



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL



LAÍS RENISE ÁVILA SARMENTO

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-23 OBTIDA ATRAVÉS DE
DIFERENTES ROTAS COM APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO
TERMOCATALÍTICA DO UHMWPE**

MACEIÓ

2020

LAÍS RENISE ÁVILA SARMENTO

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-23 OBTIDA ATRAVÉS DE
DIFERENTES ROTAS COM APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO
TERMOCATALÍTICA DO UHMWPE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar
Sousa da Silva

Coorientador: Dr. Lenivaldo Valério de Sousa
Júnior

MACEIÓ

2020

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

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

S246s Sarmiento, Laís Renise Ávila.
Síntese e modificação da zeólita ZSM-23 obtida através de diferentes rotas com aplicação na degradação termocatalítica do UHMWPE / Laís Renise Ávila Sarmiento. – Maceió, 2020.
57 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

Co-orientador: Lenivaldo Valério de Sousa Júnior.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) –Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 46-57.

1. ZSM-23 (Zeolitas). 2. Agente direcionador de estrutura. 3. Tratamento pós-síntese (Zeolitas). I. Título.

CDU: 661.183.6

FOLHA DE APROVAÇÃO

LAÍS RENISE ÁVILA SARMENTO

SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-23 OBTIDA ATRAVÉS DE DIFERENTES ROTAS COM APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DO UHMWPE

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Antonio Osimar S. Silva

Profº Drº Antonio Osimar Sousa da Silva, UFAL (Orientador)

Lenivaldo V. de S. Júnior

Drº Lenivaldo Valério de Sousa Júnior, UFAL (Coorientador)

Banca examinadora:

Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Profª Drª Simoni Margareti Plentz Meneghetti, IQB - UFAL

Bruno José Barros da Silva

Mestre Bruno José Barros da Silva, CTEC - UFAL

“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”
(WALTERS, GRAHAM; **Procurando Nemo**, 2003)

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pois foi quem me capacitou para que eu chegasse até aqui.

A minha querida avó Margarida, por todo carinho e amor. Aos meus pais, Celeste e Sérgio, que sempre apoiaram minhas escolhas, vibrando e chorando com cada conquista. A minha irmã Thays, que me mostrou o caminho para a Química e nunca largou minha mão. A toda minha família, irmãs, primos, tios e cunhado (Thiago), cada um tem sua contribuição especial nessa jornada.

Ao meu lindo namorado, Thiago Rodrigo, por toda paciência, por ser minha calma, tirando de mim as melhores risadas, e por sempre dizer com tanta firmeza e propriedade “Vai dar tudo certo”, até porque não temos outra opção, não é mesmo?!

Ao meu orientador, prof^o. Dr. Antonio Osimar, que desde o início da graduação tem confiado e me motivado, passando tanto conhecimento todo esse tempo.

Ao meu coorientador, Dr. Lenivaldo Valério, pela parceria no laboratório, por cada puxão de orelha e, principalmente, por cada folga não dada. Não esquecerei.

Aos meus amigos de graduação, meu grupinho maravilhoso QUIgostoxs: Maysa, Anna Paula, Lavínia, Mariana e, principalmente, Pedro, quem mais fez e mais passou raiva comigo, mas é minha fonte de confiança, quem me faz rir até nas piores situações. Obrigada por terem feito esses anos mais fáceis, trazendo toda leveza e alegria possível. Vocês são o melhor grupo que eu poderia pedir a Deus.

As minhas amigas, Érika e Eline, que sempre torceram tanto por mim, e agora esperam que eu fique rica e pague os lanches. Desculpa por essa última parte. Está difícil. Mas amo vocês.

Aos amigos que conquistei no laboratório, Thay, Diogo, Ju, Amanda e todo LSCat. Principalmente ao Bruno, meu melhor parceiro de laboratório... obrigada por tudo!

Ao meu querido prof^o Ângladis, que não me deixou desistir em nenhum momento.

A prof^a. Dr^a. Maritza Montoya, quem primeiro abriu as portas do LSCat para mim.

Ao Instituto de Química e Biotecnologia, e todo corpo docente.

A UFAL, pela oportunidade de estudo.

A Petrobrás, pela bolsa concedida.

RESUMO

A síntese da zeólita ZSM-23 foi estudada a partir de duas rotas: utilizando isopropilamina (IPA) como agente direcionador de estrutura (ADE) e outra apenas com cristais sementes (CS). As amostras sintetizadas foram submetidas a tratamentos pós-síntese (dessilicação e tratamento ácido) com intuito de modificar suas propriedades texturais. Estas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio (métodos BET e BJH) e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃). Os catalisadores obtidos foram avaliados na termodegradação catalítica do polímero de ultra alto peso molecular (UHMWPE), onde os valores de energia de ativação do processo de decomposição do polímero foram obtidos pelo método isoconversional *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO). Ambas as rotas de síntese levaram à estrutura da ZSM-23, porém o material com cristais sementes apresentou intercrescimento da fase ZSM-5. As curvas das análises térmicas da amostra sintetizada com IPA demonstraram quatro regiões de perda de massa, indicando a presença do orgânico na estrutura, enquanto que o material obtido com cristais sementes apresentou dois eventos de perda de massa. As medidas de dessorção de amônia a temperatura programada revelou que, após os tratamentos pós-síntese, houve uma redução da densidade dos sítios ácidos fracos e aumento da densidade de sítios ácidos fortes e totais para o material modificado da amostra com IPA, indicando o efeito da extração seletiva de silício estrutural. Em contrapartida, o material modificado obtido a partir da amostra com sementes apresentou uma redução na densidade de todos os sítios ácidos, indicando uma possível desaluminização parcial da estrutura. A adsorção-dessorção de nitrogênio demonstrou que os tratamentos pós-síntese promoveram a formação de um sistema bimodal de poros gerando estruturas hierarquizadas. Os catalisadores modificados apresentaram uma redução substancial na temperatura final de decomposição do polímero, menor teor de coque formado e nível energético necessário para o processo de degradação do polímero em relação aos materiais precursores indicando que, além da influência da acidez dos catalisadores, a presença de micro-mesoporosidade destes materiais promove uma difusão mais fácil dos reagentes/produtos para os sítios ácidos internos das estruturas zeolíticas.

Palavras-Chave: Zeólita ZSM-23; Síntese; Agente direcionador de estrutura; Cristais sementes; Tratamento pós-síntese.

ABSTRACT

The synthesis of ZSM-23 zeolite was studied by means of two routes: firstly, using isopropylamine (IPA) as a structure-directing agent and then, only with crystals seeds (CS). The synthesized samples were subjected to post-synthesis treatments (desilication and acid treatment) in order to modify their textural properties. These samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermal analysis (ATG/DTG), nitrogen adsorption-desorption (BET and BJH methods) and desorption of ammonia at programmed temperature (TPD-NH₃). The obtained catalysts were valued by catalytic thermal degradation of the ultra-high molecular weight polymer (UHMWPE), which the activation energy values of the polymer decomposition process were obtained by the *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO) isoconversional method. Both synthesis routes induced to ZSM-23 structure, however, the material with crystals seeds showed the intergrowth of ZSM-5 phase. The thermal analysis curves of the synthesized sample with IPA evidenced four regions of weight loss, indicating the presence of the organic in the structure, while the material with crystals seeds showed only two events of weight loss. The measures of ammonia desorption at programmed temperature indicated that, after the post-synthesis treatments, there was a reduction in the density of weak acid sites and an increase in the density of strong and total acid sites for the modified material of the sample with IPA, demonstrating the selective extraction effect of structural silicon. In contrast, the modified material obtained from the sample with seeds showed a density reduction of all acid sites, which, possibly, indicates a partial structure de-aluminization. The nitrogen adsorption-desorption showed that the post-synthesis treatment promoted the formation of a bimodal pore system creating hierarchical structures. The modified catalysts denoted a substantial reduction in the polymer final decomposition temperature, less coke content formed and the energy level required for the degradation process of the ultra-high molecular weight polymer in relation to the precursor materials, stipulating the influence not only about the catalysts acidity, but also the presence of micro-mesoporosity of these materials, promoting an easier diffusion of the reagent/products to the acid internal sites of the zeolitic structures.

Keywords: ZSM-23 zeolite; Synthesis; Structure directing agent; Crystals seeds; Post-synthesis Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X^+ representa o cátion de compensação.....	15
Figura 2: Representação esquemática do processo de formação da zeólita (ADE - Agente direcionador de estrutura).....	17
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da ZSM-23 com os canais característicos em forma de “gota” vistos ao longo da direção [010]......	18
Figura 4: Esquema da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.	20
Figura 5: Representação esquemática da dessilicação e tratamento ácido da ZSM-23.....	21
Figura 6: Representação esquemática da termodegradação catalítica de um polímero.	23
Figura 7: Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita ZSM-23 utilizando isopropilamina.	26
Figura 8: Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita ZSM-23 utilizando cristais sementes.	28
Figura 9: Difrátogramas comparativos entre as amostras sintetizadas e modificadas com o padrão da estrutura MTT.	33
Figura 10: Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas: (a) A-IPA e (b) A-CS.....	34
Figura 11: Perfis de TPD-NH ₃ das amostras sintetizadas e modificadas.	36
Figura 12: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras sintetizadas e modificadas..	38
Figura 13: Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH.	39
Figura 14: Curvas (a) TG e (b) DTG do processo de termodegradação catalítica do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	41
Figura 15: Reações via carbocátion (a) regidas pela natureza do carbocátion formado, e (b) degradação térmica por um único mecanismo de reação.	42
Figura 16: Energia de ativação versus conversão do processo de termodegradação do UHMWPE: (a) UHMWPE, (b) A-CS+UHMWPE, (c) A-IPA+UHMWPE, (d) AT-CS+UHMWPE e (e) AT-IPAUHMWPE	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses da zeólita ZSM-23.	25
Tabela 2: Código e descrição das amostras.	30
Tabela 3: Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH ₃	37
Tabela 4: Propriedades texturais obtidas através das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	40
Tabela 5: Resultados obtidos das curvas TG/DTG da termodegradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Zeólitas	15
3.2	Síntese hidrotérmica de zeólitas	16
3.2.1	Cristais sementes	17
3.3	ZSM-23.....	18
3.3.1	Síntese da ZSM-23	19
3.4	Tratamento pós-síntese	20
3.5	Craqueamento termocatalítico de polímeros	22
3.6	Método isoconvercional Flynn-Wall-Ozawa.....	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	Síntese da zeólita ZSM-23	25
4.1.1	Reagentes	25
4.1.2	Síntese utilizando agente direcionador de estrutura	25
4.1.3	Síntese utilizando cristais sementes e isenta de agente direcionador de estrutural	27
4.2	Tratamento pós-síntese	29
4.3	Nomenclatura das amostras	29
4.4	Caracterização das amostras	30
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	30
4.4.2	Análises térmicas (TG/DTG)	30
4.4.3	Adsorção-dessorção de nitrogênio	31
4.4.4	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)	31
4.4.5	Degradação termocatalítica do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Difratometria de raios X	33
5.2	Análises térmicas	34

5.3	Análise de TPD-NH ₃	35
5.4	Adsorção-dessorção de nitrogênio.....	38
5.5	Degradação termocatalítica do UHMWPE.....	40
6	CONCLUSÕES.....	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos possuem inúmeras aplicações no cotidiano e um custo relativamente baixo, o que leva a ser um dos materiais mais utilizados em nosso dia a dia, apresentando um aumento médio de produção de 10% ao ano em todo o mundo desde 1950 (ALI, AHMED e QURESHI, 2011; MOINUDDIN, MOHAMMAD e MOHAMMED, 2011). Dentro desta classe de materiais, encontra-se o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), um polímero simples, em termos de composição química, pois é composto apenas por átomos de hidrogênio e carbono (fórmula linear $H(CH_2CH_2)_nH$, com n maior que 100.000 e densidade igual a $0,94 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Já a sua estrutura hierarquicamente organizada apresenta-se complexa em um nível molecular (KURTZ, 2004), dado o fato do UHMWPE ser um homopolímero linear com longas cadeias moleculares (massa molecular geralmente entre 3,5 e 7,5 milhões de unidade molecular atômica (u.m.a.)), sendo todas alinhadas na mesma direção, e apresentando regiões cristalinas (também chamadas de lamelas cristalinas, em forma de folha) e amorfas (DAYYOUB *et al.*, 2019). Devido à sua resistência ao desgaste e ao impacto, a demanda de UHMWPE tem crescido em aplicações industriais, tais como: automotiva, embalagens em geral e, cada vez mais, em dispositivos médicos (KURTZ, 2004).

