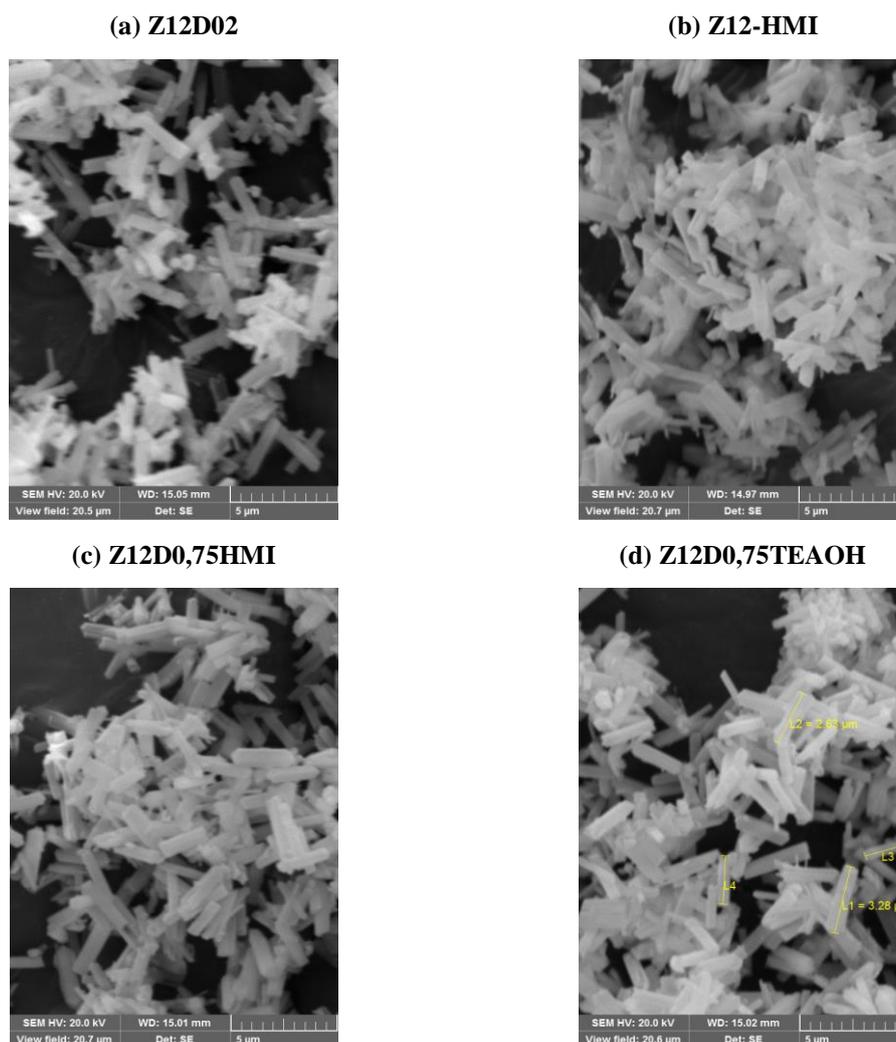
Amostra	Sítios ácidos fracos μmoles de NH₃.g⁻¹	Sítios ácidos fortes μmoles de NH₃.g⁻¹	Total de sítios ácidos μmoles de NH₃.g⁻¹
Z12-HMI	266	130	396
Z12D0,2	278	86	364
Z12D0,25HMI	184	48	232
Z12D0,5HMI	197	71	268
Z12D0,75HMI	227	99	326
Z12D1,0HMI	224	62	286
Z12D0,25TEAOH	184	63	248
Z12D0,5TEAOH	271	77	348
Z12D0,75TEAOH	195	53	248
Z12D1,0TEAOH	250	78	328

Fonte: Autor (2018).

6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Não foi observada nenhuma alteração na forma dos cristais significativa entre as amostras precursora, dessilicada simples e dessilicadas com os agentes protetores (HMI e TEAOH). Este fato, talvez possa ser explicado pelo baixo grau de dissolução da estrutura zeolítica, em decorrência da concentração da solução alcalina utilizada na dessilicção das amostras. As micrografias de varredura das zeólitas ampliadas 10.000 vezes são mostradas na Figura 6.6. Essas micrografias com baixa resolução indicam que os materiais são formados pelo aglomerado de cristais na forma de bastonetes, com tamanho médio entre 1 e 2 μm, com ausência de material amorfo.

