



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



DANIELE DA SILVA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COM ESTRUTURA POROSA
HIERARQUIZADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PLÁSTICOS**

MOSSORÓ-RN

2017

DANIELE DA SILVA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COM ESTRUTURA POROSA
HIERARQUIZADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PLÁSTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Di Souza.

MOSSORÓ-RN

2017

Ficha catalográfica gerada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas e
Diretoria de Informatização (DINF) - UERN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48s Oliveira, Daniele da Silva
 Síntese e caracterização de zeólitas com estrutura porosa
 hierarquizada aplicada na degradação térmica de plásticos. /
 Daniele da Silva Oliveira. - Mossoró, RN, 2017.
 113p.

 Orientador(a): Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira.
 Coorientador(a): Prof. Dr. Luiz Di Souza.

 Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em
 Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do
 Norte.

 1. Zeólitas. 2. Dessilicação. 3. Reestruturação. 4.
 Craqueamento Catalítico. I. Caldeira, Vinícius Patrício da Silva.
 II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
 III. Título.

DANIELE DA SILVA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COM ESTRUTURA POROSA
HIERARQUIZADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PLÁSTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em: 07 de março de 2017.

Comissão Examinadora:

Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira-UERN (Orientador)

Dra. Anne Gabriella Dias Santos-UERN

Dr. João Maria Soares-UERN

Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher-UFRN

A meus pais, Pedro Batista de Oliveira e Maria Helena da Silva Oliveira, a quem devo a formação de uma vida, e as minhas amadas sobrinhas, Joyce, Jayane e Rhuanna, pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Àquele que é digno de toda honra, glória, majestade e adoração e se dispôs a guiar meus passos no caminho reto, dando-me forças e coragem para vencer os obstáculos do dia a dia. A **Deus**, por me ajudar nas horas em que precisei de auxílio, a ele dedico toda a minha vida e gratidão.

Aos meus pais, **Pedro Batista de Oliveira** e **Maria Helena da Silva Oliveira**, a quem devo a formação de uma vida. Obrigada por ter me ensinado a maior de todas as lições, que é ter caráter, dignidade e respeito pelo próximo

Ao meu orientador, Prof. Dr. **Vinícius Patrício da Silva Caldeira**, os meus mais sinceros agradecimentos por suas orientações, sem as quais a realização desse trabalho não seria possível. Aos professores, Dra. **Anne Gabriella Dias Santos** e Dr. **Luiz Di Souza**, a amizade, dedicação, incentivo e confiança de vocês, foram os fatores que mais pesaram na minha formação. Os seus ensinamentos foram muitos valiosos e estarão comigo durante a minha vida profissional e pessoal.

A toda minha família, em especial, aos meus irmãos, **Eliane, Edilene, Natanael e Ruth**, a minha prima **Vânia**, as minhas amadas sobrinhas, **Joyce, Jayane e Rhuanna**, pelo apoio, amizade, amor e carinho.

Aos professores da banca examinadora, Dr. **João Maria Soares** e Dra. **Sibele Berenice Castellã Pergher**, por contribuírem nesta importante etapa.

Aos meus colegas e amigos do LACAM, **Alex, Adriana, Adrienne, Alexandra, Bebel, Bia, Ewellany, Gustavo, Jesyka, Joice, Kaline, Larissa, Luana, Marília, Miguel, Natalia, Naty, Rafael, Rodrigo, Rubinho, Tamara e Thayanne**, por estarem sempre dispostos a ajudarem no que for preciso e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos, **Gracinha, Crislânia, Flaviano, Lucas e Luzia**, pela amizade.

Aos meus colegas de Mestrado, **Camila, Douglas, Fernanda, Helton, Lázaro, Leonardo, Maykon, Mônica, Nicole, Danielle, Shaline e Thaís**, pelos momentos de alegria.

A **Capes** - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade.

E por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

A síntese de zeólitas ausentes de Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura (AODE), com o auxílio de cristais de sementes zeolíticas abre um novo caminho, robusto e ambientalmente correto para o desenvolvimento de catalisadores microporosos industriais. No entanto, as restrições difusionais aos reagentes, causadas pelos microporos, limitam o uso das zeólitas no processamento de moléculas volumosas. Isto demanda o desenvolvimento de materiais que combinem as propriedades desses catalisadores microporosos com as de materiais mesoporosos. A dessilicação tem sido um dos métodos mais utilizados para criar mesoporos em zeólitas. Além disso, o tratamento alcalino pode ocasionar a reestruturação em zeólitas, provocando uma porosidade secundária e tornando os sítios ácidos mais acessíveis. Desta forma, o presente trabalho objetivou gerar mesoporos nas zeólitas ZSM-12, ZSM-12 sem o uso de Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura (AODE) e ZSM-5, e assim obter estruturas zeolíticas hierarquizadas, bem como verificar sua atividade catalítica em reações de degradação de polietileno de baixa densidade (PEBD). A dessilicação foi realizada com as zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5 por tratamento com NaOH. A reestruturação foi efetuada com a zeólita ZSM-5, em presença e ausência de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), usando uma solução de NH₄OH. Foi possível obter o material ZSM-V ausente de AODE com picos referentes à ZSM-12 e ZSM-5, utilizando a ZSM-12 como semente. Os resultados obtidos para a zeólita ZSM-5 submetida ao processo de dessilicação demonstraram-se eficientes no desenvolvimento de uma porosidade secundária. Entretanto, para as amostras ZSM-12 e ZSM-V, o procedimento de dessilicação precisa ser aperfeiçoado. A reestruturação utilizada nas amostras de ZSM-5 foi eficaz, gerando uma porosidade secundária ordenada na faixa inicial dos mesoporos. Dentre os catalisadores avaliados, a zeólita ZSM-5 e a amostra hierarquizada por reestruturação apresentaram os resultados mais eficientes na reação de degradação do PEBD, proporcionando uma redução na temperatura máxima de degradação de até 19 °C. Tais materiais, além de inovadores, demonstraram ser promissores para aplicação industrial.

Palavras-chave: Zeólitas. Dessilicação. Reestruturação. Craqueamento Catalítico.

ABSTRACT

Synthesis of zeolites absent from Organic Structure-Building Agents (AODE) with the aid of zeolite seed crystals opens a new, robust and environmentally correct pathway for the development of industrial microporous catalysts. The diffusional constraints on the reactants, caused by the micropores, limit the use of the zeolites in the processing of voluminous molecules. This calls for the development of materials that combine the properties of these microporous catalysts with those of mesoporous materials. Desiccation has been one of the most widely used methods to create mesopores in zeolites. In addition, the alkaline treatment can cause the restructuring in zeolites, causing secondary porosity and making the acidic sites more accessible. Thus, the present work aimed to generate mesopores in ZSM-12 zeolites, ZSM-12 without the use of Organic Structure-Building Agents (AODE) and ZSM-5, to obtain hierarchical zeolitic structures as well as to verify their catalytic activity in reactions of low density polyethylene (LDPE) degradation. Desilicification was performed with zeolites ZSM-12, ZSM-V and ZSM-5 by treatment with NaOH. ZSM-5 zeolite, in the presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), using a solution of NH₄OH. The ZSM-V material absent from AODE was obtained with ZSM-12 and ZSM-5 peaks, using ZSM-12 as seed. The results obtained for the ZSM-5 zeolite submitted to the desilication process proved to be efficient in the development of a secondary porosity. However, for the ZSM-12 and ZSM-V samples, the desilication procedure needs to be improved. The restructured ZSM-5 samples were efficient, generating secondary ordered porosity in the initial range of mesopores. The ZSM-5 zeolite and the restructured hierarchical sample showed the most efficient results in the degradation reaction of LDPE, resulting in a reduction in the maximum degradation temperature of up to 19 °C. These materials, in addition to being innovative, have proven to be promising for industrial application.

Keywords: Zeolites. Desilication. Restructuring. Catalytic Cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas.....	21
Figura 2- Tipos de seletividade geométrica.....	24
Figura 3- Unidades de construção estrutural da zeólita ZSM-5.....	26
Figura 4- a) anel de 10 MR visto no plano [100], b) anel de 10 MR visto no plano [010], c) estrutura MFI vista na direção [010] e d) estrutura MFI vista na direção [100].....	26
Figura 5- Estrutura e sistema de poros da zeólita ZSM-5.....	26
Figura 6- a) unidade de construção infinita da MTW construída a partir de sete correntes zz, b) unidades 5-[1,1] vistas ao longo do eixo da cadeia e c) PerBU construído a partir de unidades de construção infinitas.....	28
Figura 7- a) anel de 12 membros visto no plano [010] e b) estrutura da ZSM-12 em 3D.....	28
Figura 8- Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica..	32
Figura 9- Ilustração das várias formas de combinações hierárquicas de micro e mesoporos.....	33
Figura 10- Esquema representativo da nanomoldagem.....	36
Figura 11- Ilustração esquemática da síntese de zeólita mesoporosa sintetizada usando um molde de nanotubos de carbono.....	37
Figura 12- Esquema representativo da obtenção de mesoporosidade intracristalina em zeólitas utilizando-se de nanopartículas de carbono como molde.....	38
Figura 13- Esquema ilustrativo da interação do organosilano com unidades protozeolíticas da zeólita ZSM-5.....	39
Figura 14- a) modelo molecular de tensioativo 18-N3-18, b) Imagem de MEV, c e d) imagens de MET e e) padrão DRX do MMS.....	40
Figura 15- Esquema representativo da desaluminação em zeólitas para a criação de mesoporos.....	42
Figura 16- a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e b) isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita Y desaluminizada.....	42
Figura 17- Esquema representativo da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.....	43
Figura 18- Processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino.....	44
Figura 19- Dessilicação a) MEV da ZSM-5 padrão e b) MEV da amostra de ZSM-5 após o tratamento alcalino.....	44
Figura 20- Influência da razão Si/Al na dessilicação da zeólita ZSM-5.....	46