Grandes quantidades de resíduos plásticos são geradas a cada ano devido à crescente variedade de aplicações dos materiais plásticos. Os métodos tradicionais de disposição desses resíduos são o aterro e a incineração. No entanto, esses tratamentos geram sérios problemas ambientais devido à inércia química e às emissões de poluentes (TAKUMA *et al.*, 2001). Os tratamentos convencionais de reciclagem têm aplicabilidade limitada para os materiais plásticos reciclados, em razão da sua perda progressiva de qualidade ou possível emissão de compostos tóxicos. Por outra via, os tratamentos químicos aparecem como uma alternativa promissora, uma vez que produtos de alto valor agregado podem ser gerados, tais como: monômeros, servindo como base para novos polímeros por via da polimerização (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009; XU *et al.*, 2014; VIDAL, GOWDA e CHEN, 2015); insumos químicos, como o óleo de pirólise, que é gerado a partir da pirólise de resíduos plásticos (LIU *et al.*, 2013; HUIJURI, GHOSHAL e GUMMA, 2008); ou combustíveis, como bio-óleo e gás combustível, obtidos através dos tratamentos químicos incluindo a pirólise, craqueamento catalítico e, principalmente, tratamento hidrotérmico (LIU *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2016).

As principais rotas de tratamento químico dos produtos reciclados são as degradações térmica e catalítica (MANOS, GARFORTH e DWYER, 2000). A degradação térmica requer elevadas temperaturas de processamento (superior a $500 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixa seletividade de produto,

limitando seu uso. Já a degradação catalítica, utilizando um catalisador com propriedades adequadas, fornece uma solução para esses problemas, reduzindo a temperatura de reação e melhorando a seletividade de produto (OHKITA *et al.*, 1993).

Diversos estudos descrevem a aplicação de catalisadores sólidos ácidos na degradação de polímeros para a produção de combustíveis, onde os mais citados são sílica-alumina (OHKITA *et al.*, 1993; UEMICHI *et al.*, 1999) e algumas estruturas zeolíticas (MANOS, GARFORTH e DWYER, 2000b; AGUADO *et al.* 2000; MARCILLA, BELTRÁN e NAVARRO, 2009). Os processos de craqueamento catalítico sobre os catalisadores zeolíticos tradicionais (X, Y, ZSM-5, Beta, entre outros) podem ser restritos devido à limitação difusional imposta às moléculas volumosas dos polímeros de cadeia longa pelas estruturas microporosas (PARK, KIM e SEO, 2002). Uma abordagem para favorecer a difusão de grandes moléculas nas estruturas zeolíticas é o desenvolvimento de uma porosidade hierárquica. As zeólitas hierárquicas combinam a microporosidade típica com a ocorrência de uma porosidade secundária adicional, tornando-se uma vantagem em reações que envolvem grandes compostos (SERRANO *et al.*, 2014). Isso se deve a uma série de fatores, como a difusão aprimorada de reagentes e produtos dentro do sistema de poros dos cristais zeolíticos devido à presença de mesoporos e/ou caminho de difusional mais curto (PEREZ-RAMIREZ *et al.*, 2008; MILINA *et al.*, 2013), seletividade aprimorada sobre os produtos desejados em algumas reações (ISHIHARA *et al.*, 2012; RAMASAMY *et al.*, 2014) e redução substancial na desativação por deposição de coque (BLEKEN *et al.*, 2013; SVELLE *et al.*, 2011).

O efeito catalítico de uma zeólita na decomposição de um polímero pode ser avaliado utilizando diferentes abordagens de caracterização e reatores, mas as análises térmicas (TG/DTG) são as técnicas mais frequentemente utilizadas (DURMUŞ *et al.*, 2005; MARCILLA, GÓMEZ-SIURANA e VALDÉS, 2007; BOUGHATTAS *et al.*, 2016). As informações fornecidas por esta técnica permitem a obtenção de dados cinéticos, e tão como, avaliar o efeito da estrutura, composição e variáveis operacionais do polímero no processo de pirólise a ser estudado (MARCILLA, BELTRÁN e NAVARRO, 2006). Os métodos isoconversionais por análise térmica têm sido amplamente utilizados para a determinação da energia de ativação do processo de termodegradação catalítica de polímeros (COELHO *et al.*, 2012). Dentre estes, um dos mais descritos na literatura é o método não isotérmico de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (OZAWA, 1965; OZAWA, 1966; FLYNN e WALL, 1966), o qual é utilizado para obtenção de dados cinéticos, como o grau de conversão e energia de ativação (E_a) de reações químicas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da degradação do UHMWPE sobre zeólitas ZSM-23, microporosas e hierárquicas,

com diferentes acidez e propriedades texturais, a partir das energias de ativação da degradação do polímero, sendo determinadas pelo modelo cinético não isotérmico FWO.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar a zeólita ZSM-23 por duas diferentes rotas de cristalização, promover o tratamento pós-síntese dos materiais sintetizados com intuito de se obter estruturas micro-mesoporosas e, posteriormente, avaliar a influência dos catalisadores na degradação termocatalítica do polietileno de ultra alto peso molecular UHMWPE.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a ZSM-23 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial de gel igual a 100, através do método hidrotérmico, utilizando isopropilamina como agente direcionador de estrutura;
- Sintetizar a ZSM-23 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial de gel igual a 60, através do método hidrotérmico, utilizando cristais sementes isenta de agente direcionador de estrutura;
- Realizar o tratamento pós-síntese das amostras microporosas obtidas, utilizando solução de NaOH, e posterior a lavagem ácida utilizando uma solução de HCl, com intuito de se obter estruturas hierarquizadas (micro-mesoporosas);
- Caracterização das amostras pelas técnicas: difratometria de raios-X (DRX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃).
- Avaliar as propriedades texturais e acidez dos catalisadores obtidos no processo de termodegradação catalítica do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), utilizando o método isoconvencional Flynn-Wall-Ozawa para a obtenção energias de ativação do processo.

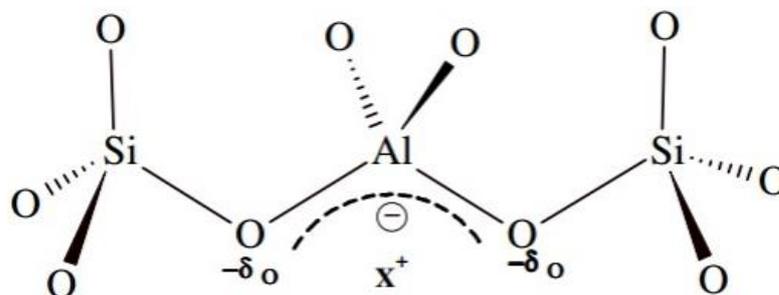
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, de origem natural ou sintética, constituídos por unidades primárias em forma de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al), com átomos de oxigênio conectados pelo vértice aos tetraedros vizinhos (AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2003). Esses materiais, também chamados de peneiras moleculares, possuem uma rede tridimensional de canais e cavidades de dimensões bem definidas, com tamanho molecular, os quais são ocupados por íons (orgânicos ou inorgânicos) e/ou por moléculas de água com certo grau de mobilidade, permitindo a troca iônica e desidratação reversível (WEITKAMP, 2000).

A estrutura zeolítica possui cargas negativas (geradas pelos átomos de alumínio) que são compensadas por íons positivos, denominados de cátions de compensação (Figura 1) (BRAGA e MORGON, 2007; BRECK, 1974; GUISET e RIBEIRO, 2004), que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema. Sua distribuição nos sítios depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003).

Figura 1 – Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X^+ representa o cátion de compensação.



Fonte: YANG, 2003.

Uma das propriedades mais importantes das zeólitas, no que diz respeito ao seu uso catalítico, é a acidez. A acidez das zeólitas encontra-se no seu interior, podendo ser controlada através da manipulação da razão SiO_2/Al_2O_3 na estrutura (LUNA e SCHUCHARDT, 2001),

tendo sua atividade catalítica relacionada com o número e com o tipo de sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis existentes na estrutura desses sólidos (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

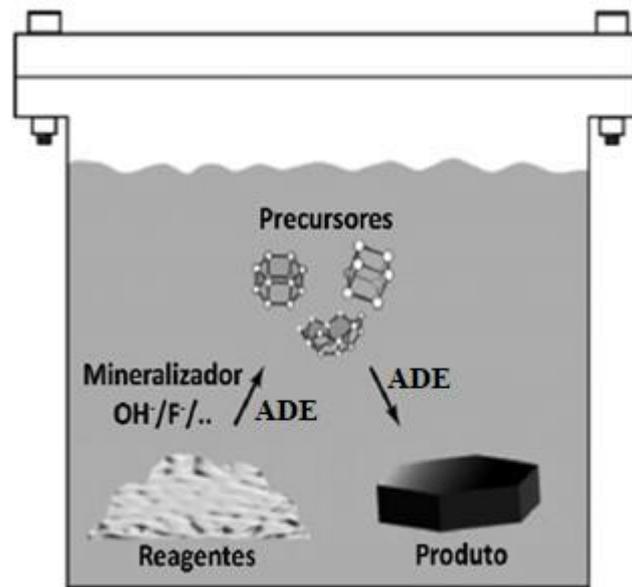
As zeólitas constituídas apenas por unidades SiO_4 são neutras, até que um átomo Si^{4+} seja isomorficamente substituído por um cátion trivalente Al^{3+} na unidade tetraédrica TO_4 , resultando em uma rede de carga negativa. Os sítios ácidos de Brønsted surgem, então, para balancear essas cargas negativas estruturais com contra íons (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , etc.). Este tipo de acidez é geralmente produzido por troca iônica, seguida de tratamento térmico entre 300 e 400 °C. Os sítios ácidos de Lewis podem ser formados a partir da desidroxilação de sítios de Brønsted quando as zeólitas são submetidas a tratamentos térmico em temperaturas acima de 500 °C (WEITKAMP, 2000).

3.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas

O processo de síntese hidrotérmica ocorre através de reações químicas de substâncias em uma solução aquosa aquecida acima da temperatura ambiente. Esse processo consiste na conversão de uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos, moléculas orgânicas (se for o caso, e/ou a utilização da própria estrutura pré-formada com atuação de cristais sementes) e água, em um aluminossilicato microporoso cristalino (FENG e XU, 2009).

Quando os reagentes são misturados, forma-se um hidrogel. O gel formado é inserido em uma autoclave, e esta é aquecida por um determinado período de tempo, então há a dissolução da fase amorfa, catalisada pelo agente mineralizante (hidróxidos ou fluoretos) fornecendo uma solução com monômeros e oligômeros de silicatos e aluminatos, que se condensam em fases zeolíticas. A síntese hidrotérmica sofre um processo de transformação: sólido amorfo, espécies em solução, zeólita cristalina e a progressão da reação (SUZUKI *et al.*, 2009). A Figura 2 ilustra o processo de formação da zeólita, desde os reagentes até o produto final cristalino.

Figura 2 – Representação esquemática do processo de formação da zeólita (ADE - Agente direcionador de estrutura).



Fonte: ERTL *et al.*, 2008.

Os efeitos de diferentes fatores, tais como: natureza dos reagentes precusores, composição do gel reacional, procedimento de síntese, pH, agitação, temperatura, tempo, envelhecimento do gel e utilização de cristais sementes, direcionam a seletividade do processo para cristalização de um determinado material (PINAR *et al.*, 2010).