Figura 6.6 – Micrografias com ampliação 10 kx das amostras das zeólitas ZSM-12:



Fonte: Autor (2018).

6.6 Atividade Catalítica

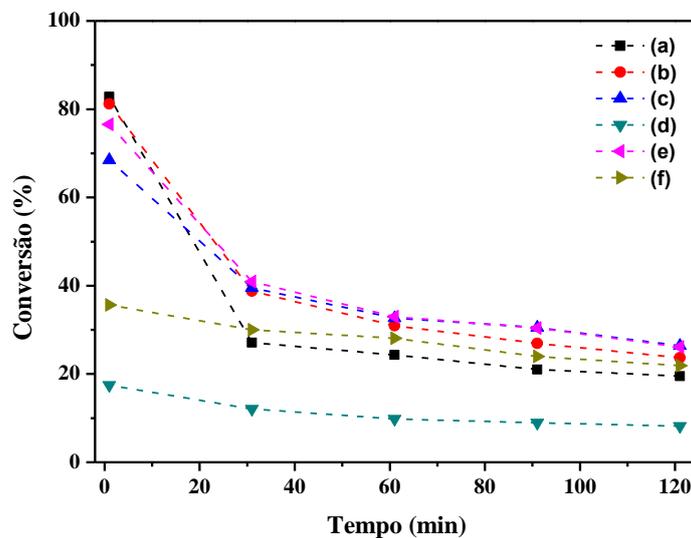
Nas refinarias de petróleo em todo o mundo, o craqueamento catalítico é uma importante reação em escala industrial, baseada na transformação de moléculas de grande peso molecular em moléculas menores de alto valor agregado.

O craqueamento do n-hexano foi a reação modelo escolhida para a determinação da conversão e taxa de desativação das amostras das zeólitas ZSM-12.

Todos os experimentos de avaliação catalítica foram realizados sob condições operacionais fixas, com temperatura de reação de 550 °C, pressão atmosférica e tempo

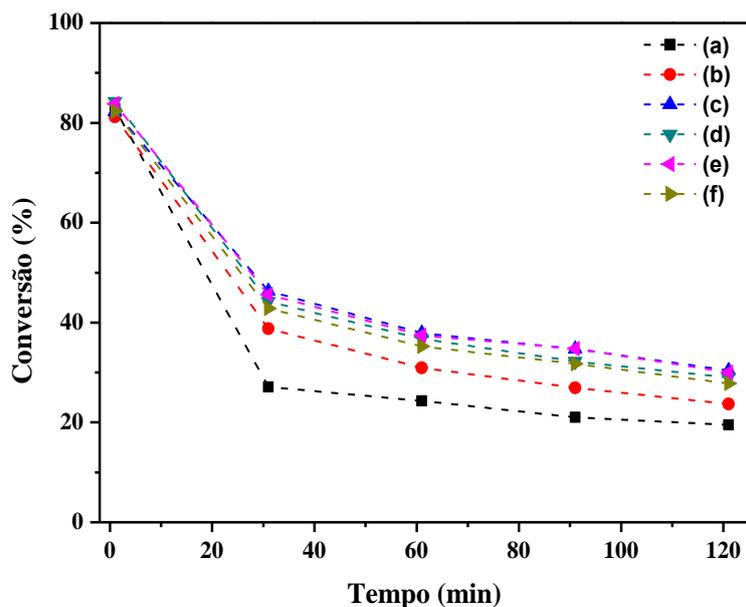
espacial igual a 0,54 h. As Figuras 6.7 e 6.8 apresentam perfis de conversão do n-hexano em função do tempo de reação nas amostras.

Figura 6.7 – Conversão do n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C nas amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,25HMI; (d) Z12D0,5HMI; (e) Z12D0,75HMI e (f) Z12D1,0HMI



Fonte: Autor (2018).

Figura 6.8 - Conversão do n-hexano em função do tempo de reação a 550 °C nas amostras: (a) Z12-HMI; (b) Z12D0,2; (c) Z12D0,25TEAOH; (d) Z12D0,5TEAOH; (e) Z12D0,75TEAOH e (f) Z12D1,0TEAOH



Fonte: Autor (2018).