Figura 21- Ilustração da dessilicação de zeólitas por hidróxidos de tetraalquilamônio e NaOH.....	48
Figura 22. Ilustração de como a afinidade do PDA a superfície da zeólito influência a taxa de dissolução da zeólita e a formação de mesoporos.....	50
Figura 23- Representação do tratamento alcalino pelo método convencional e micro-ondas.....	52
Figura 24- Ilustração da dessilicação empregando o método convencional e micro-ondas...	52
Figura 25- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-5.....	59
Figura 26- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-12.....	60
Figura 27- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-V.....	62
Figura 28- Fluxograma da Dessilicação Pelos Métodos de aquecimento Convencional e Micro-ondas.....	64
Figura 29- Fluxograma da Reestruturação Pelo Método Convencional e Micro-ondas.....	65
Figura 30- Procedimentos de calcinação utilizados nesse trabalho.....	66
Figura 31- Difratoograma de raios-X padrão das zeólita a) ZSM-5 e b) ZSM-12.....	68
Figura 32- Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para as zeólitas ZSM-5 e ZSM-12.....	69
Figura 33- Difratoogramas da semente ZSM-12 e da ZSM-V 0 dia na estufa.....	74
Figura 34- Difratoogramas das zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5.....	75
Figura 35- Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das zeólitas sintetizadas.....	76
Figura 36- Micrografias das zeólitas (A) ZSM-12 com escala de 2 µm, (B) ZSM-5 com escala de 2 µm, (C) ZSM-5 com escala de 500 nm, (D) ZSM-V com escala de 20 µm e (E) ZSM-V com escala de 2 µm.....	78
Figura 37- Difratoogramas da zeólita ZSM-12 e das amostras C-12 e M-12.....	79
Figura 38- Isotermas das amostras ZSM-12, C-12 e M-12.....	81
Figura 39- Micrografia da amostra C-12 com escala de 2 µm.....	82
Figura 40- Difratoogramas da zeólita ZSM-V e das amostras C-V e M-V.....	82
Figura 41- Isotermas das amostras ZSM-12, C-12 e M-12.....	84
Figura 42- Difratoogramas da zeólita ZSM-5 e das amostras C-5 e M-5 (A) escala de intensidade real e (B) escala de intensidade normalizada.....	85
Figura 43- Isotermas das amostras ZSM-5, C-5 e M-5.....	87
Figura 44- Distribuição do diâmetro de poro e volume de poro acumulativo das amostras..	88
Figura 45- Micrografia das zeólitas (A) C-5 com escala de 5 µm, (B) C-5 com escala de 2 µm, (C) C-5 com escala de 1 µm, (D) M-5 com escala de 5 µm e (E) M-5 com escala de 2	

μm	89
Figura 46- Difractogramas da zeólita ZSM-5 e das amostras ZRC-SC, ZRC-CC, ZRM-SC e ZRM-CC.....	91
Figura 47- Isotermas das amostras ZSM-5, ZRC-SC, ZRC-CC, ZRM-SC e ZRM-CC.....	92
Figura 48- Critério de KEII aplicado nas amostras a) ZSM-5 e b) ZRC-SC.....	93
Figura 49- Método t plot Harkins-Jura-de Boer aplicada nas amostras a) ZSM-5 b) ZRC-SC na faixa de $0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$ e c) ZRC-SC $0,30 < t \text{ [nm]} < 0,37$	94
Figura 50- Distribuição do diâmetro de poro e volume de poro acumulativo das amostras	95
Figura 51- Comparação entre o volume adsorvido experimental e o obtido pelo método NL-DFT para a amostra ZRC-SC.....	96
Figura 52- Micrografia das zeólitas (A) ZSM-5 com escala de $50 \mu\text{m}$, (B) ZSM-5 com escala de $2 \mu\text{m}$, (C) ZRC-SC com escala de $2 \mu\text{m}$ e (D) ZRC-SC com escala de $2 \mu\text{m}$	97
Figura 53- Curvas de DTG das misturas do PEBD com os catalisadores.....	99
Figura 54 Curvas DSC para as misturas do PEAD com os catalisadores.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.....	22
Tabela 2 - Classificação de algumas zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais.....	23
Tabela 3- Resumo dos tratamentos e nomenclaturas utilizados nesse trabalho.....	67
Tabela 4- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂ e razão de Si/Al teórica e real.....	77
Tabela 5- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-12 e M-12.....	80
Tabela 6- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂ das amostras.....	81
Tabela 7- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-V e M-V.....	83
Tabela 8- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂ das amostras.....	84
Tabela 9- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-5 e M-5.....	86
Tabela 10- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂ das amostras.....	87
Tabela 11- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras reestruturadas.....	92
Tabela 12- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂ e razão de Si/Al teórica e real.....	93
Tabela 13- Dados termogravimétricos das misturas do PEBD com os catalisadores.....	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AODE	- Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura.
BET	- Modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller.
CTABr	- Brometo de cetiltrimetilamônio.
C-5	-Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
C-12	-Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
C-V	-Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
DRX	- Difração de Raios-X.
DTG	- Termogravimetria derivada.
DSC	-Calorimetria Exploratória Diferencial.
FRX	- Espectrometria por Fluorescência de Raios-X.
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> .
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura.
MFI	- Topologia da Zeólita ZSM-5 definida pela <i>International Zeolite Association (IZA)</i> .
MTW	- Topologia da Zeólita ZSM-12 definida pela <i>International Zeolite Association (IZA)</i> .
M-5	-Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
M-12	-Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
M-V	-Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .
NL-DFT	- <i>Non Localized Density Functional Theory</i> , modelo matemático.
PEBD	- Polietileno de Baixa Densidade.
R. Si/Al	- Razão Silício/Alumínio.
ZRC-SC	-Aquecimento convencional em ausência de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .
ZRC-CC	-Aquecimento convencional em presença de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .
ZRM-SC	-Aquecimento no micro-ondas em ausência de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .
ZRM-CC	-Aquecimento no micro-ondas em presença de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .
ZSM-5	-Sólido cristalino microporoso classificado como Zeólita.
ZSM-12	-Sólido cristalino microporoso classificado como Zeólita.
ZSM-V	- Zeólita ausentes de AODE.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 ZEÓLITAS.....	18
3.1.1 Evolução do Estudo das Zeólitas	18
3.1.2 Estrutura das Zeólitas e Propriedades Gerais	19
3.1.3 Estrutura da Zeólita ZSM-5	25
3.1.4 Estrutura da Zeólita ZSM-12	27
3.1.5 ZSM-12 Verde	29
3.2 ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS.....	31
3.3 ESTRATÉGIAS PARA SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS.....	35
3.3.1 Obtenção de Mesoporos em Zeólitas por Síntese Direta	36
<i>3.3.1.1 Utilização de “Hard Templates”</i>	36
<i>3.3.1.2 Utilização de “Soft Templates”</i>	38
3.3.2 Obtenção de Mesoporos por Tratamentos Pós-Síntese	41
<i>3.3.2.1 Desaluminação</i>	41
<i>3.3.2.2 Dessilicação</i>	43
3.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO.....	45
3.5 APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO.....	53
3.6 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD).....	54
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	58
4.1 SÍNTESES DAS ZEÓLITAS.....	58
4.1.1 Zeólita ZSM-5	58
4.1.2 Zeólita ZSM-12	59
4.1.3 Zeólita ZSM-12 Sem o Agente Orgânico Direcionador de Estrutura (AODE) ...	61
4.2 HIERARQUIZAÇÃO POR TRATAMENTO ALCALINO.....	62
4.2.1 Dessilicação por Aquecimento Convencional	62
4.2.2 Dessilicação por Aquecimento em Micro-ondas	63

4.2.3 Reestruturação por Aquecimento Convencional.....	64
4.2.4 Reestruturação por Aquecimento em Micro-ondas.....	65
4.3 REMOÇÃO DO DIRECIONADOR ORGÂNICO.....	66
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	67
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	67
4.4.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂) a 77 K.....	69
4.4.3 Rendimento Efetivo.....	71
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
4.4.5 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	71
4.5 TERMODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE PEBD.....	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-12, ZSM-V E ZSM-5.....	73
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DESSILICADAS.....	79
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REESTRUTURADAS.....	90
5.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD).....	98
6 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas, materiais cristalinos microporosos, têm se consolidado ao longo da segunda metade do século XX, e nestas primeiras décadas do século XXI, como importantes catalisadores em processos da indústria de refino de petróleo e da indústria química e petroquímica, assim como no controle ambiental (FONSECA et al., 2010; GRECCO; RANGEL, 2013).