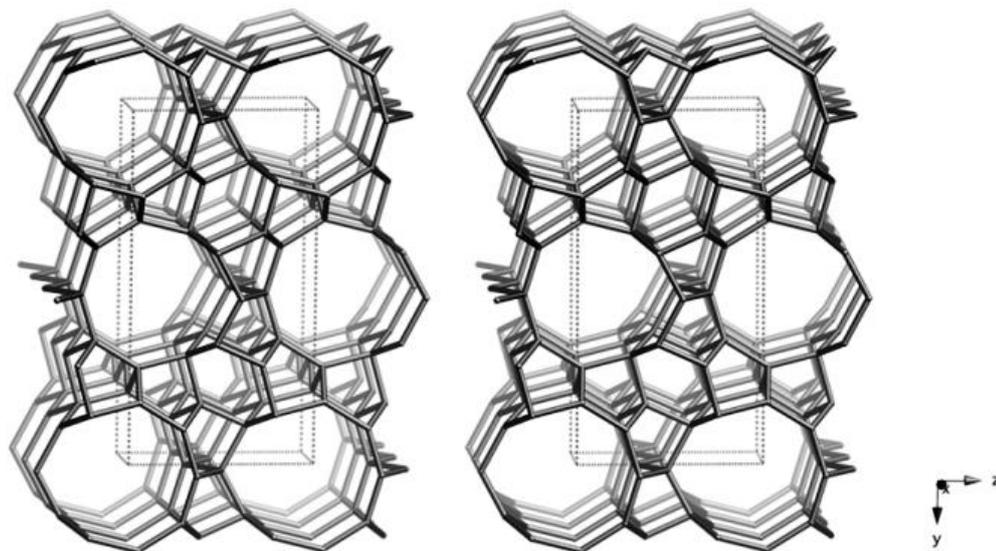
3.2.1 Cristais sementes

O uso de cristais sementes é uma técnica que, desde meados da década de 1960, tem sido bastante empregada na síntese de zeólitas, consistindo no uso de cristais previamente formados do mesmo material que se deseja obter. A adição dessas sementes no meio reacional de síntese auxilia no processo de nucleação dos cristais das zeólitas, direcionando a formação de um material específico, diminuindo seu tempo de cristalização (THOMPSON, 1998). Além da diminuição do tempo de síntese, a utilização de sementes se mostra como a possibilidade mais viável para eliminar o uso de direcionadores orgânicos na obtenção de zeólita, evitando a formação de contaminantes e controlando o tamanho das partículas (CUNDY; COX, 2005).

3.3 ZSM-23

A zeólita ZSM-23 (topologia MTT) é constituída de poros médios unidimensionais, rica em sílica (*High-silica*) e foi patenteada em 1978 pela *Exxon Mobil Oil Corporation* (PLANK, ROSINSKI e RUBIN, 1978). Sua estrutura ortorrômbica, grupo espacial *Pmmn*, com parâmetros de rede $a = 5,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 21,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$ e $c = 11,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (ROHRMAN Jr. *et al.*, 1985), é composta por anéis de 5, 6 e 10 membros sem canais que se interseccionam e poros característicos no anel de 10 membros em forma de “gota” (Figura 3) com diâmetro de $0,52 \times 0,45 \text{ nm}$ (KUMAR e RATNASAMY, 1990).

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura da ZSM-23 com os canais característicos em forma de “gota” vistos ao longo da direção [010].



Fonte: BAERLOCHER, MCCUSKER e OLSON, 2007.

O interesse no desenvolvimento da ZSM-23 é refletido no grande número de patentes sobre suas aplicações, tais como: hidrocraqueamento (CHESTER e GARWOOD, 1983), isomerização (TIITTA *et al.*, 2006) ou reações de metátese de olefinas leves (DEBECKER *et al.*, 2013). A zeólita ZSM-23 pode ser utilizada em diversas reações de conversão de compostos orgânicos, sendo usada particularmente para polimerização, aromatização, esterificação, reforma e craqueamento (DA LUZ, 1995; MÖLLER e BEIN, 2011; GIANETTO, MONTES e RODRIGUEZ, 1990; YE *et al.*, 2009).

3.3.1 Síntese da ZSM-23

Nesta seção foram descritos os trabalhos que relatam a síntese da zeólita ZSM-23 com isopropilamina (IPA) e com cristais sementes isenta de agente direcionador de estrutura, as quais foram adotadas neste trabalho. A partir do seu primeiro registro em patente (PLANK, ROSINSKI e RUBIN, 1978), diversos estudos sobre o desenvolvimento e melhoria da síntese da zeólita ZSM-23 vêm sendo relatados na literatura.

Liu *et al.* (2009) descrevem a síntese hidrotérmica da ZSM-23 utilizando isopropilamina e sílica sol. A ZSM-23 pura com alta cristalinidade foi obtida com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 60 e 150 em 72 horas. Foi verificado que os parâmetros como razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, concentração de IPA, alcalinidade do gel e quantidade de água desempenharam papel de suma importância na obtenção da fase MTT. Muraza *et al.* (2013) relatam a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas da ZSM-23, utilizando conjuntamente IPA e 1% de cristais sementes em peso (% m/m) em relação a massa de gel. O uso de sementes em conjunto com a radiação por micro-ondas refletiu em uma redução de 68 para 15 horas de cristalização da zeólita ZSM-23 isenta de fases concorrentes, e a obtenção de cristais com razão comprimento/largura de 9–12, o que é muito inferior aos obtidos pelo método hidrotérmico convencional que foram entre 50–400.

Wu *et al.* (2014) reportam a síntese da ZSM-23 rica em alumínio, utilizando cristais sementes e isenta de agente direcionador de estrutura. Neste, é descrito a obtenção da estrutura MTT a partir de 24 horas de cristalização, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 100 e 150, mas com valores de propriedades texturais (área superficial BET = 117 m^2 e volume de microporos = $0,046 \text{ cm}^3$) inferiores as relatadas quando se utiliza moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura (área superficial BET = $225 - 250 \text{ m}^2$ e volume de microporos = $0,080 - 0,089 \text{ cm}^3$) (CHEN *et al.* 2018; MÖLLER e BEIN, 2011). Chen *et al.* (2017) enunciam a síntese hidrotérmica assistida por sementes de zeólita ZSM-23 na ausência de íons de metal alcalino e utilizando pirrolidina como agente direcionador de estrutura. Verificaram, então, que a ausência de Na^+ pode evitar a formação da fase condensada quartzo, como contaminante, e promove a cristalização da ZSM-23 em uma ampla faixa de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 80 e 200, mas com o incremento do tempo, passando de 12 para 48 horas de cristalização.

3.4 Tratamento pós-síntese

A extração de átomos de silício da rede estrutural zeolítica utilizando soluções alcalinas tem sido extensamente aplicada ultimamente como tratamento pós-síntese de diversas zeólitas a fim de se obter mesoporosidade (GROEN, PEFFER e PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN, MOUJIN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SUZUKI e OKUHARA, 2001). A geração de mesoporos ocorre através da formação de defeitos na superfície dos cristais (ocasionados pela dissolução parcial da sílica), que se aprofundam para o interior dos cristais com o incremento da concentração da solução alcalina (SOMMER *et al.*, 2010). A dessilicação extrai seletivamente átomos de silício da rede zeolítica (TAO *et al.*, 2006), como mostrado na Figura 4.

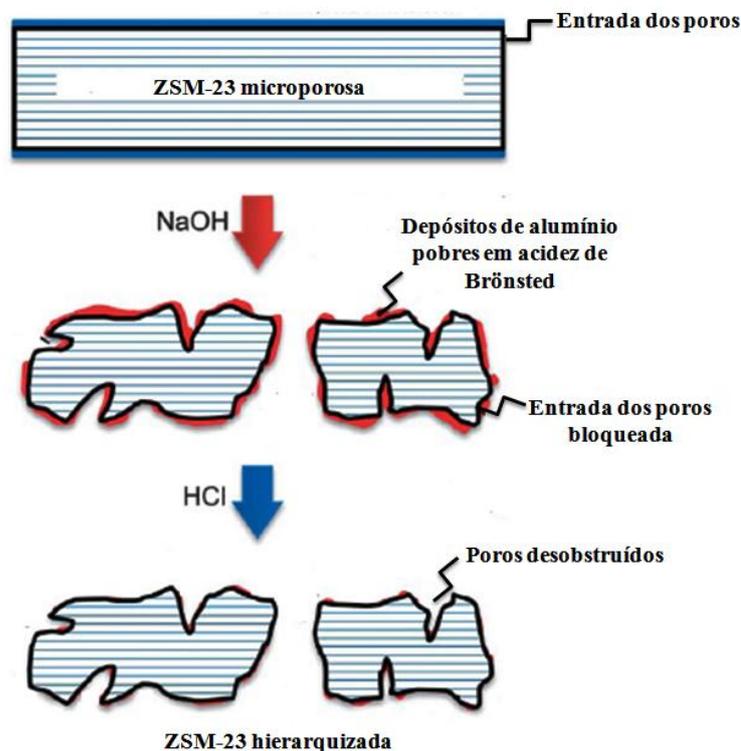
Figura 4 – Esquema da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.



Fonte: GOUNDER, 2014.

A geração de mesoporos em zeólitas com o sistema de poros unidimensional, como a ZSM-23, vem sendo explorada para melhorar a estabilidade contra a deposição de coque, sendo o tratamento pós-síntese das zeólitas com poros unidimensionais bastante singular, uma vez que são necessárias condições mais severas para remover os átomos de silício, e tão como, um moderado tratamento ácido para remoção do bloqueio parcial dos poros (Figura 5) devido à deposição de espécies de Al durante o tratamento alcalino (GROEN *et al.*, 2004; VERBOEKEND *et al.*, 2013).

Figura 5 – Representação esquemática da dessilicação e tratamento ácido da ZSM-23.



Fonte: adaptado de VERBOEKEND *et al.*, 2013.

A desaluminação baseia-se na extração dos átomos de alumínio da estrutura zeolítica levando ao desenvolvimento de mesoporosidade no material (GROEN, MOULIJN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2006). É uma técnica frequentemente utilizada para aumentar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas ou modificar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ associada aos sítios ácidos (FENG *et al.* 2018). Vaporização à temperatura elevada e lixiviação ácida são os principais tratamentos adotados para induzir a extração do alumínio da estrutura zeolítica (GROEN, MOULIJN e PÉREZ-RAMÍREZ, 2005).

Muraza *et al.* (2013) descreveram a cristalização da zeólita ZSM-23 nanocristalina, utilizando cristais sementes, através do método de síntese por microondas, a 180 °C entre 12 e 24 horas, sob agitação de 300 rpm. Foi avaliado o efeito nas propriedades texturais da ZSM-23 do tempo de irradiação (12, 18 e 24 horas) e da dessilicação sob irradiação de microondas. Em geral, os resultados obtidos das amostras precursoras através da adsorção-dessorção de nitrogênio foram baixos, tais como a área superficial específica BET (na faixa de 48 a 67 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de microporos (na faixa de 0,010 a 0,018 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), isto sendo atribuído ao bloqueio dos poros por sílica amorfa ou defeitos estruturais dos cristais. Após o tratamento pós-síntese

de dessilicação, observou-se um aumento no volume total de poros (na faixa de 0,276 a 0,334 cm³.g⁻¹) e uma diminuição nos valores de áreas superficial BET quando comparadas aos materiais precursores. Isso ocorre devido ao processo de dessilicação onde há a remoção do silício da estrutura da zeólita deixando resíduos de alumínio, que tende a bloquear os microporos.

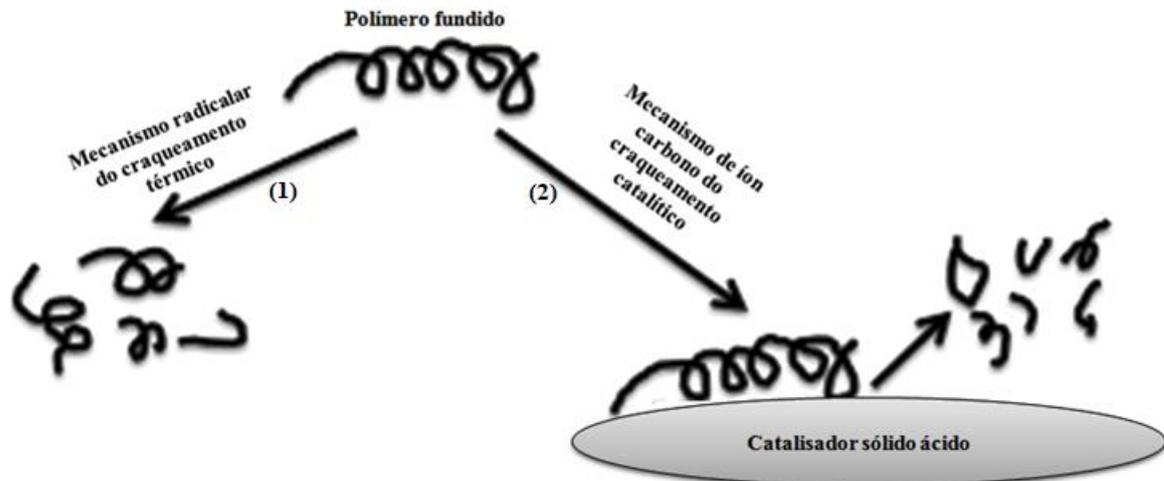
3.5 Craqueamento termocatalítico de polímeros

O craqueamento termocatalítico de polímeros ocorre de maneira semelhante ao processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) do gásóleo, onde hidrocarbonetos pesados são convertidos a produtos mais leves (C5 a C12), de alta qualidade. Esse tipo de craqueamento ocorre a temperaturas controladas e mais baixas que o craqueamento térmico (LEE *et al.*, 2002).