As amostras dessilicadas apresentam maior atividade (maior conversão) em relação à não tratada, mesmo estas apresentando uma concentração de sítios ácidos inferiores. Porém, as curvas de TPD-NH₃ indicam que a força dos sítios ácidos (temperatura de dessorção de NH₃) são similares no material original e nas amostras com tratamento em meio alcalino. Possivelmente, a diferença marcante na atividade pode ser explicada pelo efeito combinado da geração de poros secundários (mesoporos) e supressão de parte dos sítios ácidos da superfície da zeólitas.

A amostra dessilicada sem a presença de agentes de proteção alcançou o maior aumento na geração de mesoporos, mantendo um nível de acidez similar ao das amostras tratadas com adição de HMI e TEAOH, no entanto, esta exibiu uma atividade catalítica inferior.

Aparentemente, o agente protetor atua interagindo com os sítios ácidos mais internos, o que impede a dissolução dessas regiões e gera uma mesoporosidade na região mais externa da partícula; tal característica, durante a reação, permite uma melhoria na difusão dos reagentes até os sítios ácidos mais internos, elevando a atividade do catalisador.

No caso do sistema dessilicado sem adição de agentes protetores, a dissolução da rede parece ser melhor distribuída ao longo das partículas, gerando mesoporosidade interna e externa, bem como a remoção de alumínio em ambas as regiões, dessa forma, mesmo o material exibindo uma maior porosidade, a taxa de reação não é tão elevada, pois os sítios ácidos estão distribuídos ao longo de toda a partícula e a difusão dos reagentes é um pouco mais lenta do que no caso das amostras dessilicadas sem agentes protetores, resultando numa atividade levemente menor.

Todavia, serão necessários estudos adicionais para confirmar essa hipótese, principalmente com utilização de microscopia eletrônica de transmissão e medidas de difusão de diversas moléculas de tamanhos diferentes para avaliar a mesoporosidade desses materiais.

As Tabelas 6.5 e 6.6 apresentam a relação dos produtos gerados no craqueamento catalítico do n-hexano a 31 min de reação.

Tabela 6.5 – Produtos gerados no craqueamento catalítico do n-hexano a 31 min de reação sobre as amostras das zeólitas ZSM-12

Compostos	Z12HMI	Z12D0,2	Z12D0,25HMI	Z12D0,75HMI	Z12D1,0HMI
Metano	2	2	2	2	2
Etano	8	8	7	7	8
Eteno	8	8	8	8	8
Propano	16	17	18	18	17
Propeno	41	41	41	40	41
Isobutano	4	4	4	2	1
Trans2buteno	4	3	3	3	3
1buteno	3	3	3	3	3
Isobuteno	6	5	5	5	5
Cis2buteno	3	3	2	2	3

Fonte: Autor (2018).

Tabela 6.6– Produtos gerados no craqueamento catalítico do n-hexano a 31 min de reação sobre as amostras das zeólitas ZSM-12

Compostos	Z12 HMI	Z12D0,2	Z12D0,25 TEAOH	Z12D0,5 TEAOH	Z12D0,75 TEAOH	Z12D1,0 TEAOH
Metano	2	2	2	2	2	2
Etano	8	8	7	7	7	7
Eteno	8	8	9	8	8	8
Propano	16	17	18	19	18	18
Propeno	41	41	40	41	40	40
Isobutano	4	4	2	2	2	2
Trans2buteno	4	3	3	3	3	3
1buteno	3	3	3	3	3	3
Isobuteno	6	5	5	5	5	5
Cis2buteno	3	3	2	3	3	2

Fonte: Autor (2018).

A Tabela 6.7 relaciona os teores de coque presente nos catalisadores.

Tabela 6.7 – Teor de coque presente nos catalisadores

Amostra	Teor de Coque (%)
Z12-HMI	2,0
Z12D0,2	2,3
Z12D0,25HMI	2,0
Z12D0,5HMI	1,8
Z12D0,75HMI	1,8
Z12D1,0HMI	2,6
Z12D0,25TEAOH	3,4
Z12D0,5TEAOH	3,0
Z12D0,75TEAOH	3,0
Z12D1,0TEAOH	2,5

Fonte: Autor (2018).