A vantagem do uso das zeólitas na catálise se deve a algumas características peculiares que esse material possui, tais como: alta área específica, elevada capacidade de adsorção, capacidade de troca iônica, seletividade de forma, estabilidade térmica e hidrotérmica (GROEN et al., 2005; BRAGA; MORGON, 2007; ZHANG et al., 2012).

Entre a grande diversidade de zeólitas encontram-se as zeólitas ZSM-5 e ZSM-12, ricas em silício. Essas zeólitas podem ser utilizadas como catalisador em vários tipos de reações como: craqueamento, hidrocrackeamento, alquilação e isomerização (SARSHAR et al., 2009; GIL et al., 2010; IYOKI et al., 2010; CARVALHO, 2013).

A utilização dos Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura (AODE) na síntese de zeólitas pode ocasionar inconvenientes relevantes como o elevado custo de produção, desativação do catalisador por deposição de coque oriundo da decomposição incompleta de material orgânico, contaminação da água e, principalmente, poluição do ar (KAMIMURA; ITABASHI; OKUBO, 2012; ZHANG et al., 2012; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). Deste modo, a síntese de zeólitas ausentes de AODE com o auxílio de cristais de sementes zeolíticas abre um novo caminho, robusto e ambientalmente correto para o desenvolvimento de zeólitas industriais.

Além disto, em algumas reações catalíticas, a presença exclusiva de microporos nas zeólitas cria dificuldades no transporte molecular de reagentes, produtos e acessibilidade aos centros ativos, especialmente quando estão envolvidas moléculas volumosas, criando limitações em aplicações catalíticas como o craqueamento, hidroisomerização e alquilação, uma vez que afetam o desempenho do catalisador (GROEN et al., 2004; GROEN et al., 2007; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

Com a expectativa de ultrapassar as limitações difusionais, no fim da década de 80 se deu início a busca por materiais contendo mesoporos, que resultou na síntese de materiais mesoporosos ordenados no início dos anos 90 (BECK et al., 1992; ZHAO et al., 1998). Diversas peneiras moleculares mesoporosas com tamanho de poros ajustável têm sido desenvolvidas, apresentando potencial de emprego em reações catalíticas. Contudo,

comparado às zeólitas, esses materiais mesoporosos possuem acidez e estabilidade hidrotérmica mais baixas, o que limita as suas aplicações catalíticas. Portanto, apreciáveis esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros, que combinam as propriedades intrínsecas das zeólitas, com a facilidade de difusão resultante da geração de mesoporos.

Um número significativo de procedimentos experimentais, pré ou pós-síntese, vêm sendo sugerido para a obtenção de zeólitas hierarquicamente estruturadas (GROEN et al., 2007; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008; BORGES; RANGEL, 2012; NA; CHOI; RYOO, 2013; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013; ZHANG; OSTRAT, 2016; HOFF et al., 2017). Nos últimos anos, a dessilicação tornou-se um dos métodos mais versáteis para gerar mesoporosidade em zeólitas (JUNG et al., 2015; HOFF et al., 2017; QI et al., 2017).

O tratamento alcalino também pode levar a reestruturação da zeólita, gerando porosidade secundária e tornando os sítios ácidos mais acessíveis. O emprego do tratamento de dessilicação em zeólitas demonstra grande eficiência para obtenção de zeólitas hierarquizadas e essas apresentam propriedades texturais excepcionais para difusão de moléculas volumosas, tornando-as, portanto, promissoras para a aplicação na degradação de poliolefinas como o polietileno de baixa densidade (PEBD).

A reciclagem química através do craqueamento catalítico de resíduos plásticos se apresenta como uma solução ambientalmente adequada, visto que, tal processo permite a produção de combustíveis e/ou produtos químicos que podem ser utilizados como matéria-prima em processos industriais.

Assim, a tecnologia de síntese aplicada para obtenção desses catalisadores traz benefícios para a sociedade e para o meio ambiente, tais como: a diminuição do emprego de substâncias nocivas para a síntese dos catalisadores; a reciclagem química de plásticos e a possibilidade de redução de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Gerar mesoporos nas zeólitas ZSM-12, ZSM-12 sem o uso de Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura (AODE) e ZSM-5, e assim obter estruturas zeolíticas hierarquizadas, bem como verificar sua atividade catalítica em reações de degradação de polietileno de baixa densidade (PEBD).

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar as zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 usando AODE;
- Sintetizar a zeólita ZSM-12 Verde (ZSM-V) ausente de AODE empregando sementes de ZSM-12 sintetizada com AODE;
- Caracterizar os catalisadores obtidos via análises texturais, térmicas, morfológicas e estruturais;
- Avaliar o tratamento de hierarquização nas zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5 por dessilicação com solução de NaOH, utilizando o aquecimento convencional e micro-ondas;
- Avaliar a hierarquização na ZSM-5 por reestruturação em presença e ausência do direcionador CTABr, com solução de NH₄OH, utilizando o aquecimento convencional e do micro-ondas;
- Caracterizar as zeólitas hierarquizadas via análises texturais, térmicas, morfológicas e estruturais;
- Aplicar as zeólitas na degradação termocatalítica de polietileno de baixa densidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção consta uma revisão bibliográfica dos principais fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. E tais fundamentos teóricos estão subdivididos nos seguintes temas:

- ZEÓLITAS
 - **Evolução do Estudo das Zeólitas**
 - **Estrutura das Zeólitas e Propriedades Gerais**
 - **Estrutura da Zeólita ZSM-5**
 - **Estrutura da Zeólita ZSM-12**
 - **ZSM-12 Verde**
- ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS
- ESTRATÉGIAS PARA SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS
 - **Obtenção de Mesoporos em Zeólitas por Síntese Direta**
 - Utilização de “*Hard Templates*”
 - Utilização de “*Soft Templates*”
 - **Obtenção de Mesoporos por Tratamentos Pós-Síntese**
 - Desaluminação
 - Dessilicação
- SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO
- APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO
- CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

3.1 ZEÓLITAS

3.1.1 Evolução do Estudo das Zeólitas

As zeólitas são materiais complexos, consistindo no maior grupo de silicatos com estrutura aberta (KLEIN; HURLBUT, 1977; BRECK, 1984; GRECCO; RANGEL, 2013). A primeira zeólita, hoje identificada como estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Na}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), foi descoberta em uma mina de cobre na Suécia em 1756, pelo químico e mineralogista Axel Crönstedt

(PÉREZ-PARIENTE, 2002). Esses minerais foram denominados zeólitas, nome de origem grega, composto pelas palavras ζέω (zeō) que significa ferver e λίθος (lithos) que significa pedra, ou seja, pedra que ferve, devido ao fato de tais materiais ao serem aquecidos liberarem vapor de água armazenada nos microporos.

Os primeiros estudos visavam reproduzir em laboratório as condições adequadas à formação e crescimento de cristais com características estruturais idênticas às zeólitas naturais. Foi nos anos 40 do século XX, que os trabalhos de Barrer (1948) e Milton (1959), conduziram pela primeira vez à preparação de zeólitas sintéticas. Os trabalhos de síntese iniciais utilizavam como reagentes unicamente componentes inorgânicos, mas no início dos anos 60 a gama de reagentes passou a incluir compostos orgânicos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007) e foram sintetizadas um elevado número de novas estruturas zeolíticas.

Até o presente momento, foram descritas 232 zeólitas, sendo 67 naturais e 165 sintéticas (IZA, 2016). No entanto, o campo da síntese permanece em aberto, uma vez que considerações teóricas sugerem a possibilidade de um número bem mais elevado de estruturas zeolíticas. Apesar de algumas zeólitas naturais serem encontradas em abundância na natureza, as zeólitas sintéticas são mais empregadas comercialmente, devido à sua maior uniformidade em composição, pureza elevada e a possibilidade de modelar as suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicações industriais específicas (BRAGA; MORGON, 2007; GRECCO; RANGEL, 2013).

3.1.2 Estrutura das Zeólitas e Propriedades Gerais

As zeólitas são classificadas como materiais aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contra-íons. Estruturalmente, estes materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo $[\text{SiO}_4]$ ou $[\text{AlO}_4]^-$ que se ligam entre si, através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção (BRECK, 1984; BRAGA; MORGON, 2007).

Entretanto, em anos recentes, houve a síntese de famílias de materiais com estrutura muito semelhante à das zeólitas, mas contendo outros elementos em sua estrutura cristalina, tais como os aluminofosfatos (AlPOs), sílico-aluminofosfatos (SAPOS), os galofosfatos (GaPOs) e os titanossilicatos (ETS-10), ampliando o conceito de zeólitas (CHEN; GARWOOD; DWYER 1996).