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

O estudo do processo de craqueamento catalítico de polímeros é altamente complexo, em decorrência do grande número de reações envolvidas, as quais são específicas para cada tipo de polímero. A modelagem do craqueamento catalítico tem atraído à atenção de muitos pesquisadores e associa, com frequência, dados de análises térmicas (TG/DTG) em complemento a experimentos conduzidos em reatores catalíticos (PREDEL e KAMINSKY, 2000). A Figura 6 apresenta uma representação do processo de termodegradação catalítica de um polímero, onde em (1) é apresentada a degradação térmica do polímero com o mecanismo predominante via radicalar. E em (2), observa-se a degradação catalítica a qual promove a quebra (via carbocátion) das longas cadeias do polímero na superfície externa do catalisador em "pedaços" menores, os quais parte reagem na superfície e outra difunde nos poros e reagem.

Figura 6 – Representação esquemática da termodegradação catalítica de um polímero.



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

3.6 Método isoconvercional Flynn-Wall-Ozawa

O método de integração proposto por Flynn, Wall e Ozawa (FWO) (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965; OZAWA, 1966) possibilita a variação de maneira isotérmica da taxa de aquecimento (β). O referido método é isoconversional, sendo utilizado para estimar a energia de ativação a partir dos dados da perda de massa (a diferentes taxas de aquecimento) em função da temperatura, ou entalpia de uma determinada reação química (FIORIO, 2011). Bianchi *et al.* (2011) citam em seu trabalho que o método de FWO é baseado na aproximação de Doyle (1961) para reações químicas heterogêneas. Desta forma, pode-se obter a resolução matemática conforme a Equação 1, onde $g(\alpha(T))$ é uma relação em função da conversão (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log[\alpha(T)] - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 1})$$

O método de FWO assume que a taxa de reação, a uma determinada conversão (α), é função apenas da temperatura. Portanto, em diferentes taxas de aquecimento, a uma conversão constante ($\alpha(T)$), uma relação linear é observada ao se plotar um gráfico de $\log(\beta)$ versus $1/T$, e a energia aparente de ativação (E_a) é obtida a partir da inclinação do ajuste linear (OZAWA, 1965; 1966; FLYNN e WALL, 1966). Esta energia de ativação calculada é chamada de energia

de ativação aparente, por se tratar da soma das energias de ativação de reações químicas e processos físicos que ocorrem durante a conversão (ERCEG, 2005). A maior vantagem do método FWO é que os valores de E_a são facilmente obtidos sem o conhecimento do mecanismo de controle da reação (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese da zeólita ZSM-23

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos de síntese da zeólita ZSM-23 estão descritos na Tabela 1.

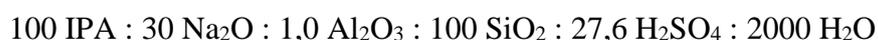
Tabela 1 – Reagentes utilizados nas sínteses da zeólita ZSM-23.

Reagente	Fórmula	Função	Fabricante	Pureza
Silicato de sódio	Na_2SiO_3	Fonte de silício e sódio	Quimesp	29,6% SiO_2 e 9,2% Na_2O
Sulfato de alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Fonte de alumínio	Merck	99%
Isopropilamina (IPA)	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	Agente direcionador de estrutura	Sigma-Aldrich	99%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ajuste de pH	Sigma-Aldrich	99%
Cristais sementes (ZSM-23 previamente sintetizada e calcinada)	$\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{48}$ ($x < 2$)	Promoção de superfície prévia da estrutura requerida	Sintetizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores	100%
Água destilada	H_2O	Solvente	--	--

Fonte: Autora, 2020.

4.1.2 Síntese utilizando agente direcionador de estrutura

A composição e procedimento de preparação da mistura reacional utilizando a isopropilamina (IPA) como agente direcionador de estrutura, teve como base o estudo promovido por Liu *et al.* (2009). Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas com a seguinte composição molar:

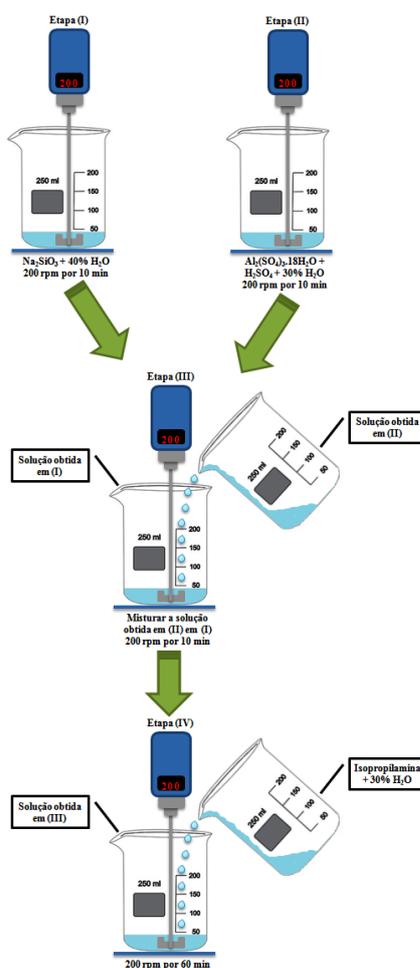


O procedimento típico para obtenção do gel de síntese consistiu nas seguintes etapas:

- (i) Diluição do silicato de sódio em 40% da água necessária para a síntese;
- (ii) Dissolução do sulfato de alumínio em 30% da água, com uma posterior adição de H_2SO_4 ao meio;
- (iii) Transferência gota a gota da solução obtida no passo (ii) para o recipiente contendo a solução (i);
- (iv) Após a homogeneização da mistura obtida no passo (iii) adicionou-se a isopropilamina, previamente diluída em 30% da água.

Com exceção da etapa (iv), a qual foi agitada por 1 hora devido a maior viscosidade da mistura, todas as demais etapas foram realizadas sob agitação mecânica de 200 rpm por 10 minutos. O procedimento de preparação das misturas reacionais está esquematizado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita ZSM-23 utilizando isopropilamina.



Fonte: Autora, 2020.

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

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico (calcinação) em um forno do tipo mufla Tecnal EDG 3000-10P, com o objetivo de eliminar o agente orgânico direcionador de estrutura da zeólita, sob fluxo de ar sintético de 100 mL·min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ até atingir a temperatura de 550 °C, sendo mantida por 6 horas após atingir a temperatura.

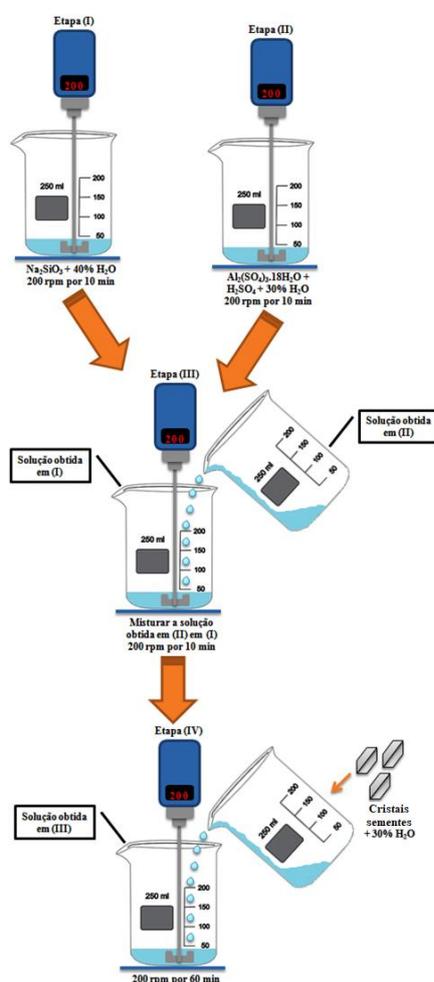
4.1.3 Síntese utilizando cristais sementes e isenta de agente direcionador de estrutural

Foram utilizadas como cristais sementes a zeólita ZSM-23 previamente sintetizada com isopropilamina, calcinada e em sua forma ácida, na proporção mássica de 10% em relação à massa utilizada de sílica. O processo de preparo e composição da mistura reacional foi adaptado do trabalho descrito por Wu *et al.* (2014). A mistura reacional foi preparada nas proporções estequiométricas da seguinte composição molar:



O procedimento de preparo do gel de síntese seguiu as mesmas etapas citadas no item 4.1.2 quando utilizou o ADE, com alteração apenas na etapa (iv), a qual foi adicionada os cristais sementes no lugar da isopropilamina. O procedimento de preparação das misturas reacionais está resumido na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do procedimento de preparação das misturas reacionais para síntese da zeólita ZSM-23 utilizando cristais sementes.



Fonte: Autora, 2020.

Após o preparo do gel reacional, este foi transferido para um reator de aço inoxidável com capacidade de 1 L, modelo Parr 4520, para a etapa de cristalização, sob agitação de 400 rpm a 170 °C por 20 horas. Posteriormente, o reator foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o material sólido foi separado da fase líquida por filtração a vácuo e lavado com água destilada, até que o pH da água de lavagem atingir o valor de aproximadamente 8. A amostra obtida foi seca em estufa a 100 °C durante 24 horas.

Em seguida, para a geração de sítios ácidos de *Brönsted*, uma porção das amostras calcinadas (geradas com IPA e com sementes) foi submetida ao processo de troca iônica do cátion sódio por cátions amônio utilizando o reagente nitrato de amônio (NH_4NO_3 , 99%, Sigma-Aldrich). Para tal procedimento, 1 g de cada zeólita foram dissolvidos em 100 mL de solução

de NH_4NO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e mantidos em contato sob agitação de 200 rpm por 2 horas à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, os sólidos foram filtrados à vácuo e lavados com água destilada até pH em meio neutro, para remover os íons sódio (Na^+) trocados e os íons nitrato (NO_3^-), em seguida, repetiu-se o procedimento por mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Após a troca, os sólidos foram recuperados por filtração à vácuo, e posteriormente, secos em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Por fim, foi realizado um novo tratamento térmico sob fluxo de ar sintético de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantida nesta temperatura por 6 horas, para a eliminação da amônia e consequente obtenção dos sítios ácidos de *Brønsted*.

4.2 Tratamento pós-síntese

O procedimento de tratamento pós-síntese adotado no trabalho teve como base as condições adotadas por Verboekend *et al.* (2013). O tratamento alcalino de uma porção das amostras calcinadas foi realizado em um reator de 300 mL, modelo Parr 4560, utilizando uma solução de hidróxido de sódio de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas sob agitação de 200 rpm. Em todos os experimentos foi utilizada a proporção de 1 g de zeólita por 50 mL de solução alcalina. Após o período de tratamento, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada até pH inferior a 8 e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Em seguida, a lavagem ácida foi realizada utilizando solução de ácido clorídrico de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, realizada no mesmo reator Parr utilizado na etapa de dessilicação, a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas sob agitação de 200 rpm. Posteriormente, os sólidos foram recuperados, lavados e secos nas mesmas condições após o tratamento alcalino. Por fim, os materiais foram calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, sob fluxo de ar de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3 Nomenclatura das amostras

A nomenclatura das amostras e a descrição de preparação das zeólitas ZSM-23 são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Código e descrição das amostras.

Código da amostra	Descrição
A-IPA	Amostra sintetizada com isopropilamina
AT-IPA	Amostra sintetizada com isopropilamina após tratamento pós-síntese
A-CS	Amostra sintetizada com cristais sementes
AT-CS	Amostra sintetizada com cristais sementes após tratamento pós-síntese

Fonte: Autora, 2020.

4.4 Caracterização das amostras

4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. Através dos difratogramas foram calculadas as cristalinidades relativas (Equação 2) dos materiais utilizando os picos na região 2θ entre $18,8^\circ$ e $27,8^\circ$ (MÖLLER e BEIN, 2011).

$$C.R (\%) = \left(\frac{\sum \text{Área dos picos da amostra}}{\sum \text{Área dos picos da amostra padrão}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

4.4.2 Análises térmicas (TG/DTG)

As análises de TG/DTG (termogravimetria e termogravimetria derivada) das amostras sintetizadas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizada uma razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera de ar sintético com vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, na faixa de pressão parcial P/P_0 entre 0,01 e 0,99. Anteriormente as amostras foram desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo de $2\text{ }\mu\text{mHg}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET. A área superficial externa (A_{Ext}), área microporosa (A_{micro}) e volume microporoso (V_{micro}) foram determinados pelo método *t*-plot. O volume total de poros (V_{T}) foi calculado pelo método BET *single-point* em $P/P_0 = 0,975$. O volume mesoporoso é igual à diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso ($V_{\text{Meso}} = V_{\text{T}} - V_{\text{Micro}}$) (VERBOEKEND *et al.*, 2013). A distribuição de tamanho dos poros foi obtida a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo método BJH, que trata-se de um cálculo matemático proposto por Barrett, Joyner e Halenda (1951) com o intuito de calcular a distribuição dos tamanhos de poros na estrutura do material.