A amostra original e as dessilicadas, com e sem a adição de HMI, apresentaram um teor de coque similar de aproximadamente 2 % em massa, exibindo tais materiais a menor atividade catalítica.

Dessa forma, a deposição de coque e a atividade catalítica corroboram com a hipótese de que a adição de HMI na faixa de concentração avaliada causa pouco efeito sobre o processo de dessilicação. Por outro lado, as amostras tratadas na presença de TEAOH apresentaram um teor de coque maior (entre 2,5 e 3,4 %) e também uma maior atividade catalítica, indicando que o TEAOH é um agente protetor mais eficiente do que o HMI.

Essa habilidade de proteger a estrutura da dessilicação mais desordenada pode estar relacionada a maior basicidade do TEAOH quando comparado ao HMI. Isto permite a formação de complexos superficiais mais estáveis com a rede cristalina da zeólita,

impedindo, possivelmente, a dissolução de regiões mais internas dos cristais, o que gera materiais mais ativos e menos suscetíveis à rápida desativação por coque.

7 CONCLUSÕES

A caracterização das amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas com a hexametilenoimina (HMI) como direcionador indicam que esses materiais apresentam propriedades típicas (área superficial, volume de microporos, etc.) de zeólitas com estrutura similar obtidas com direcionadores convencionais, tais como: MTEA e TEA;

A dessilicação da zeólita ZSM-12 na presença dos agentes protetores (HMI e TEAOH) exige condições mais severas para a formação de mesoporos do que nos casos sem adição dessas moléculas protetoras;

As amostras modificadas com o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) apresentaram um desempenho catalítico superior (alcançaram maiores conversões em condições similares) aos das amostras tratadas sem adição de agentes protetivos e na presença da hexametilenoimina (HMI);

O hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) apresentou um papel mais promissor como agente protetivo do que a hexametilenoimina (HMI), provavelmente isto está relacionado a maior basicidade do TEAOH em comparação com o HMI, o que acarreta em uma maior interação desse composto com a rede cristalina da zeólita, aumentando a estabilidade de regiões no interior dos cristais quando exposta ao meio alcalino utilizado no processo de dessilicação.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento desse trabalho possibilitou a identificação de uma melhor compreensão de diversos aspectos relacionados a dessilicação de zeólitas com adição de agentes protetores, com destaque para:

- i) Avaliar a relação entre o teor de alumínio na estrutura da zeólita (razão sílica-alumina) e o seu comportamento no processo de dessilicação na presença de agentes protetores;
- ii) Identificar a relação da basicidade do agente de proteção e as propriedades catalíticas das zeólitas obtidas após a dessilicação;
- iii) Estudar a dessilicação da zeólita ZSM-12 na presença de agentes de proteção em condições mais severas, tais como: empregando soluções alcalinas mais concentradas, maiores temperaturas e/ou tempo de tratamento, entre outras;
- iv) Avaliar a dessilicação através de processos cíclicos, com o tratamento das amostras de zeólitas em mais de uma etapa;
- v) Estudar a relação entre o tamanho das partículas das zeólitas (na forma de pó ou de extrudados) e o seu comportamento no processo de dessilicação com adição de agentes protetores;

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, v. 11, p. 159-165, 2005.
- BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**, 6ª Ed., Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Eds) Introduction to zeolite science and practice. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, v. 58, p. 77-92, 1991.
- BIGOT, B.; PEUCH, V. H. Sieving Properties of Zeolites for C-6-C-8 Hydrocarbons-The Effects of a Trimethyltin Complex Grafted on The Pore Edge. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8696-8703, 1998.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.
- BROACH, R. W.; JAN, D. -Y.; LESCH, D. A.; KULPRATHIPANJA, S.; ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P. in: Zeolites, from: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-CVH, Weinheim, Germany. p. 1-35, 2012.
- BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75-90, 2009.
- BYRAPPA K.; YOSHIMURA, M.; **HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**, p. 866, 2001.
- CARVALHO, A. P.; NUNES, N.; MARTINS, A. Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications in **Comprehensive Guide for Mesoporous Materials**, v. 3, p. 147-211, Properties and Development, edited by ALIOFKHAZRAEI, M., Nova Science Publishers, 2015.
- CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite Characterization and Catalysis**, 1ª Ed., v. 5, New York: Springer, 2009.