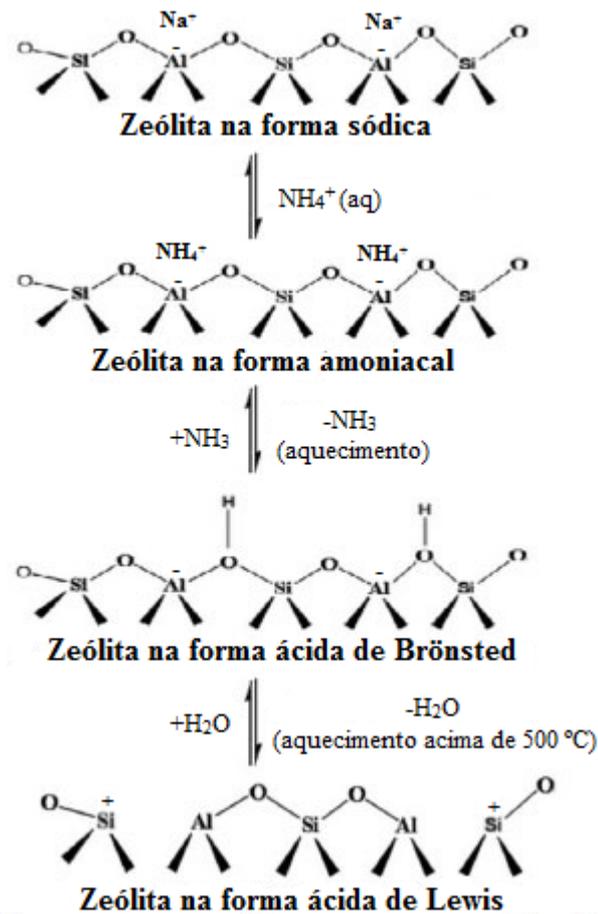
A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes maneiras, pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional (GRECCO; RANGEL, 2013).

A estrutura resultante possui cargas negativas, que são geradas durante a substituição de átomos de silício da rede por átomos de alumínio. Estas cargas são compensadas por íons positivos, chamados de cátions de compensação, que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema; a sua distribuição, na estrutura, depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003). Na estrutura das zeólitas, a quantidade de átomos de silício e de alumínio presentes na rede pode variar em uma ampla faixa, desde a razão Si/Al unitária até um valor tendendo ao infinito, que corresponde a materiais contendo apenas átomos silício, tais como os polimorfos da sílica (SiO_2). Cabe ressaltar que a maioria das zeólitas só pode ser obtida em uma faixa de razão Si/Al limitada, que depende da estrutura. De acordo com a regra de Loewenstein, a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, uma vez que a existência de tetraedros AlO_4^- adjacentes não é possível, devido à repulsão entre as cargas negativas (PAYRA; DUTTA, 2003; GRECCO; RANGEL, 2013).

Devido às suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; CORMA, 2003; WEI et al., 2015; ANIS et al., 2016), tais como: (I) área específica elevada; (II) dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma; (III) capacidade de adsorção elevada; (IV) facilidade na separação de reagentes e produtos; (V) possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; (VI) possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e (VII) propriedades ácidas e básicas.

A última propriedade é especialmente importante do ponto de vista de aplicação, uma vez que a maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das reações dos compostos orgânicos são catalisadas por zeólitas ácidas. Esta propriedade é gerada pela substituição de cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted) (SOUSA-AGUIAR; CORREA, 2002). Como mostrado na Figura 1.

Figura 1- Esquema da geração de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Mistry e Maheria (2012).

Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água (Figura 1) (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). A força ácida de um centro protônico, bem como a sua atividade catalítica, depende de vários parâmetros, tais como: o ângulo da ligação Al-(OH)-Si, a proximidade entre os centros protônicos, a velocidade de troca iônica e a interação com sítios ácidos de Lewis. Estudos (GUISNET; RIBEIRO, 2004; XU et al., 2007; NUR et al., 2011), abordando importantes processos do refino do petróleo e da petroquímica conduzidos sobre catalisadores zeolíticos, mostraram que os centros de acidez protônica (sítios ácidos de Brönsted) são altamente ativos nessas reações, quando os sítios ácidos de Lewis estão presentes, eles promovem um aumento da força ácida dos centros protônicos. Nesses casos, a atividade catalítica depende também da acessibilidade dos reagentes ao centro protônico (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Uma determinada zeólita pode conter canais e/ou cavidades com dimensões bem definidas que originam a sua microporosidade. A maior parte das zeólitas podem ser

classificadas em 3 categorias, definidas pelo número de átomos T (8, 10 ou 12) presentes nas aberturas dos poros mais largos (AUERBACK; CARRADO; DUTTA, 2003). Na Tabela 1 são apresentados os diferentes tamanhos de poros das zeólitas.

Tabela 1- Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Tamanho dos poros	Aberturas	Diâmetro livre (nm)
Pequenos	8 átomos T	0,30 - 0,45
Intermédios	10 átomos T	0,45 - 0,60
Largos	12 átomos T	0,60 - 0,80

Fonte: Adaptado de Giannetto (1990).

Zeólitas com poros pequenos- Este grupo inclui zeólitas bem conhecidas como a A e a erionita. Membros deste grupo conseguem adsorver n-parafinas, embora estas moléculas tenham dimensões críticas moleculares maiores do que a das aberturas dos poros das zeólitas obtidas por medidas cristalográficas. Chen, Garwood e Dwyer (1996), pondera que isto pode ocorrer porque, na prática, o tamanho do poro depende em parte das interações interatômicas entre a estrutura da zeólita e a molécula que se difunde. Estas zeólitas, também, podem conter cavidades na interseção dos seus canais. Frequentemente, estas cavidades contribuem para a desativação por formação de coque, uma vez que as moléculas formadas no seu interior não conseguem se difundir para o exterior devido à restrição nas dimensões dos canais (CHEN; GARWOOD; DWYER, 1996).

Zeólitas com poros intermédios- A este grupo pertence a conhecida zeólita ZSM-5, que é produzida em larga escala industrialmente para uso em vários processos (exemplos: aditivos em FCC; conversão de metanol em gasolina), além de outras zeólitas como a ZSM-22, ZSM-23 e ZSM-48 (CHEN; GARWOOD; DWYER, 1996; AUERBACK; CARRADO; DUTTA, 2003). Estas zeólitas possuem boa resistência à formação de coque, devido às restrições espaciais para formação de compostos poliaromáticos.

Zeólitas com poros grandes- A este grupo pertencem as zeólitas do tipo faujasita (Y e X), bastante empregadas industrialmente no processo de FCC, e a zeólita beta, que vem tendo crescente interesse para uso em processos de hidroisomerização e hidrocraqueamento (CHEN; GARWOOD; DWYER, 1996; AUERBACK; CARRADO; DUTTA, 2003).

As zeólitas também podem ser classificadas quanto à dimensionalidade do sistema de canais. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. O sistema poroso de uma zeólita pode ser: uni, bi ou tridimensional.

Segundo alguns pesquisadores, a mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio de canais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A Tabela 2 exibe a classificação quanto à dimensionalidade do sistema de canais de algumas zeólitas.

Tabela 2- Classificação de algumas zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais.

Nome comum	Símbolo estrutural	^a Dimensionalidade
Zeólita A	LTA	3
ZSM-5	MFI	3
Zeólita β	BEA	3
Clinoptilolita	HEU	2
ZSM-12	MTW	1

^a Dimensionalidade= 1 - canais unidirecionais, 2 - canais cruzados, 3 - canais nas três direções x, y e z.
Fonte: Adaptado de Giannetto (1990).

A seletividade das zeólitas pode ser modificada de acordo com o tamanho e a forma dos microporos.

A estrutura da zeólita pode ser utilizada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando assim reações paralelas. A presença de poros pequenos e uniformes com dimensões da ordem de grandeza das dimensões das moléculas acarreta várias restrições à difusão dos reagentes e/ou produtos e, ainda, à formação de intermediários reacionais volumosos. O fenômeno é conhecido pelo nome de “seletividade de forma” (CSICSERY, 1984).

A característica das zeólitas serem classificadas como peneiras moleculares é devido à propriedade de seletividade de forma geométrica. Conforme Pace, Rendón e Fuentes (2000) e Wei et al. (2015), o diâmetro de poros e dos canais são de tamanho certo para as moléculas comumente utilizadas, impedindo ou dificultando o acesso, a difusão de moléculas muito volumosas dentro do espaço intracristalino. A seletividade geométrica é à base de inúmeros processos industriais de refino e petroquímica, tais como, *Selectoforming*, *M-forming*, *Dewaxing*, alquilação de tolueno, isomerização de xilenos, transformação de metanol em gasolina.

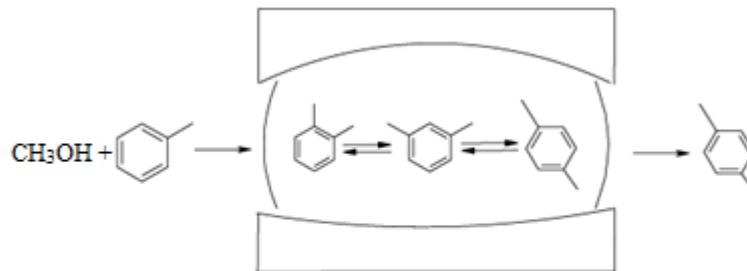
Pode-se distinguir três tipos essenciais de seletividade geométrica, segundo Pace, Rendón e Fuentes (2000), os quais são esquematizadas na Figura 2.

Figura 2- Tipos de seletividade geométrica.