4.4.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

As medidas de TPD-NH₃ foram realizadas em um sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica e utilizando uma mistura de 2% de amônia em hélio, com o objetivo de determinar a acidez das amostras de ZSM-23. Aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de hélio com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 hora. Em seguida, a temperatura foi reduzida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a amostra submetida à corrente de amônia com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para adsorção química, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos, e posteriormente, submetida novamente a vazão de hélio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 hora, para a remoção das moléculas de NH₃ fisissorvidas. As curvas de dessorção foram obtidas através do aquecimento de 100 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vazão de hélio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4.5 Degradação termocatalítica do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

O UHMWPE ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ - Sigma-Aldrich) foi misturado aos catalisadores (previamente secos em estufa a 100°C por 4 horas) em um almofariz, na proporção mássica de

30% de catalisador por 70% de polímero, baseado no estudo descrito por Silva *et al.* (2017). As misturas foram secas em estufa a 100 °C durante 4 horas, antes de cada análise.

Os experimentos de termodegradação do polímero foram realizadas em uma termobalança Shimadzu DTG-60H na faixa de temperatura de ambiente a 600 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹ e taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹. Em cada experimento foram utilizadas cerca de 10 mg de amostras. Os dados obtidos foram correlacionados através do modelo cinético não isotérmico de *Flynn-Wall-Ozawa*, para determinar a energia de ativação da reação de degradação do UHMWPE com e sem catalisador.

A quantidade de coque (resíduo remanescente no catalisador após a degradação do polímero a uma temperatura de 600 °C) foi estimada através da Equação 3.

$$\text{Teor de coque (\%)} = \left(\frac{M_{\text{Final}} - M_{\text{Cat}}}{M_{\text{Cat}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

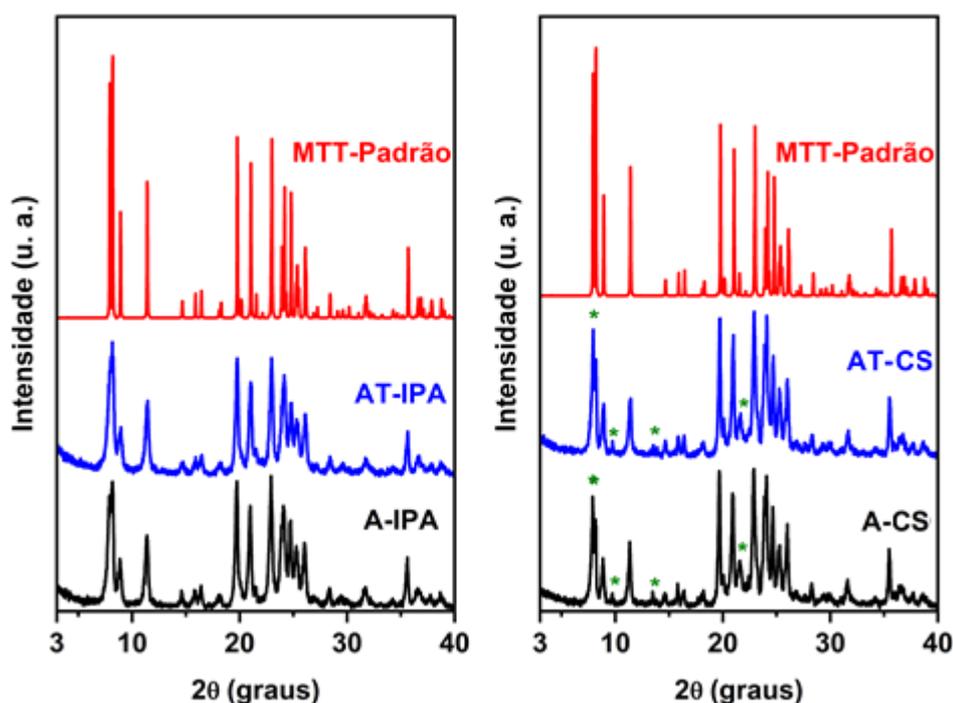
onde M_{Final} é a massa final obtida na temperatura de 600 °C e M_{Cat} é a massa de catalisador virgem adicionado ao polímero.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difratometria de raios X

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas e modificadas em comparação com o padrão da estrutura MTT. Comparando-se os difratogramas das amostras sintetizadas com o padrão da estrutura MTT, relatado por Treacy e Higgins (2007) e o arquivo de difração PDF (*Powder Diffraction File*) n° 46-0570, obtido na base de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), pode-se identificar a presença de todos os picos discriminados a estrutura cristalina da zeólita ZSM-23.

Figura 9 – Difratogramas comparativos entre as amostras sintetizadas e modificadas com o padrão da estrutura MTT.



Fonte: Autora, 2020.

A amostra sintetizada utilizando isopropilamina obteve a fase MTT pura, enquanto que o material obtido a partir do uso de cristais sementes e sem agente direcionador de estrutura, apresentou traços de contaminação pela fase ZSM-5 (JCPDS n° 42-0023) (MENDONÇA *et al.*, 2019), a qual está identificada pelo asterisco (*).

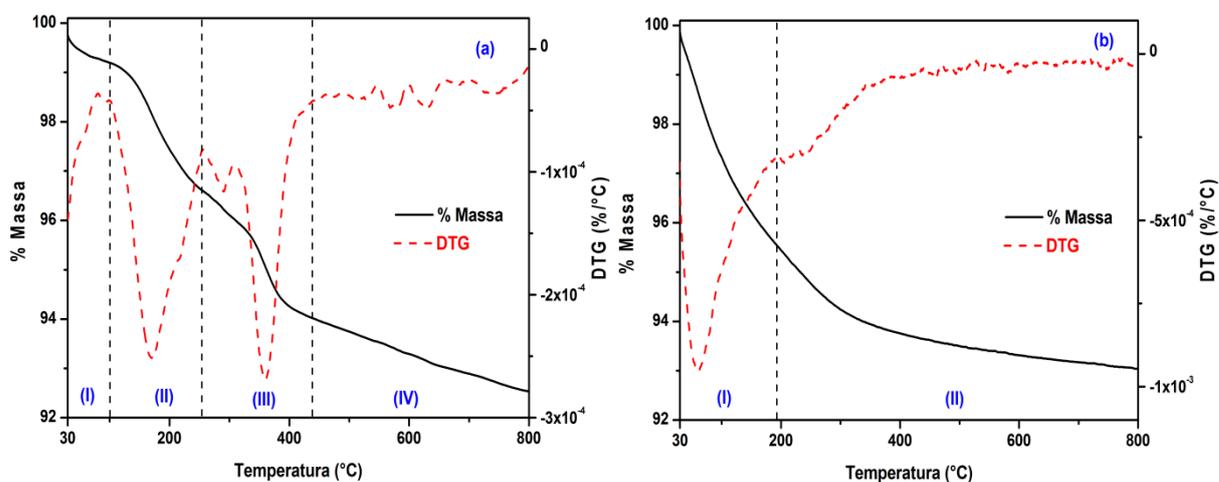
É comumente relatada na literatura a dificuldade da obtenção da zeólita ZSM-23 pura, devido à sua síntese ser facilmente afetada às pequenas variações nas condições experimentais (ERNST, KUMAR e WEITKAMP, 1989; ROLLMANN *et al.*, 1999). Wu *et al.* (2014) relatam a zeólita ZSM-5 como a principal impureza quando se utiliza cristais sementes na síntese da ZSM-23.

Verifica-se que, após o tratamento pós-síntese, não houve grandes variações na intensidade dos picos das zeólitas, havendo a manutenção da estrutura cristalina da fase MTT. Isso indicou certo grau de dificuldade para promover a lixiviação dos átomos de silício da rede estrutural das zeólitas de poros unidimensionais (como é o caso da ZSM-23), devido à estabilidade causada pelos átomos de alumínio à estrutura zeolítica (SOMMER *et al.*, 2010). Verboekend *et al.* (2013) descrevem o mesmo efeito para a ZSM-22 – a qual possui estrutura similar a ZSM-23 – indicando que, por estes materiais, além de possuírem microporos unidimensionais, apresentarem a morfologia dos cristais em forma de hastes, torna a extração de silício estrutural mais difícil por tratamento pós-síntese em comparação a outras estruturas zeolíticas. A ordem de cristalinidade obtida foi: A-IPA (100%) > AT-IPA (92%) > A-CS (63%) > AT-CS (62%).

5.2 Análises térmicas

As curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas são mostradas na Figura 10.

Figura 10 – Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas: (a) A-IPA e (b) A-CS.



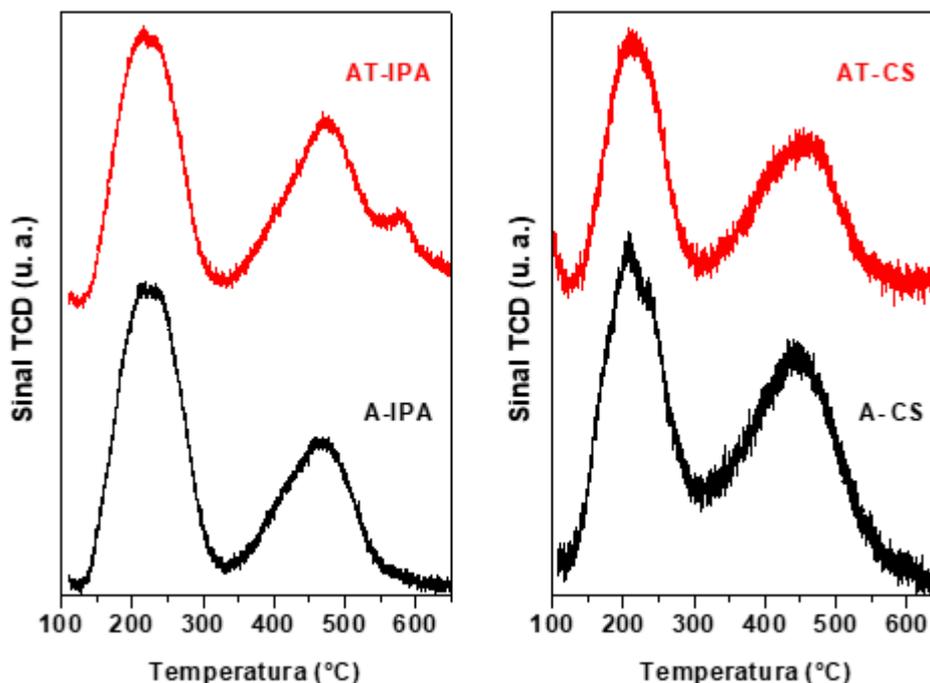
Fonte: Autora, 2020.

Verifica-se que, durante o aquecimento, é possível identificar quatro regiões principais de perda de massa para a amostra sintetizada com IPA, onde: (I) dessorção da água, entre 30 e 103 °C com uma de perda de massa de 1%, (II) degradação do composto orgânico fisissorvido na estrutura, entre 103 e 257 °C com uma de perda de massa de 2,6%, (III) decomposição do composto orgânico quimissorvido na estrutura (possivelmente compensando cargas estruturais), entre 257 e 440 °C com uma de perda de massa de 2,6% e (IV) remoção de coque formado pela decomposição do composto orgânico e condensação de grupos silanol, entre 440 e 800 °C com uma de perda de massa de 1,5% (VERBOEKEND e PEREZ-RAMIREZ, 2001). A amostra sintetizada utilizando cristais sementes apresentou dois eventos de perda de massa, os quais se referem a: (I) remoção da água superficial e intracristalina, entre 30 e 191 °C com uma de perda de massa de 4,4% e (II) condensação de grupos silanol, entre 191 e 800 °C com uma de perda de massa de 2,5%.

5.3 Análise de TPD-NH₃

Os perfis de TPD-NH₃ das amostras em sua forma protônica são ilustrados na Figura 11. Foi observado um comportamento similar para todos os catalisadores, onde estes apresentaram dois eventos principais de dessorção, como é descrito para um perfil típico de TPD-NH₃ de uma zeólita (KATADA e NIWA, 2004). Sendo o primeiro evento mais intenso na região de baixa temperatura, entre 100 e 300 °C, o qual é atribuído aos sítios de acidez fraca e, o segundo evento, de menor intensidade, superior à temperatura de 300 °C, referente aos sítios de acidez forte (KATADA *et al.*, 1997).