CHOKKALINGAM, A.; KAWAGOE, H.; WATANABE, S.; MORIYAMA, Y.; KOMURA, K.; KUBOTA, Y.; H. KIM, J.; SEO, G.; VINU, A.; SUGI, Y. Isopropylation of biphenyl over ZSM-12 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 23-30, 2013.

CRØNSTED , A. F. Akad. Handl. Stockholm, 18, p. 120, 1756.

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

DAI, F. Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H.; SAITO, Y. New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th IZC, Tokyo, Japan, 1986. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 28, MURAKAMI, Y.; IJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 223, 1986.

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

DIMITROV, L.; MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K.; MAVRODINOVA, V. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.143, p. 291-301, 2011.

ERNST, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)₂O-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O. **Zeolites**, v. 7, p. 458-462, 1987.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2^a Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM H. V.; FALNIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 1^a Ed. Amsterdam: Elsevier, p. 11-35, 2001.

FLANIGEN, E. M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. Introduction. In KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Wiley-vch, 2010.

FYFE, C.A., GIES, H., KOKOTAILO, G.T., MARLER, B. AND COX, D.E. Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS

NMR spectroscopy and synchrotron x-ray powder diffraction. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 94, p. 3718-3721, 1990.

GIL, B.; MOKRZYCKI, Ł.; SULIKOWSKI, B; OLEJNICZAK, Z.; WALAS, S. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 152, p. 24-32, 2010.

GILSON, J. P. Organic and Inorganic Agents in the Synthesis of Molecular Sieves. **Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity**. E. G. DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RIBEIRO, F. R. Ribeiro (Eds.), NATO ASI Series, New York: Plenum Press, v. 352, p. 19-48, 1992.

GIORDANO, G., ZSM-12, In: ROBSON, H. (editor) & LILLERUD, K. P. (XRD Patterns). **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2^a Ed., p. 220, 2001.

GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 49, p. 149-156, 2001.

GOPAL, S.; ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Comparison of Hydroisomerization and Hydrocracking Reactions of Normal and Branched Octanes over USY and ZSM-12 Catalysts. **Industrial Engineering Journal of Chemical Research**, v. 43 p. 2950-2956, 2003a.

GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P.G. Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 nalkanesturation of benzene. **Applied Catalysis**, v. 247, p. 113-123, 2003b.

GRIGOR'EVA, N. G.; TALIPOVA, R. R.; KORZHOVA, L.P.; BUBENNOV, L.P.; B.I. KUTEPOV, B.I.; DZHEMILEV, U.M. Styrene oligomerization catalyzed by zeolites of different structural types. **Petroleum Chemistry - Springer**, v. 50, p. 129-134, 2010.

GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PEREZ-RAMIREZ, J. Optimal aluminium-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 13062-13065, 2004.

GROEN, J. C. **Mesoporous zeolites obtained by desilication**. 240 p. (Tese em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Delft, Delft/Holanda, 2007.

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

GUTH, J. L.; CAULLET, A.; PATARIN, J. DELPRATO, F. in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality*. BARTHOMEUF, D.; DEROUANCE, E. G.; ODERICH, W. H. (Eds), NATO ASI Series, v. 221, New York: Plenum Press, p. 69, 1990.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2^a Ed. Wiley-VCH, p. 239. 2006.

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

JONG, K. P.; ZECEVIC, J.; FRIEDRICH, H.; JONGH, P. E.; BULUT, M.; VAN DONK, S.; KENMOGNE, R.; FINIELS, A.; HULEA, V.; FAJULA, F. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 10074-10078, 2010.

JOSHI, P. N.; NIPHADKAR, P. S.; DESAI, P. A.; PATIL, R.; BOKADE, V. V. Toluene alkylation to selective formation of p-xylene over co-crystalline ZSM-12/ZSM-5 catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 16, 37-41, 2007.

KATOVIC, A.; CHICHE, B.H. ; DI RENZO, F. ; GIORDANO, G.; FAJULA, F. Influence of the aluminium content on the acidity and catalytic activity of MTW-type zeolites, in: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 130, p. 857-862, 2000.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

LI, C.; LI, L.; WU, W.; WANG, D.; TOKTAREV, A.V.; KIKHTYANIN, O.V.; ECHEVSKII, G.V.; Highlyselective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite. **Procedia Engineering**, 18, p. 200-205, 2011.