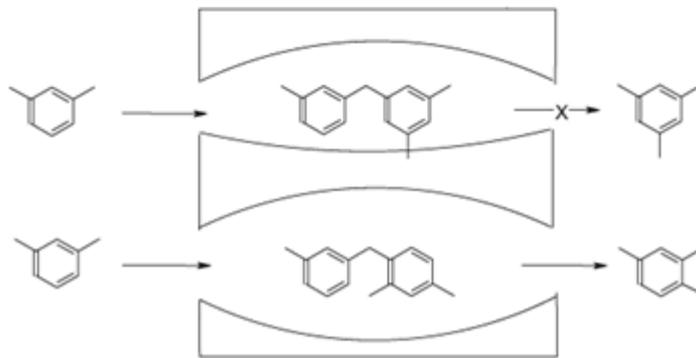
A) Seletividade ao reagente.



B) Seletividade ao produto.



C) Seletividade ao estado de transição.



Fonte: Adaptado de Pace, Rendón e Fuentes (2000).

Seletividade ao reagente- Este tipo de seletividade ocorre quando as moléculas de reagente não conseguem se difundir pelos poros do catalisador, por apresentarem diâmetro cinético superior ao da abertura dos poros da zeólita, não tendo acesso aos sítios ativos (Figura 2 A). Este tipo de seletividade é a base do processo comercial *Selectoforming*, que usa como catalisador Ni-HEr e tem por objetivo promover o aumento da octanagem da gasolina a partir do craqueamento preferencial das n-parafinas. As moléculas maiores (parafinas ramificadas, cicloparafinas e aromáticos) não tem acesso ao interior dos poros e permanecem intactas (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Seletividade ao produto (Figura 2 B)- Esse tipo de seletividade se manifesta quando há a formação de um produto com diâmetro cinético superior ao diâmetro dos poros da zeólita. Esses produtos ficam retidos no interior da estrutura porosa podendo ser convertidos em produtos menores ou bloquear os poros desativando o catalisador. Este tipo de seletividade é a base dos processos comerciais desenvolvidos pela Mobil para a síntese seletiva de *p*-

dialquilbenzenos, como por exemplo o desproporcionamento de tolueno e a alquilação do tolueno pelo metanol (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Seletividade ao estado de transição (Figura C)- Também conhecida como seletividade espacial, ocorre quando as moléculas de reagentes e produtos são pequenas o suficiente para difundirem-se através dos poros, porém a formação dos intermediários de transição, que são mais volumosos do que os reagentes e os produtos, é limitada estereoquimicamente pelo tamanho ou pela forma do espaço disponível na vizinhança dos sítios ativos. Este tipo de seletividade foi proposto primeiramente por Csicsery (1984) para explicar a ausência dos 1,3,5-trialquilbenzenos entre os produtos do desproporcionamento de dialquilbenzenos sobre H-MOR.

Para designar as estruturas zeolíticas, a comissão da *International Zeolite Association* (IZA), definiu um código composto por 3 letras maiúsculas. Por exemplo, MFI corresponde à estrutura da ZSM-5 e MTW corresponde à estrutura da ZSM-12.

3.1.3 Estrutura da Zeólita ZSM-5

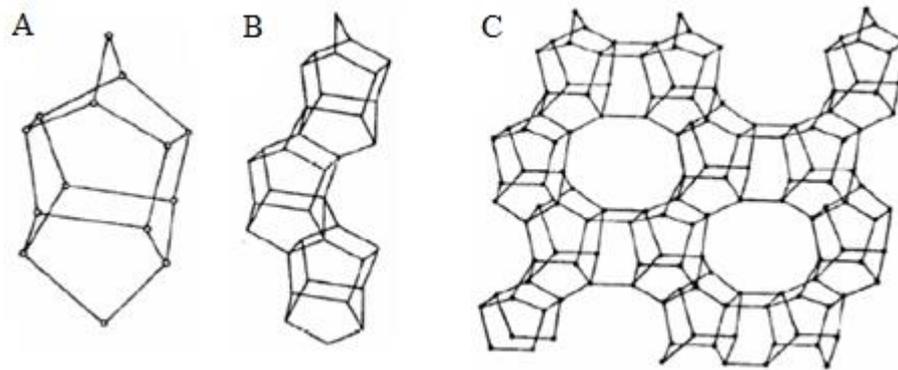
A zeólita ZSM-5 sintetizada, pela primeira vez, pelo laboratório da Mobil Corporation, definida como *Zeolite Socony Mobil-5* (onde “5” refere-se à abertura média de seus poros em Å (IZA, 2016). É uma zeólita sintética cristalina rica em silício, sendo o membro mais conhecido da família pentasil.

A ZSM-5 apresenta-se em um sistema cristalino ortorrômbico, pertencendo ao grupo espacial *Pnma*, com $a = 20,070 \text{ \AA}$, $b = 19,920 \text{ \AA}$ e $c = 13,420 \text{ \AA}$ (IZA, 2016). Sua estrutura cristalina apresenta uma cela unitária contendo 96 tetraedros do tipo TO_4 , sua composição química pode ser expressa como:



Segundo Pace, Rendón e Fuentes (2000), a formação da ZSM-5 se dá a partir de unidades de oito ciclos de cinco tetraedros (Figura 3 A), a associação destas unidades conduz a cadeias (Figura 3 B), os quais ao se combinarem produzem lâminas características das zeólitas pentasil (Figura 3 C), sendo que, as combinações destas lâminas formam a estrutura tridimensional da zeólita.

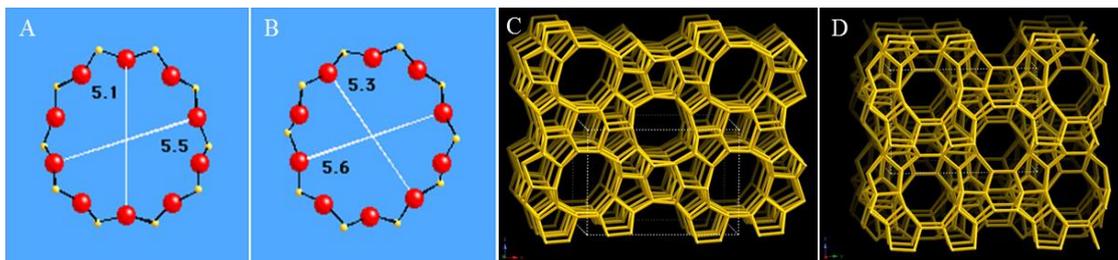
Figura 3- Unidades de construção estrutural da zeólita ZSM-5.



Fonte: Pace, Rendón e Fuentes (2000).

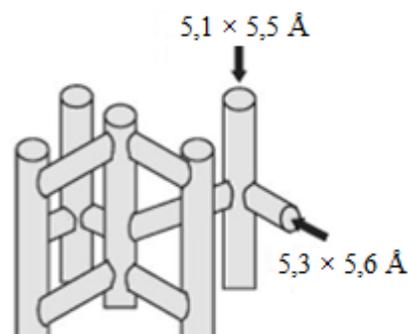
A estrutura porosa desta zeólita é constituída por dois sistemas de canais elípticos interconectados: um canal retilíneo e paralelo à direção [100] com dimensões $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$; e outro canal senoidal na direção [010] com dimensões $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$, os quais se interceptam perpendicularmente. A estrutura tridimensional de ambos os canais é acessível através de aberturas 10 MR (anéis de 10 membros, MR), representado na Figura 4 e Figura 5 (PACE; RENDÓN; FUENTES, 2000; IZA, 2016).

Figura 4- a) anel de 10 MR visto no plano [100], b) anel de 10 MR visto no plano [010], c) estrutura MFI vista na direção [010] e d) estrutura MFI vista na direção [100].



Fonte: Adaptado de www.iza-structure.org.

Figura 5- Estrutura e sistema de poros da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado Pace, Rendón e Fuentes (2000).

A zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada a partir de um hidrogel, utilizando como direcionador orgânico, cátions de amônio quaternário (tetrapropilamônio), geralmente na forma de brometo ou hidróxido e, eventualmente, na forma de cloreto ou iodeto) na faixa de temperatura de 120 a 160 °C por um período de 45-300 horas (DEROUANE et al., 1981). Pode ser sintetizada com razões Si/Al de 7,5 a infinito (SZOSTAK, 1989).

De acordo com Pace, Rendón e Fuentes (2000), para a zeólita ZSM-5 o seu tamanho de poros, entre outras propriedades, conferem a esta zeólita pentasil, grandes possibilidades de aplicação nas indústrias petrolíferas petroquímicas e de química fina.

No entanto, seus diâmetros de poros menores que 2 nm limitam sua aplicação em processos catalíticos que fazem uso de moléculas volumosas e fluidos viscosos. Possíveis soluções para esse problema difusional seriam: a diminuição do tamanho do cristal da zeólita e/ou o desenvolvimento de materiais com poros maiores.