Figura 11 – Perfis de TPD-NH₃ das amostras sintetizadas e modificadas.



Fonte: Autora, 2020.

A possibilidade de sítios ácidos fracos de Lewis serem responsáveis pelo evento de baixa temperatura é considerada, sugerindo que algumas espécies de alumínio extra-rede, tais como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, tão como alguns sítios ácidos estruturais, podem ser caracterizados como de sítios ácidos fracos de *Lewis* (MESHGRAM, HEGDE e KULKARNI, 1986; WOOLERY *et al.*, 1997), e/ou, devido a dessorção de amônia fracamente ligada a superfície não removida durante a etapa de purga (LEZCANO-GONZALEZ *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). O segundo evento em regiões de alta temperatura pode ser atribuído a dessorção de NH_3 dos sítios fortes de *Brønsted* e *Lewis*, os quais possuem maior relevância na atividade catalítica (KARGE, 1991).

A Tabela 3 apresenta os resultados das medidas de acidez dos sólidos protônicos em função da quantidade de amônia adsorvida por massa de catalisador. As densidades dos sítios ácidos foram calculadas a partir das áreas dos picos de dessorção, assumindo a estequiometria de uma molécula de NH_3 por sítio ácido (DAMJANOVIĆ e AUROUX, 2009).

Tabela 3 – Resultados da caracterização da acidez por TPD-NH₃.

Amostra	Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Sítios fracos	Sítios fortes	Sítios Total
A-IPA	237	134	371
AT-IPA	202	207	409
A-CS	774	449	1223
AT-CS	492	348	840

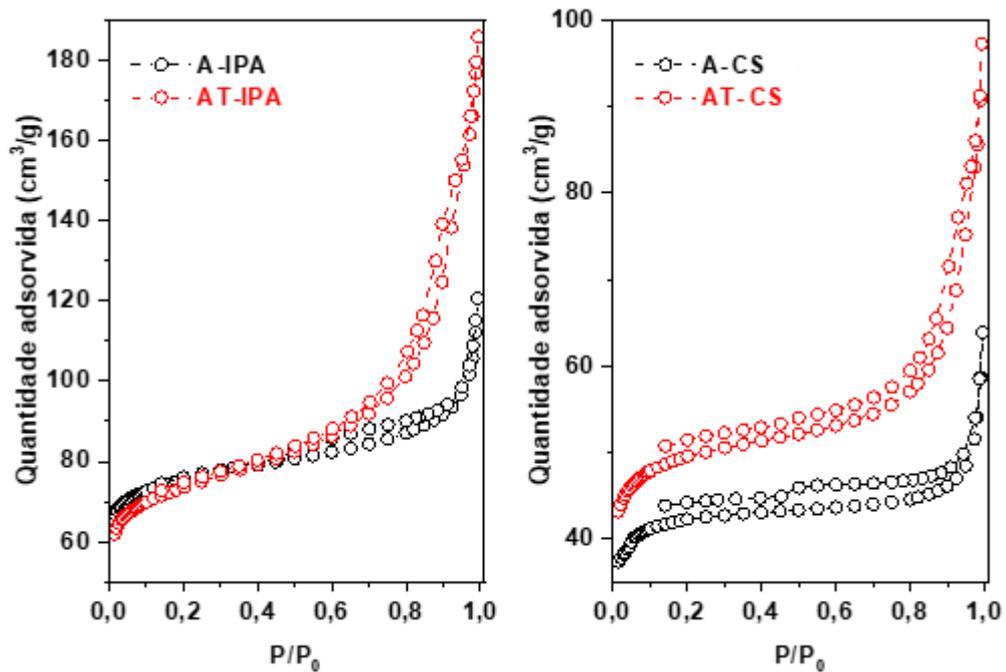
Fonte: Autora, 2020.

Entre os materiais sintetizados, a amostra A-CS apresentou-se como a mais ácida em relação a amostra A-IPA, isto devido à razão $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de partida deste material ser igual a 60, enquanto que para a amostra sintetizada com isopropilamina este valor é igual a 100 e, com isso, a amostra A-CS possui uma maior quantidade de átomos de alumínio em sua rede estrutural, refletindo-se em uma maior acidez. De maneira geral, o tratamento pós-síntese proporcionou uma redução da densidade dos sítios ácidos fracos e, concomitantemente, um incremento da densidade de sítios ácidos fortes e total para a amostra AT-IPA em relação a sua precursora, onde tal fato pode ser atribuído a dessilicação seletiva dos átomos de Si, acarretando em uma diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos catalisadores após o tratamento e, por consequência, o incremento da acidez dos mesmos. Para a amostra AT-CS obteve-se o comportamento inverso, com uma redução sítios ácidos fortes e total em relação ao seu material precursor, isto devido, provavelmente, ao que é descrito por Verboekend *et al.* (2011), que discriminam para a ZSM-22 (estrutura similar a ZSM-23), que após o tratamento alcalino, o desgaste dos cristais em formato de “agulha” implicaram em um certo grau de desaluminização (lixiviação de átomos de Al) da estrutura, acarretando na deposição de alumínio sob a superfície externa, levando ao bloqueio dos poros, e que, após o tratamento ácido subsequente, grande quantidade desse depósito de Al foi lixiviado para fora da superfície externa, acarretando na diminuição da acidez de alguns materiais.

5.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio

Na Figura 12 são mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas e modificadas.

Figura 12 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras sintetizadas e modificadas.



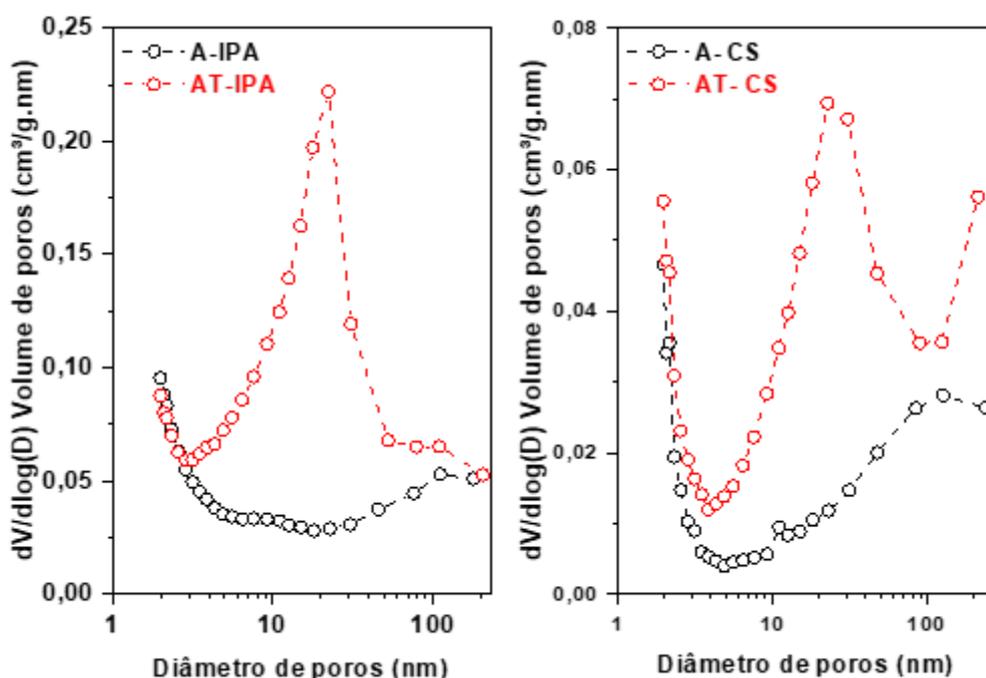
Fonte: Autora, 2020.

As amostras sintetizadas apresentaram perfis de isotermas característicos de materiais microporosos (isoterma do tipo I), exibindo adsorção de grandes quantidades de N₂ na faixa de $P/P_0 < 0,1$, em contrapartida, exibem uma modesta adsorção na faixa de pressões relativas entre média à alta, $P/P_0 > 0,1$, indicando a natureza predominantemente microporosa das zeólitas (GUISNET e RIBEIRO, 2004). As amostras modificadas apresentaram isotermas combinadas dos tipos I e IV, indicando uma adsorção muito baixa em pressões relativas em $P/P_0 < 0,1$, havendo um ligeiro aumento da adsorção entre $0,1 < P/P_0 < 0,8$, como observado em sólidos microporosos. Em altas pressões relativas, $P/P_0 > 0,8$, as amostras modificadas apresentaram um aumento considerável na adsorção de nitrogênio em comparação às sintetizadas, sendo esta característica um indicativo de sistemas porosos hierárquicos que combinam micro e mesoporosidade (MURAZA *et al.*, 2014). As isotermas das amostras A-CS e AT-CS não se

fecham, possivelmente, devido ao fenômeno de preenchimento/esvaziamento de poros irregulares formados pelo contato ou intercrescimento entre os cristais ou partículas que formam esses materiais, ou uma obstrução para difusão do nitrogênio nos poros unidimensionais (MÖLLER e BEIN, 2011).

Na Figura 13, através da distribuição de diâmetros de poros pelo método BJH, verificou-se a natureza microporosa das amostras sintetizadas A-IPA e A-CS, com diâmetros de poros $D_p \leq 2$ nm. As amostras modificadas apresentaram mesoporos definidos em uma faixa de distribuição entre 10 e 50 nm, indicando a obtenção de estruturas micro-mesoporosas (hierarquizadas).

Figura 13 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH.



Fonte: Autora, 2020.

As propriedades texturais obtidas através das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio estão resumidas na Tabela 4. O tratamento pós-síntese promoveu o decaimento da área microporosa da amostra sintetizada com IPA em relação a sua modificada, com os valores de 225 a 205 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o inverso foi observado para a amostra A-CS em relação a AT-CS, onde houve o incremento de 151 para 154 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 4 – Propriedades texturais obtidas através das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Amostra	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	A _{Ext} (m ² .g ⁻¹)	A _{Micro} (m ² .g ⁻¹)	V _T (cm ³ .g ⁻¹)	V _{Micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{Meso} (cm ³ .g ⁻¹)
A-IPA	275	50	225	0,16	0,09	0,07
AT-IPA	284	80	205	0,25	0,08	0,17
A-CS	162	21	141	0,08	0,06	0,02
AT-CS	188	34	154	0,13	0,06	0,07

Fonte: Autora, 2020.

Ambas as séries de amostras denotaram o aumento do valor da área superficial específica BET, área externa, volume total de poros e, concomitantemente, houve a manutenção dos volumes microporosos, este último demonstrando a dificuldade para lixiviar Si estrutural de uma zeólita unidimensional como a ZSM-23. Isto sugere que, o efeito do tratamento pós-síntese na amostra A-IPA promove a conversão parcial da microporosidade em mesoporosidade, através da extração de Si estrutural. Já no caso da amostra sintetizada com sementes, provavelmente, ocorre uma baixa taxa de lixiviação de silício da estrutura, ocorrendo preferencialmente à remoção de defeitos e/ou material amorfo que estavam obstruindo os microporos da amostra A-CS. Os valores de V_{Meso} apresentados pelas amostras modificadas corroboram os resultados obtidos por BJH, denotando a obtenção de estruturas com porosidade bimodal.