- LI, J.; LOU, L. L.; XU, C.; LIU, S. Synthesis, characterization of Al-rich ZSM-12 zeolite and their catalytic performance in liquid-phase tert-butylation of phenol. **Catalysis Communications**, 50, p. 97-100, 2014.
- LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. **ChemCatChem**, v. 6, p. 46-66, 2014.
- LOK, B. M.; CANNAN, T. R.; MESSINA, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. **Zeolites**, v. 3, p. 282-291, 1983
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para uso em Catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.
- LUZ, A. B. Zeólitas: **Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETM/CNPq, v. 68, 35 p., 1995.
- McBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapours by solids**. 1^a Ed, London: G. Routledge & Sons, 577 p., 1932.
- MOUTINHO, J. Materiais zeolíticos com porosidade hierárquica, Projeto Tecnológico, FCUL, Lisboa, 2016.
- MUMPTON, F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. USA 96: 3463-3471, 1999.
- MURAZA, O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 781-789, 2015.
- MURAZA, O.; SANHOOB, M. A.; SIDDIQUI, M. A. B. Fabrication of desilicated MTW zeolite and its application in catalytic cracking of n-heptano. **Advanced Powder Technology**. v. 27, p. 372-378, 2016.
- NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. DecaGen Ltd Hungary, 192 p., 1998.

NISHI, K.; THOMPSON, R. W. in: SCHIITH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. (Eds.), **Handbook of Porous Solids**, Wiley-VCH, Weinheim, v. 2, p. 736, 2002.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S. Y.; TATENO, J.; NARA, Y.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite Through Treatment in Alkaline Solution. **Chemistry Letters**, v. 29, p. 882-883, 2000.

PAIXÃO, V.; CARVALHO, A. P.; ROCHA, J.; FERNANDES, A.; MARTINS, A. Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 131, p. 350-357, 2010.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S. M.; CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

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

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

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

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. United States Patent 3,832,449, EUA, 1974.

RUBIN; M. K. **Synthesis of Crystalline ZSM-12 Type Structure**. United States Patent 5,021,141, EUA, 1991.

SCHUTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. **Handbook of Porous Solids**. WILEY-VCH, v.1, p. 24, 2002.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese**

em Hidrocarbonetos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 203 p., 2004.

SMIRNIOTIS, P. G.; ZHANG, W.; GOPAL, S. Comparison of hydroisomerization and hydrocracking reactions of normal and branched octanes over USY and ZSM-12 catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry**. Cincinnati, v. 43, 2950-2956, 2004.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**. 1ª Ed., New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid±base catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 181, p. 399-434, 1999.

VERBOEKEND, D.; VILÉ, G.; RAMIREZ, J. P. Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 916-928, 2012.

VERMEIREN, W.; GILSON, J. P. Impact of Zeolites of Petrochemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 131-1161, 2009.

WAN, W.; FU, T.; QI, R.; SHAO, J.; LI, Z. Co-effect of Na⁺ and TPA⁺ in alkali treatment on fabrication of mesoporous ZSM-5 catalyst for methanol to hydrocarbons reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 2-29, 2019.

WANG, L.; WANG, A.; LI, X.; ZHOU, F.; HU, Y. Highly acidic mesoporous aluminosilicates prepared from preformed HY zeolite in Na₂SiO₃ alkaline buffer system. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 2232-2239, 2010.

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

WU, W.; WU, W.; KIKHTYANIN, O.V.; LI, L.; TOKTAREV, A.V.; AYUPOV, A.B.; KHABIBULIN, J.F.; ECHEVSKY, G.V.; HUANG, J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga. **Applied Catalysis A**, v. 375, p. 279-288, 2010.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. In: **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, p. 117-118, 2007.

YOO, K.; SMIRNIOTIS, P.G. The deactivation pathway of one-dimensional zeolites, LTL and ZSM-12, for alkylation of isobutane with 2-butene. **Applied Catalysis A**, v. 246, p. 243-251, 2003b.

ZHANG, K.; OOSTRAAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3-15, 2016.

ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. On the exceptional time-on-stream stability of HZSM-12 zeolite: relation between zeolite pore structure and activity. **Catalysis Letters**, v. 60, p. 223-228, 1999.