3.1.4 Estrutura da Zeólita ZSM-12

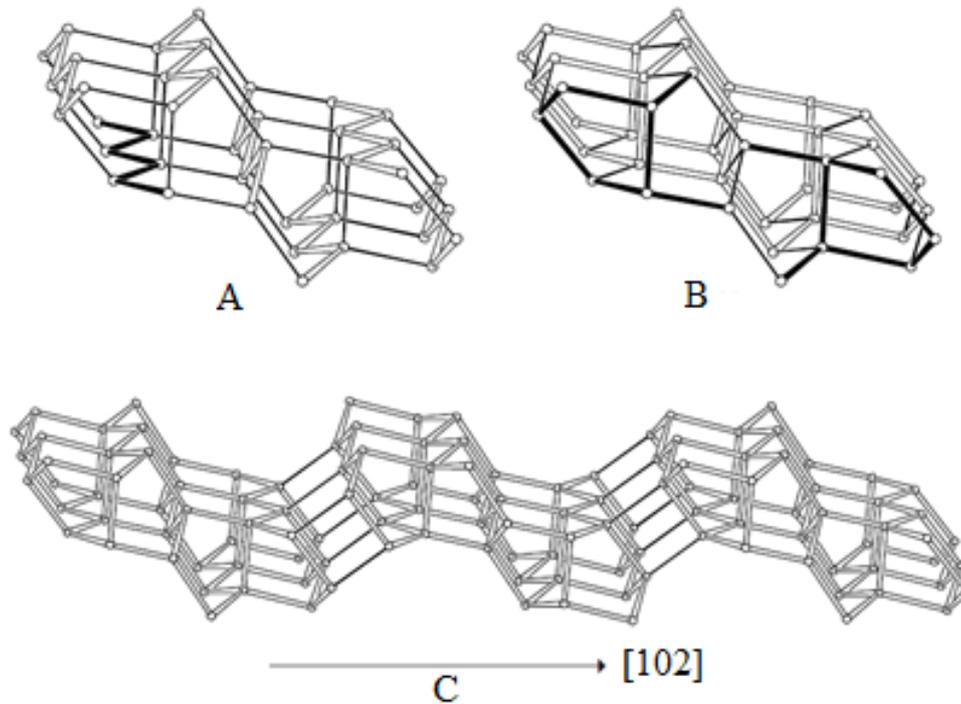
A zeólita ZSM-12 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*) é um membro da família pentasil, rica em silício. Tal zeólita foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin em 1974 no laboratório da Mobil Oil Corporation (ROSINSKI; RUBIN, 1974), sendo as primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12.

A ZSM-12 apresenta-se com um sistema cristalino monoclinico, pertencendo ao grupo espacial $C12/c1$, com $a = 24,863 \text{ \AA}$, $b = 5,012 \text{ \AA}$ e $c = 24,328 \text{ \AA}$ (IZA, 2016). Contém 28 átomos T por cela unitária de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



A ZSM-12 pode ser construída usando a cadeia em zigue-zague (zz) como mostrado na Figura 6. A distância de repetição ao longo da cadeia em zz é de cerca de 5,2 Å. Sete cadeias zz estão conectados a uma unidade de construção (Figura 6 A). Esta unidade de construção infinita também pode ser construída utilizando 2 unidades 5-[1,1] (Figura 6 B). A unidade de construção periódica bidimensional (PerBU) é obtida quando as unidades de construção são ligadas ao longo de anéis de 4 membros em uma camada dupla, como demonstrado na Figura 6 C (IZA, 2016).

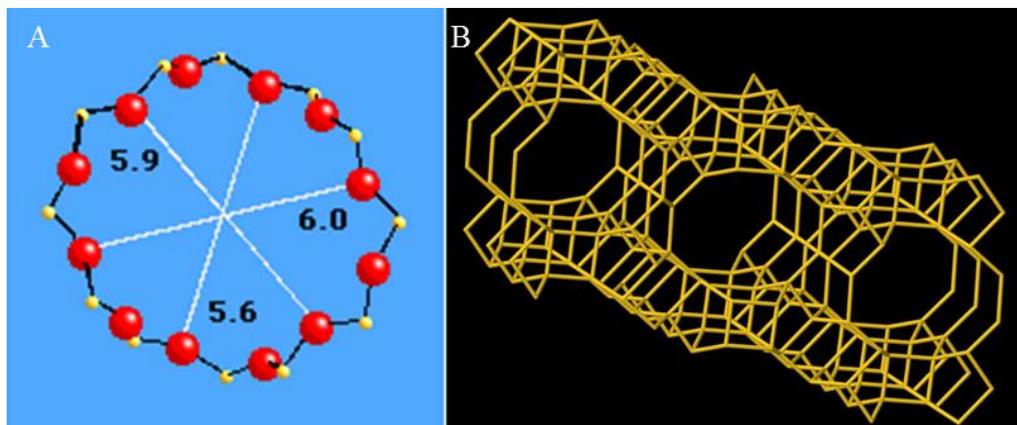
Figura 6- a) unidade de construção infinita da MTW construída a partir de sete correntes zz, b) unidades 5-[1,1] vistas ao longo do eixo da cadeia e c) PerBU construído a partir de unidades de construção infinitas.



Fonte: www.iza-structure.org.

A zeólita ZSM-12 possui um sistema unidimensional de canais lineares e paralelos com aberturas ligeiramente elípticas delimitadas por anéis de 12 membros (tetraedros TO_4 , $T = Si$ ou Al) e diâmetro médio de $5,6 \times 6 \text{ \AA}$ na direção cristalográfica [010] (IZA, 2016). Como apresentado na Figura 7.

Figura 7- a) anel de 12 membros visto no plano [010] e b) estrutura da ZSM-12 em 3D.



Fonte: Adaptado de www.iza-structure.org.

A ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotérmicamente a partir de um hidrogel contendo sílica e alumina em meio muito básico ($\text{pH} > 12$) e um cátion inorgânico (geralmente Na), os cátions inorgânicos utilizados na mistura reacional influenciam na determinação da estrutura de algumas zeólitas. Os cátions mais utilizados são os alcalinos, alcalinos terrosos, cátions derivados de aminas e íons quaternários de amônio na presença de um direcionador orgânico específico (tetraetilamônio ou metiltriethylamônio) na faixa de temperatura de 130 a 160 °C por um período de 120-180 horas (RITSCH et al., 1998; ZHANG; SMIRNIOTIS, 1999; GIL et al., 2010; MASOUMIFARD; KALIAGUINE; KLEITZ, 2016). A adição de moléculas orgânicas como aminas e cátions quaternários de amônio, tem como objetivo a formação de determinados tipos de estruturas cristalinas, já que estas moléculas interagem com as espécies silícicas presentes no gel de síntese, favorecendo o crescimento de uma determinada fase cristalina.

A ZSM-12 apresenta elevada densidade de sítios ácidos e capacidade de transferência de hidrogênios, como também, demonstra excelente resistência para a desativação por depósitos de carbono. Outra interessante propriedade é o notável tempo de estabilidade para reações severas de conversão de hidrocarbonetos. A forma ácida da ZSM-12 pode ser utilizada como catalisador em vários tipos de reações de refinamento de petróleo como: craqueamento, hidrocrackeamento, alquilação e isomerização (MITRA et al., 2002; GOPAL; SMIRNIOTIS, 2004; SARSHAR et al., 2009; GIL et al., 2010; IYOKI et al., 2010; SANHOOB et al., 2016; WATANABE et al., 2017). No entanto, devido à sua estrutura de microporos unidimensional, a difusão intracristalina é altamente limitada, o que afeta, extensamente, o desempenho catalítico nessas reações. Assim, a geração de mesoporos em zeólitas, como a ZSM-5 e ZSM-12, é uma interessante alternativa para promover o uso efetivo desses materiais como catalisadores.

3.1.5 ZSM-12 Verde

Segundo Yoo, Gopal e Smirniotis (2005), para a síntese das zeólitas, utiliza-se uma ampla variedade de cátions orgânicos, como: íons quaternários de tetraalquilamônio, uma mistura de compostos alquil/arilamônio e cátions bi-quaternários de amônio, definidos na síntese como Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura (AODE).

Os AODEs mais comuns são: Tetraetilamônio (TEA^+), metiltriethylamônio (MTEA^+) e benziltriethylamônio (BTMA^+), os quais são adicionados na síntese em forma de hidróxidos, cloretos e brometos (ARAUJO et al., 2005; ZHANG et al., 2012). A utilização destas

substâncias na síntese de zeólitas pode ocasionar inconvenientes relevantes como o elevado custo de produção, desativação do catalisador por deposição de coque oriundo da decomposição incompleta de material orgânico, contaminação da água e, principalmente, poluição do ar (KAMIMURA; ITABASHI; OKUBO, 2012; ZHANG et al., 2012; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

Segundo Kamimura, Itabashi e Okubo (2012), síntese de zeólitas ausentes de AODE, com o auxílio de cristais de sementes zeolíticas abre um novo caminho, robusto e ambientalmente correto para o desenvolvimento de zeólitas industriais.

O principal resultado que se observa de imediato em uma síntese com adição de sementes é a diminuição significativa do tempo de indução, pois as sementes fornecem prontamente os núcleos para o crescimento dos cristais e aumento da velocidade de cristalização, definida como a inclinação da curva de cristalização. Neste caso, a função da mistura é fornecer os nutrientes para o crescimento dos cristais. Existem três possibilidades de atuação das sementes que são: (1) crescimento epitaxial das sementes, (2) desprendimento de cristalitos das sementes que migram para a mistura de síntese e crescem e (3) nucleação na superfície da semente de cristais coloidais de zeólitas e crescimento como cristais menores aderidos a esta superfície, ou seja, cristais filhos colados ao cristal mãe (as sementes), que é completamente distinguível em tamanho e algumas vezes também em morfologia dos cristais filhos (JANSEN, 1994; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

De acordo com Zhang et al. (2012), a síntese de zeólitas completamente ausentes de AODE requer um controle severo nos parâmetros de nucleação, tais como, cátions inorgânicos específicos, condições de preparo com composição química e temperaturas bem definidas, e a presença ou não de cristais de sementes zeolíticas. Após o processo de nucleação, a solução do material precursor é inserida em autoclaves de teflon revestidas externamente por aço inoxidável para cristalização por método hidrotérmico.