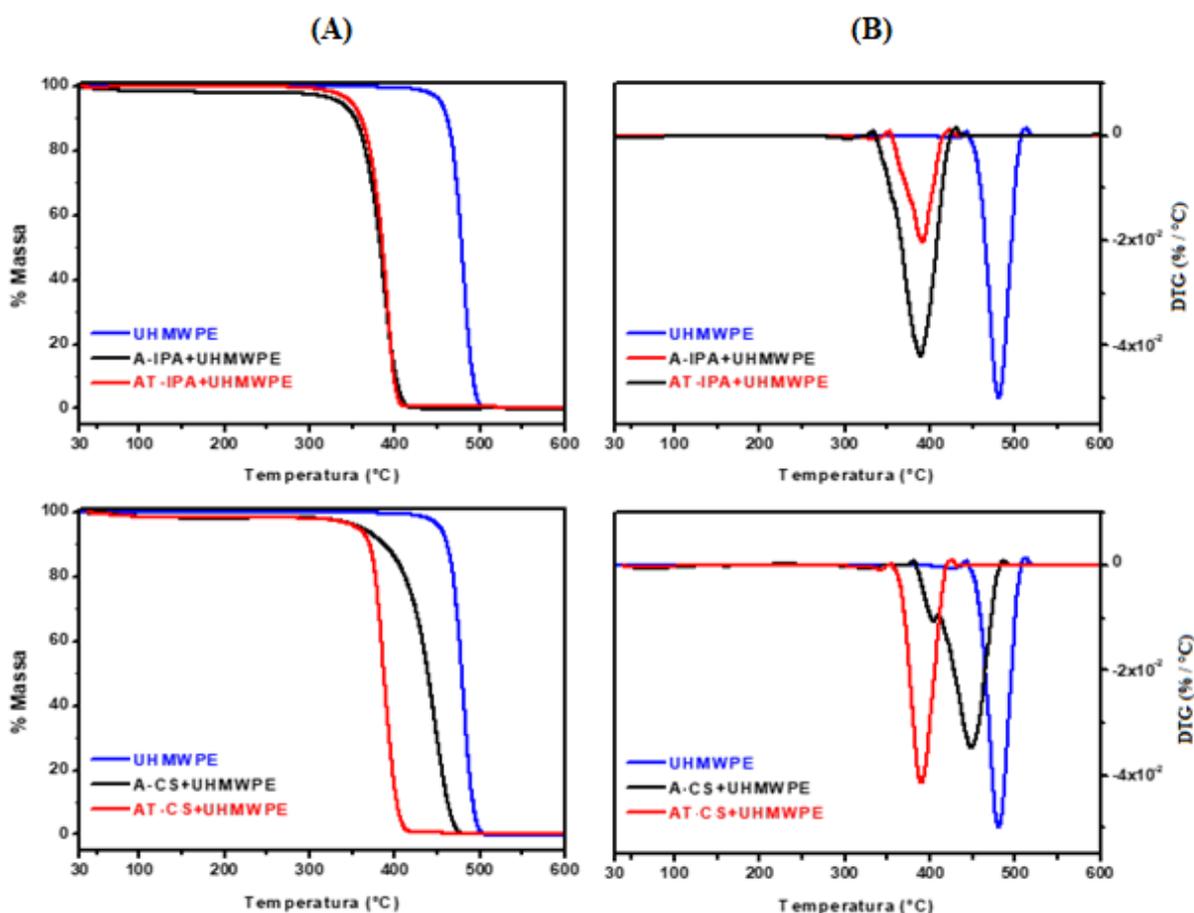
Os melhores resultados de distribuição de diâmetro de poros e das propriedades texturais por parte do material sintetizado com IPA, e sua respectiva modificada AT-IPA, deve-se a um dos papéis exercidos pela isopropilamina como agente direcionador de estrutura. Esta atua preenchendo os poros da zeólita microporosa, levando a materiais com maiores valores de área e volume quando comparados a zeólitas sintetizadas somente com cristais sementes e, com isto, o tratamento pós-síntese leva a uma maior introdução de mesoporosidade na estrutura zeolítica.

5.5 Degradação termocatalítica do UHMWPE

As curvas de perda de massa da degradação do UHMWPE com e sem catalisador sob a taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ são mostradas na Figura 14. Observa-se que a degradação do polímero ocorre em um único estágio, conforme a ocorrência de somente um pico nas curvas

DTG, ao qual está associado à evaporação ou volatilização de produtos mais leves, e que a adição dos catalisadores reduz a temperatura de decomposição em comparação ao polímero puro.

Figura 14 – Curvas (a) TG e (b) DTG do processo de termodegradação catalítica do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

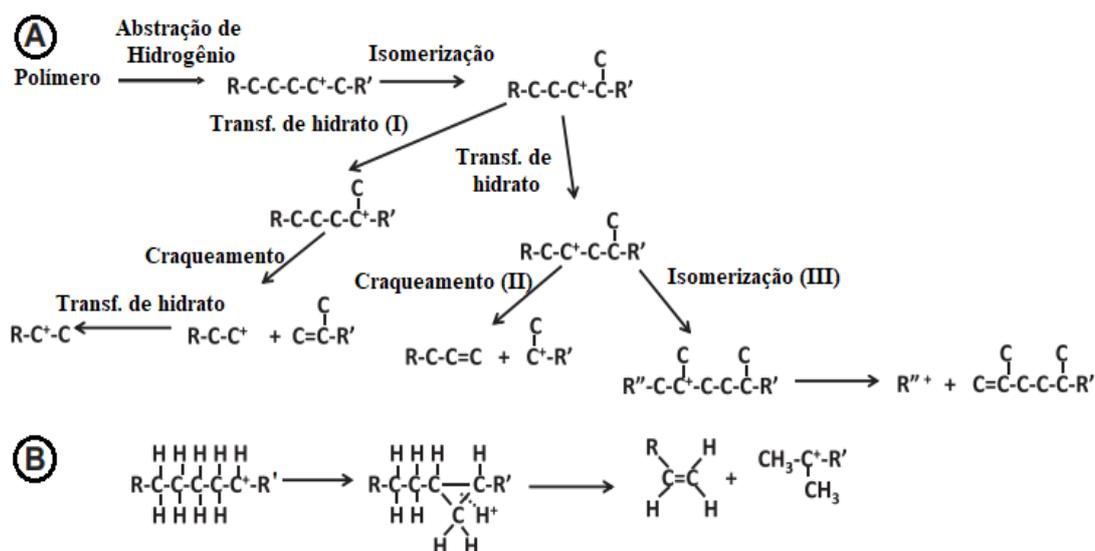


Fonte: Autora, 2020.

Durante o processo de degradação, as macromoléculas poliméricas do UHMWPE são quebradas na superfície externa do catalisador, o qual se derrete e se espalha entre as partículas das zeólitas, espalhando-se através da superfície externa e dos sítios ácidos do catalisador, se difundindo através do filme de polímero como um produto ou reagindo posteriormente dentro poros das zeólitas (MARCILLA, BELTRÁN e NAVARRO, 2006; PINTO *et al.*, 1999). As reações continuam via carbocátion como um estado de transição, as quais são regidas pela natureza do carbocátion formado (Figura 15-A), e tão como pela natureza e força dos sítios

ácidos. A degradação térmica ocorre apenas por um único mecanismo de reação (Figura 15-B), enquanto que a presença dos sítios ácidos na superfície do catalisador fornece diferentes mecanismos de reação (ISHIHARA *et al.*, 2012).

Figura 15 – Reações via carbocátion (a) regidas pela natureza do carbocátion formado, e (b) degradação térmica por um único mecanismo de reação.



Fonte: Adaptado de ISHIHARA *et al.*, 2012.

A autodegradação térmica do polímero consiste em diversos processos complexos, como cisão de cadeia aleatória, transferência de radical, dentre outros, os quais ocorrem simultaneamente durante a degradação. Na verdade, essas etapas têm suas taxas e energias de ativação individuais. O método TG/DTG é capaz de mensurar a taxa geral da degradação e a energia de ativação aparente do processo. Especialmente, no caso da degradação catalítica de polímeros, torna-se mais complexo discutir a taxa de degradação em função das propriedades estruturais dos catalisadores. Sabe-se que a atividade do catalisador é baseada na formação de intermediários reativos para reduzir a energia de ativação das reações parciais correspondentes. Este efeito reduz a energia de ativação aparente do processo de degradação térmica. Os catalisadores não podem afetar a entalpia de cisão da ligação C–C durante a decomposição (KAMINSKY e HARTMAN, 2000).

Os dados de perda de massa obtidos a partir das curvas TG/DTG (Figura 14) foram previamente convertidos em dados de conversão, antes de serem submetidos ao tratamento

cinético pelo modelo de Ozawa-Flynn-Wall. Assumindo que a perda de massa total corresponde a 100% de conversão, assim, a massa perdida na menor temperatura foi normalizada em relação à perda de massa total originada da curva de conversão.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos através das curvas TG/DTG da termodegradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se notar que todas as zeólitas causaram efeitos de decomposição, reduzindo consideravelmente a temperatura inicial e final de degradação do polímero.

Tabela 5 – Resultados obtidos das curvas TG/DTG da termodegradação do UHMWPE sob a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Amostra	^a T _{Inicial} ($^{\circ}\text{C}$)	^a T _{Final} ($^{\circ}\text{C}$)	^b Perda de massa (%)	^c Teor de coque (%)
UHMWPE	426	512	100	---
A-IPA	325	428	95.37	4.63
AT-IPA	325	416	98.40	1.60
A-CS	335	483	97.25	2.75
AT-CS	335	425	98.10	1.90

Fonte: Autora, 2020.

^aObtido através da curva DTG.

^bNa temperature final $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

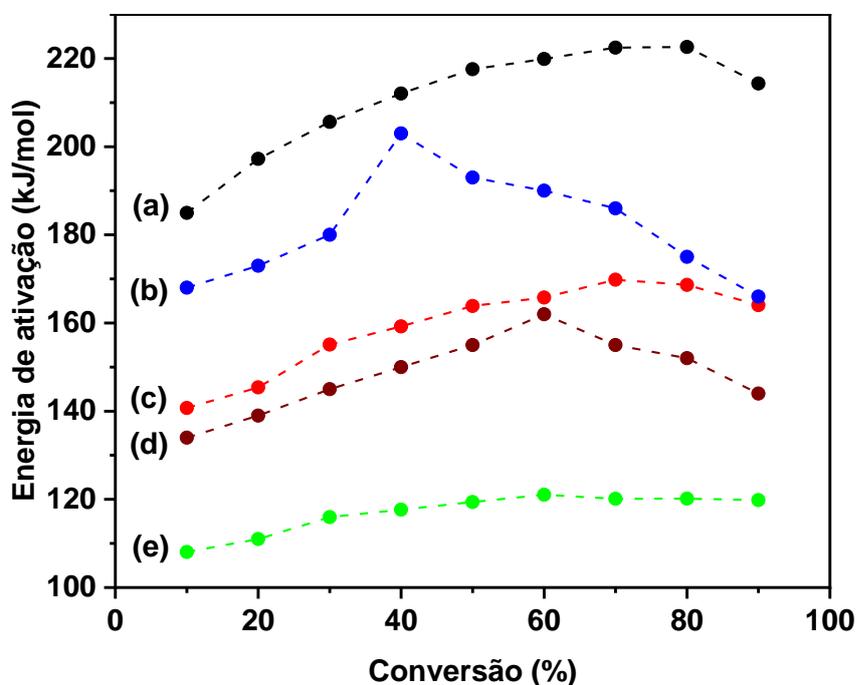
^cCalculado através da Equação (3).

Comparando as zeólitas entre si, observa-se que as zeólitas modificadas proporcionaram os menores valores de temperatura final em relação às suas precursoras. Esse fato pode ser explicado pela maior acessibilidade das macromoléculas poliméricas aos sítios ativos desses materiais, bem como pela redução da via difusional dos produtos formados. A presença de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento promove a deposição de coque na superfície externa e a abertura dos poros, bloqueando a via difusional das moléculas no interior dos microporos. A formação de coque na superfície dos catalisadores modificados é reduzida em relação aos materiais precursores, possivelmente por serem constituídos por um sistema de poros bimodal (micro-mesoporos), que são eficazes na supressão de depósitos de carbono.

A Figura 16 apresenta os valores da energia de ativação em função da conversão para a degradação do UHMWPE puro e com os catalisadores. A decomposição térmica do UHMWPE

puro apresentou uma energia de ativação média em torno de $211 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A adição de zeólitas apresentou redução nos valores de E_a em relação ao polímero puro, mostrando a forte influência da acidez do catalisador na reação de degradação. Os catalisadores modificados revelaram menor nível energético necessário para a decomposição do UHMWPE em relação aos materiais precursores, com A-IPA $159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para AT-IPA $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e A-CS $181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para AT-CS $148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Figura 16 – Energia de ativação versus conversão do processo de termodegradação do UHMWPE: (a) UHMWPE, (b) A-CS+UHMWPE, (c) A-IPA+UHMWPE, (d) AT-CS+UHMWPE e (e) AT-IPA+UHMWPE .



Fonte: Autora, 2020.

Os resultados de energia de ativação, acidez e propriedades texturais obtidos, mostram que a degradação do UHMWPE sob as zeólitas é influenciada não apenas pelo caráter ácido dos materiais, sendo outro fator preponderante, a presença de micro-mesoporosidade nestes materiais, o que promove uma difusão mais fácil do reagente/produtos para os sítios ácidos internos (mais ativos) das estruturas zeolíticas.

6 CONCLUSÕES

- A amostra sintetizada com isopropilamina apresentou a obtenção da fase MTT pura. Em contrapartida, o material obtido a partir do uso de cristais sementes e sem agente direcionador de estrutura apresentou traços de contaminação pela fase ZSM-5.
- O tratamento pós-síntese não acarretou variações na intensidade dos picos das zeólitas, havendo a manutenção da estrutura cristalina da fase MTT. A ordem de cristalinidade obtida foi: A-IPA (100%) > AT-IPA (92%) > A-CS (63%) > AT-CS (62%);
- As curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas apresentaram quatro eventos de perda de massa para a amostra sintetizada com IPA (7,7% de perda total), comprovando a inserção do composto orgânico a estrutura;
- O material obtido somente com cristais sementes (6,9% de perda total) apresentou dois eventos principais característicos de materiais isentos de agentes direcionador de estrutura;
- As isotermas de adsorção-dessorção apresentadas pelas amostras sintetizadas foram as do Tipo I, características de materiais microporosos. Após a realização do tratamento pós-síntese, as amostras tratadas apresentaram isotermas combinadas dos tipos I e IV, as quais indicam a presença de um sistema bimodal de poros (micro-mesoporos);
- Todos os catalisadores apresentaram perfis de TPD-NH₃ similares, com dois eventos principais de dessorção;
- O tratamento pós-síntese proporcionou uma redução da densidade dos sítios ácidos fracos e um incremento da densidade de sítios ácidos fortes e total para a amostra AT-IPA em relação a sua precursora;
- Os catalisadores modificados apresentaram menor nível energético necessário para a decomposição do UHMWPE em relação aos materiais precursores, com A-IPA 159 kJ.mol⁻¹ para AT-IPA 117 kJ.mol⁻¹ e A-CS 181 kJ.mol⁻¹ para AT-CS 148 kJ.mol⁻¹.

REFERÊNCIAS

AGUADO, J.; SOTELO, J.; SERRANO, D.; ESCOLA, J.; GARAGORRI, E.; FERNÁNDEZ, J. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, p. 11-16, 2000.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 7982-7992, 2008.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. **Waste Management**, v. 29, p. 2625–2643, 2009.

ALI, M. F.; AHMED, S.; QURESHI, M. S. catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1109–1120, 2011.

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

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

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373–380, 1951.

BIANCHI, O.; MARTINS, J. N.; FIORIO, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; CANTO, L. B. Changes in activation energy and kinetic mechanism during EVA crosslinking. **Polymer Testing**. v. 30, p.616-624, 2011.

BLEKEN, F.; BARBERA, K.; BONINO, F.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.; BORDIGA, S.; BEATO, P.; JANSSENS, T.; SVELLE, S. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 62-73, 2013.

BOUGHATTAS, I.; FERRY, M.; DAUVOIS, V.; LAMOUREUX, C.; DANNOUX-PAPIN, A.; LEONI, E.; BALANZAT, E.; ESNOUF, S. Thermal degradation of γ -irradiated PVC: II- Isothermal experiments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 209-218, 2016.

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

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 1^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1974.

EXXON. Exxon Mobil Oil Corp. Chester, A. W.; Garwood, W. E. **Catalytic process for manufacture of low pour lubricating oils**. US Pat. n. 4.414.097, 1983 Nov 8.

COELHO, A.; COSTA, L.; MARQUES, M.; FONSECA, I.; LEMOS, M.; LEMOS, F. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 183-91, 2012.

CHEN, Y.; LI, C.; WANG, L.; ZHANG, M.; LIANG, C. Seed-assisted synthesis of ZSM-23 zeolites in the absence of alkali metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 252, p. 146-153, 2017.

CHEN, Y., LI, C., CHEN, X., LIU, Y., & LIANG, C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 216–224, 2018.

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

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

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

DAYYOUB, T.; MAKSIMKIN, A.V.; KALOSHKIN, S.; KOLESNIKOV, E.; CHUKOV, D. DYACHKOVA, T. P.; GUTNIK, I. The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline. **Polymers**, v.11, p. 23-37, 2019.

DEBECKER, D.; COLBEAU-JUSTIN, F.; SANCHEZ, C.; CHAUMONNOT, A. Universite Catholique de Louvain (UCL)Centre National de la Recherche Scientifique CNRSUniversite Pierre et Marie Curie (Paris 6) IFP Energies Nouvelles. **Process for metathesis of olefins using a catalyst based on a spherical material has porosity Hierarchical comprising metal oxide particles entrapped in a matrix comprising silicon oxide**, FR Pat. 3007029, 13 Jun., 2013.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

DURMUŞ, A.; KOÇ, S.; POZAN, G.; KAŞGÖZ, Z. Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p. 316-22, 2005.

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

ERNST, S.; KUMAR, R.; WEITKAMP, J. Studies on the Kinetics of ZSM-23 Crystallization. **American Chemical Society Symposium Series**, v. 398, p. 560–573, 1989.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F., WEITKAMP, J. (eds) **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2^a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 161.

FENG, R., YAN, X., HU, X., WANG, Y., LI, Z., HOU, K., & LIN, J. Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance. **Journal of Porous Materials**, v. 25, p. 1743–1756, 2018.

FENG, S.; XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts Chemical Research**, v. 34, p. 234-247, 2001.

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

FLYNN, J.; WALL, L. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 70A, p. 487-523, 1966.

GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2ªed. Caracas: EDIT; 2000. p. 352.

GOUNDER, R. Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, p. 2877-2886, 2014.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

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

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

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

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 2121-2131. 2006.

HUJURI, U.; GHOSHAL, A. K.; GUMMA, S. Modeling pyrolysis kinetics of plastic mixtures. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n° 10, p. 1832–1837, 2008.

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

KAMINSKY, W.; HARTMAN, F. New Pathways in Plastics Recycling, **Angewandte Chemie**, v. 39, p.331-333, 2000.

KARGE, H. G. In: G. ÖHLMANN, H. PFEIFER, FRICKE, R. (eds), **Catalysis and adsorption by zeolites**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 65, Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 133.

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

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

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

KURTZ, S. M. **The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement**. New York: Elsevier, 2004.

LEE, K. H.; NOH, N.; SHIN, D. H.; SEO, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 78, p. 539-544, 2002.

LEZCANO-GONZALEZ, I.; DEKA, U.; ARSTAD, B.; VAN YPEREN-DE DEYNE, A.; HEMELSOET, K.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; WECKHUYSEN, B.;

BEALE, A. Determining the storage, availability and reactivity of NH₃ within Cu-Chabazite-based ammonia selective catalytic reduction systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 1639–1650, 2014.

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

LIU, W.; HU, C.; YANG, Y.; TONG, D.; LI, G.; ZHU, L. Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1025–1032, 2010.

LIU, W. J.; TIAN, K.; JIANG, H.; ZHANG, X. S.; YANG, G. X. Preparation of liquid chemical feedstocks by co-pyrolysis of electronic waste and biomass without formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 1-7, 2013.

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

MA, C.; YU, J.; WANG, B.; SONG, Z.; XIANG, J.; HU, S.; SU, S.; SUN, L. Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 433–450, 2016.

MA, L.; CHENG, Y.; CAVATAIO, G.; MCCABE, R.W.; FU, L.; LI, J. In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH₃-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 428–437, 2014.

MANOS, G.; GARFORTH, A.; DWYER, J. Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene on an Ultrastable-Y Zeolite. Nature of Initial Polymer Reactions, Pattern of Formation of Gas and Liquid Products, and Temperature Effects. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1203-1208, 2000a.

MANOS, G.; GARFORTH, A.; DWYER, J. Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1198-1202, 2000b.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 222-229, 2006.

MARCILLA, A.; GÓMEZ-SIURANA, A.; VALDÉS, F. Catalytic cracking of low-density polyethylene over H-Beta and HZSM-5 zeolites: Influence of the external surface. Kinetic model. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 197-204, 2007.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M.; NAVARRO, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 78-86, 2009.

MENDONÇA, T. R. D.; SANTOS, J. R.; SARMENTO, L. R. A.; SILVA, D. C. M.; CYSNEIROS, O. M. S.; SILVA, A. O. S. Synthesis of high-silica ZSM-5 with seeds in the presence of ethanol and amine. **Cerâmica**, v. 65, n° 375, p. 378-387, 2019.

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

MILINA, M.; MITCHELL, S.; MICHELS, N.; KENVIN, J.; PEREZ-RAMIREZ, J. Interdependence between porosity, acidity, and catalytic performance in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by post-synthetic modification. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 398-407, 2013.

MOINUDDIN, S. M.; MOHAMMAD, M. R.; MOHAMMED, M. Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel. **Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications**, v. 1, p. 1–12, 2011.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Crystallization and porosity of ZSM-23. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 2-3, p. 253-262, 2011.

MURAZA, O.; BAKARE, I. A.; TAGO, T.; KONNO, H.; ADEDIGBA, A.; AL-AMER, A. M.; YAMANI, Z. H.; MASUDA, T. Controlled and rapid growth of MTT zeolite crystals with

low-aspect-ratio in a microwave reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 367–376, 2013.

OHKITA, H.; NISHIYAMA, R.; TOCHIHARA, Y.; MIZUSHIMA, T.; KAKUTA, N.; MORIOKA, Y.; UENO, A.; NAMIKI, Y.; TANIFUJI, S.; KATOH, H.; SUNAZYKA, H.; NAKAYAMA, R.; KUROYANAGI, T. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 3112-16, 1993.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-86, 1965.

OZAWA, T. A New Method of Quantitative Differential Thermal Analysis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 39, p. 2071-85, 1966.

PARK, J.; KIM, J.; SEO, G. The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p. 495-501, 2002.

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

PINAR, A. B.; WRIGHT, P. A.; GÓMEZ-HORTIGUELA, L.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis of Ferrierite Zeolite with Pyrrolidine as Structure Directing Agent: A Combined X-ray Diffraction and Computational Study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 129, p. 164-172, 2010.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Pyrolysis of plastic wastes: 2. Effect of catalyst on product yield. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 57-71, 1999.

EXXON. Exxon Mobil Oil Corp. Plank, C. J.; Rosinski, E. J.; Rubin, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-23 and synthesis thereof**. US Pat. n. 4.076.842, 1978 Feb 28.

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

RAMASAMY, K.; ZHANG, H.; SUN, J.; WANG, Y. Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical HZSM-5 zeolites. **Catalysis Today**, v. 238, p. 103-110, 2014.

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

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

SAKATA, Y.; UDDIN, A.; MUTO, A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 135-155, 1999.

SERRANO, D.; PINNAVAIA, T.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.; PERAL, A.; VILLALBA, L. Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. **Catalysis Today**, v. 227, p. 15-25, 2014.

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

SOMMER L, MORES D, SVELLE S, STÖCKER M, WECKHUYSEN BM, OLSBYE U. Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 132, p. 384-394, 2010.

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

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

SVELLE, S.; SOMMER, L.; BARBERA, K.; VENNESTRØM, P.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.; BORDIGA, S.; PAN, Y.; BEATO, P. How defects and crystal morphology control the effects of desilication. **Catalysis Today**, v. 168, p. 38-47, 2011.

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

TAKUMA, K.; UEMICHI, Y.; SUGIOKA, M.; AYAME, A. Production of Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Degradation of Polyolefins over H-Gallosilicate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 1076-1082, 2001.

THOMPSON, R. W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis. **Molecular Sieves: Science and technology**, v. 1, p. 1-33, 1998.

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

TIPTIPAKORN, S. DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMDUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1265-1278, 2007.

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

UEMICHI, Y.; NAKAMURA, J.; ITOH, T.; SUGIOKA, M.; GARFORTH, A.; DWYER, J. Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation

Using Silica–Alumina and HZSM-5 Zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 385-390, 1999.

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

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.-P.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: Peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, p. 3408–3416, 2013.

VIDAL, F. GOWDA, R. R.; CHEN, E. Y. X. Chemoselective, Stereospecific, and Living Polymerization of Polar Divinyl Monomers by Chiral Zirconocenium Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 9469–9480, 2015.

WANG, D.; GAO, F.; PEDEN, C.H.; LI, J.; KAMASAMUDRAM, K.; EPLING, W.S. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over a CuSSZ-13 catalyst prepared by a solid-state ion-exchange method. **ChemCatChem**, v. 6, p. 1579–1583, 2014.

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

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

WU, Q.; WANG, X.; MENG, X.; YANG, C.; LIU, Y.; JIN, Y.; YANG, Q.; XIAO, F-S. Organotemplate-free, seed-directed, and rapid synthesis of Al-rich zeolite MTT with improved catalytic performance in isomerization of m-xylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.186, p. 106-112, 2014.

XU, J.; JUNG, K.; ATME, A.; SHANMUGAM, S.; BOYER, C. A Robust and Versatile Photoinduced Living Polymerization of Conjugated and Unconjugated Monomers and Its Oxygen Tolerance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 5508–5519, 2014.

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

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