Entretanto Kamimura, Itabashi e Okubo (2012), publicaram um método com uma nova rota de síntese da zeólita ZSM-12 sob condições ambientalmente corretas e sem o uso de AODE. Nesta pesquisa vários parâmetros foram investigados para a síntese sem o uso de AODE por método hidrotérmico, com o auxílio de cristais calcinados de sementes de ZSM-12, preparados utilizando cátions de tetraetilamônio.

Desta forma, a síntese de catalisadores industriais ausentes de AODEs, aplicados nas reações de refino de petróleo com custos de produção cada vez menores está atraindo grande interesse na comunidade científica. Isso ocorre por que o processo de produção requer uma quantidade praticamente insignificante de substâncias tóxicas lançadas ao meio ambiente,

visto que não existe a combustão de matéria orgânica emitida ao ar, tornando-se um processo de síntese ambientalmente correto.

3.2 ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS

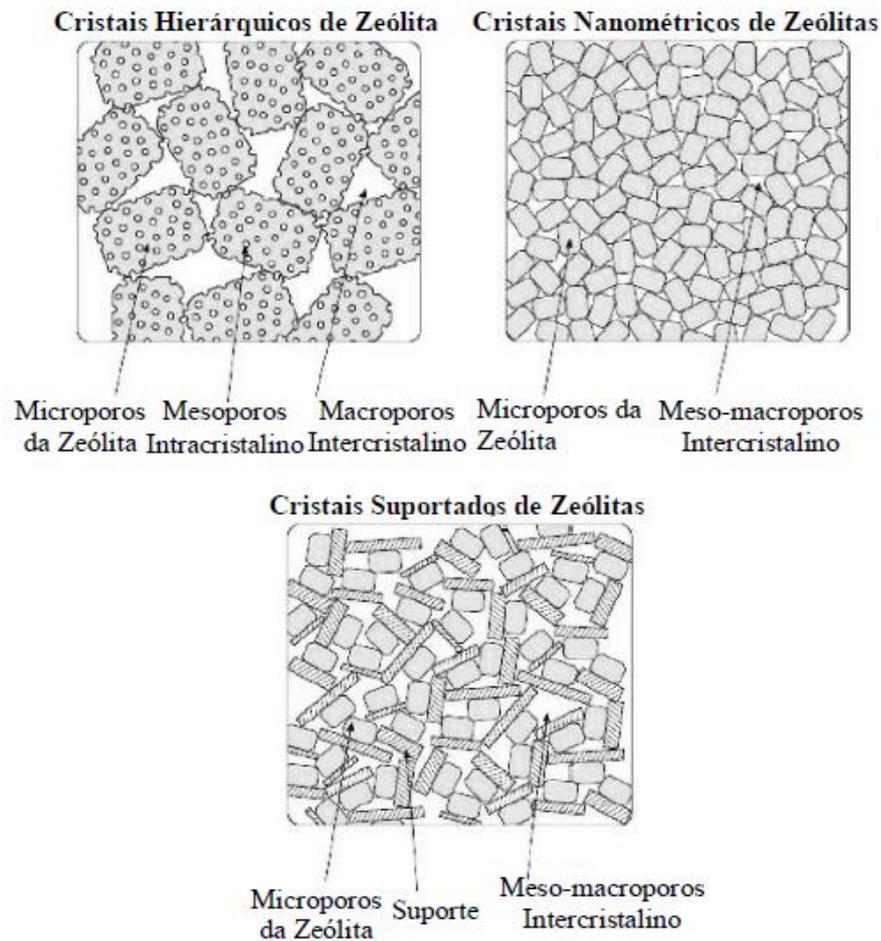
Em algumas reações catalíticas, a presença exclusiva de microporos nas zeólitas cria dificuldades no transporte molecular de reagentes e produtos, especialmente quando estão envolvidas moléculas volumosas e/ou a acessibilidade aos centros ativos, criando limitações em aplicações catalíticas como o craqueamento, hidroisomerização e alquilação, uma vez que afetam o desempenho do catalisador (GROEN et al., 2004; GROEN et al., 2007; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

Nas últimas décadas, na tentativa de minimizar esse problema difusional, houve o desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados, com alta área específica, grande volume de poro e paredes mesoporosas versáteis, tais como MCM-41 (BECK et al., 1992) e SBA-15 (ZHAO et al., 1998). Apesar de possuírem poros maiores (diâmetros de poros entre 2 e 50 nm), os materiais mesoporosos exibem baixa acidez, estabilidade hidrotérmica e mecânica se comparados com cristais zeolíticos convencionais, o que limita as suas aplicações industriais, especialmente em catálise (TRONG ON, 2003; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006). Tal fato é atribuído, principalmente, à natureza amorfa das paredes dos mesoporos (DAVIS, 1994).

Uma vez que a estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, assim como a acidez elevada, são parâmetros fundamentais para as aplicações catalíticas industriais, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens dos dois materiais, principalmente, à elevada acidez das zeólitas com o tamanho de poros dos mesoporosos. Dessa forma, diversas metodologias de síntese têm sido desenvolvidas para aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas. As estratégias envolvem a geração de mesoporos dentro do cristal da zeólita ou a síntese de nanocristais (EGEBLAD et al., 2008).

Segundo Grecco e Rangel (2013), os materiais resultantes, que constituem as zeólitas com estrutura hierárquica de poros, foram classificados em três tipos diferentes, como mostrado na Figura 8, que podem ser denominados cristais hierárquicos, cristais nanométricos e cristais suportados de zeólitas.

Figura 8- Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica.



Fonte: Adaptado de Egeblad et al. (2008).

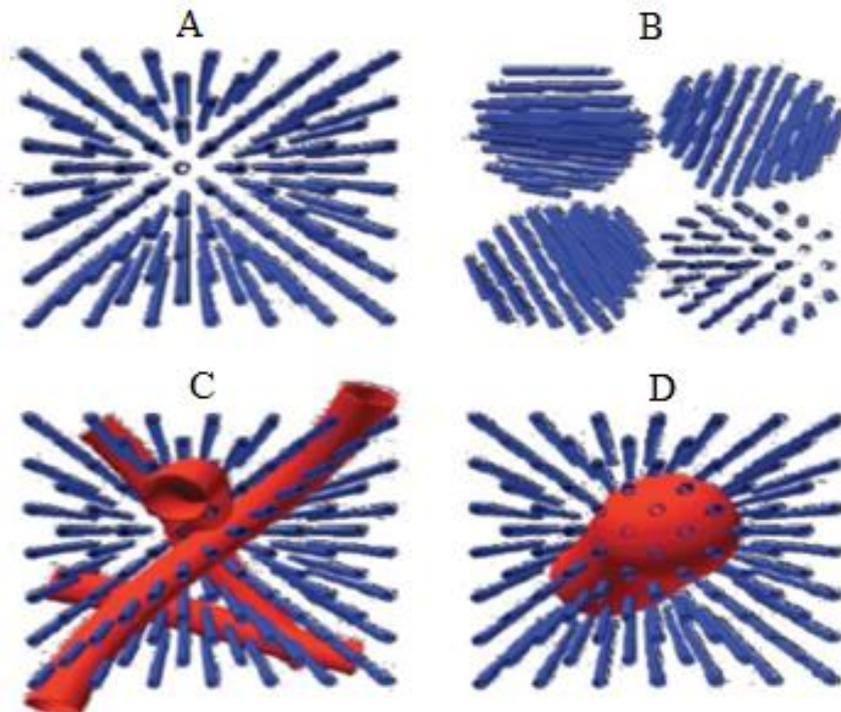
O primeiro tipo de material, os cristais hierárquicos de zeólita, possuem um sistema de mesoporos intracristalinos e um sistema de macroporos intercristalinos (porosidade gerada pela aglomeração de cristais de zeólita), além da microporosidade intrínseca das zeólitas (GRECCO; RANGEL, 2013). O segundo tipo, os cristais nanométricos de zeólita, por definição, inclui todos os cristais de zeólitas com tamanhos de até 1000 nm (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

De acordo com Grecco e Rangel (2013), na maioria dos trabalhos, têm sido obtidos cristais de zeólitas com tamanhos inferiores a 100 nm, que são muito menores do que aqueles apresentados pelas zeólitas convencionais. Esses materiais apresentam um sistema de microporos bem definido e, adicionalmente, um sistema de mesoporos intercristalinos, como resultado do empacotamento dos cristais nanométricos. No último tipo de materiais, os cristais suportados de zeólita, os cristais da zeólita estão dispersos ou suportados no sistema de poros de outro material. Neste caso, o sólido resultante não é uma zeólita pura, mas um

sólido constituído pelo sistema de microporos da zeólita e um sistema de mesoporos e macroporos intercrystalinos, cujo diâmetro de mesoporos é, principalmente, determinado pelo suporte (material não zeolítico). Esses sólidos têm apresentado acidez relativamente mais baixa quando comparada com a zeólita pura, o que limita sua aplicação como catalisador em processos da indústria de refino de petróleo, petroquímica e outras potenciais aplicações na indústria química (GRECCO; RANGEL, 2013).

Pérez-Ramírez et al. (2008), discutiram os diferentes tipos de hierarquia que podem ser obtidas em um material que apresente a combinação de micro e mesoporos (Figura 9). Na Figura 9 A está representado o sistema de poros de uma zeólita convencional, o qual apresenta problemas de acessibilidade de moléculas volumosas. Na Figura 9 B é exemplificada a formação de aglomerados de nanocristais zeolíticos que geram vazios (mesoporosidade interparticular). Nas Figuras 9 C e 9 D, por outro lado, existem mesoporos intracristalinos em combinação com os microporos, sendo que, no caso da Figura 9 D, os mesoporos são acessíveis apenas por meio dos microporos.

Figura 9- Ilustração das várias formas de combinações hierárquicas de micro e mesoporos.



Fonte: Pérez-Ramírez et al. (2008).

Conforme Serrano, Escola e Pizarro (2013), o termo "zeólitas hierarquizadas" é geralmente empregado para referir-se aos materiais zeolíticos que exibem porosidade com no

mínimo dois níveis de diâmetro de poros. Isto significa que zeólitas hierarquizadas possuem, em adição aos típicos e uniformes microporos zeolíticos, uma segunda porosidade. Esta porosidade secundária consiste em poros com diferentes diâmetros estendendo-se dos supermicroporos, para os mesoporos ou até mesmo macroporos. Embora, em muitos casos a porosidade secundária encontra-se dentro da faixa mesoporosa, com diâmetro de poros dependendo intensamente da estratégia de síntese empregada.

De acordo com Serrano, Escola e Pizarro (2013), o aperfeiçoamento das propriedades catalíticas de uma zeólita hierarquizada, em reações que envolvem moléculas volumosas, deve-se ao número de efeitos derivados da presença da porosidade secundária. Tais efeitos são descritos a seguir:

- Redução das limitações estereoquímicas para converter moléculas volumosas- espera-se que a localização dos centros ativos na superfície secundária das zeólitas hierarquizadas não esteja estericamente bloqueada, demonstrando assim atividade catalítica perante reações com grandes substratos. Assim, sobre esta superfície secundária podem existir no mínimo dois tipos de centros ativos, dependendo de suas exatas localizações. O primeiro consiste naqueles centros localizados na parte de fora da estrutura cristalina, ou seja, em fragmentos da estrutura cristalina localizados entre a entrada até os microporos. Estes centros devem ser completamente livres de limitações estéricas para interagir com as moléculas, independente do tamanho ou forma destas. O segundo tipo de centros inclui àqueles existentes na entrada da boca do poro. Embora este último deva apresentar elevada acessibilidade aos centros internos, efeitos de seletividade de forma e limitações estéricas podem aparecer neste caso para interações com moléculas volumosas (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).
- Aumento da taxa de difusão intracristalina- como já se conhece, a difusão de moléculas através dos microporos zeolíticos é um processo lento, principalmente quando o tamanho molecular da espécie de difusão se aproxima da dimensão dos canais zeolíticos (difusão configuracional). Como consequência, o transporte intracristalino torna-se uma etapa controladora em muitos processos de adsorção e catálise nas zeólitas. Estas limitações podem ser amplamente superadas pelas zeólitas hierarquizadas, pois a difusão através da porosidade secundária (geralmente mesoporosidade) é muito rápida, ocorrendo por mecanismos próximos à clássica difusão Knudsen (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).
- Variação da seletividade para produtos alvos- mudança na seletividade dos produtos também pode ocorrer, uma vez que a presença da porosidade hierárquica implica uma variação no comprimento do caminho difusional. À primeira vista, espera-se que os efeitos de seletividade de forma sejam menos pronunciados nas zeólitas hierarquizadas, os quais podem

afetar negativamente seus desempenhos catalíticos em várias reações em termos de distribuição de produtos. Este é o caso para a transformação para-seletiva, tais como isomerização de xilenos e desproporcionamento de tolueno, no qual um decréscimo de seletividade em direção ao p-xileno é observada quando o caminho difusional é encurtado, devido à presença de mesoporos. Entretanto, a seletividade de xilenos no desproporcionamento de tolueno aumenta devido ao menor tempo de residência dentro dos microporos zeolíticos, o qual evita a conversão dos produtos primários através das não desejadas reações secundárias. Deste modo, em muitos casos o possível efeito da porosidade hierarquizada na seletividade não pode ser facilmente prevista (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

➤ Redução do efeito de desativação por formação de coque- é bem conhecido que a desativação de zeólitas por formação de coque pode ocorrer por diferentes mecanismos: cobertura local, bloqueio microporoso e deposição sobre a superfície externa nos cristais zeolíticos, o efeito de desativação por coque aumenta na ordem citada anteriormente. Assim, a redução da quantidade de coque depositada próximo ou sobre a superfície externa pode bloquear completamente a entrada dos microporos, desativando todos os centros ativos internos. Este efeito é mais pronunciado para amostras de zeólitas com grandes tamanhos de cristais, sendo em contraste enfraquecido no caso das nanozeólitas. Um comportamento similar é esperado para as zeólitas hierarquizadas, por isto elas devem ser altamente resistentes a desativação por coque, pelo bloqueio microporoso e/ou deposição sobre a superfície externa. Porém, deve ser levado em conta que o volume de poro correspondente a porosidade secundária deve ser preenchido pelo crescimento externo da deposição de coque. O resultado final destes dois efeitos é que uma grande quantidade de coque é formada sobre as zeólitas hierarquizadas, apesar de, apresentarem baixa desativação comparada com uma zeólita convencional (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

3.3 ESTRATÉGIAS PARA SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS

Diferentes estratégias de obtenção de zeólitas hierarquizadas têm sido desenvolvidas, tanto pela síntese direta, utilizando moldes rígidos (*hard templates*) e não-rígidos (*soft templates*), quanto por modificações pós-síntese por tratamento hidrotérmico, alcalino ou ácido, entre outros (NA; CHOI; RYOO, 2013; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013; JUNG et al., 2015; ZHANG; OSTRAT, 2016; HOFF et al., 2017). Alguns desses métodos são descritos a seguir.

3.3.1 Obtenção de Mesoporos em Zeólitas por Síntese Direta

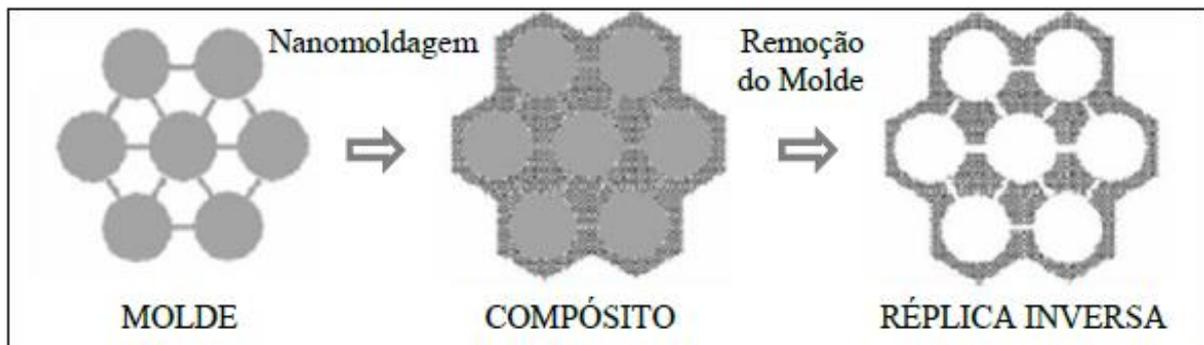
Os métodos de síntese de zeólitas mesoporosas que fazem uso de moldes são adequados para a geração de materiais com mesoporos uniformes. Os moldes rígidos mais usados são as nanopartículas de carbono (JACOBSEN et al., 2000; CHRISTENSEN et al., 2003; PAVLAČKOVÁ et al., 2006), as nanofibras (SCHMIDT et al., 2001), os grânulos de polímero (ZHU et al., 2008) e carbonos mesoporosos ordenados (CHOI; RYOO, 2012).

Em contrapartida, os moldes não-rígidos são tipicamente sistemas moleculares organizados (SMO) e sistemas poliméricos organizados (SPO), semelhantes às estruturas dos agentes direcionadores aplicados na formação dos materiais puramente mesoporosos, como o MCM-41 e SBA-15. Outros compostos, como os surfactantes anfífilicos organossilanos, estão sendo estudados especificamente para a formação de materiais mesoporosos com propriedades zeolíticas (CHOI et al., 2006; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006; SHETTI et al., 2008).

3.3.1.1 Utilização de “Hard Templates”

Na tentativa de criar cristais zeolíticos que contenham uma porosidade secundária, diversos pesquisadores utilizaram moldes durante a síntese de zeólitas. O esquema da Figura 10 é uma representação simplificada do princípio da técnica de nanomoldagem, descrito por Lu e Schuth (2005). Segundo esses autores, a técnica consiste basicamente de três etapas: síntese de um molde de carbono, etapa da moldagem da zeólita e formação da réplica inversa.

Figura 10- Esquema representativo da nanomoldagem.

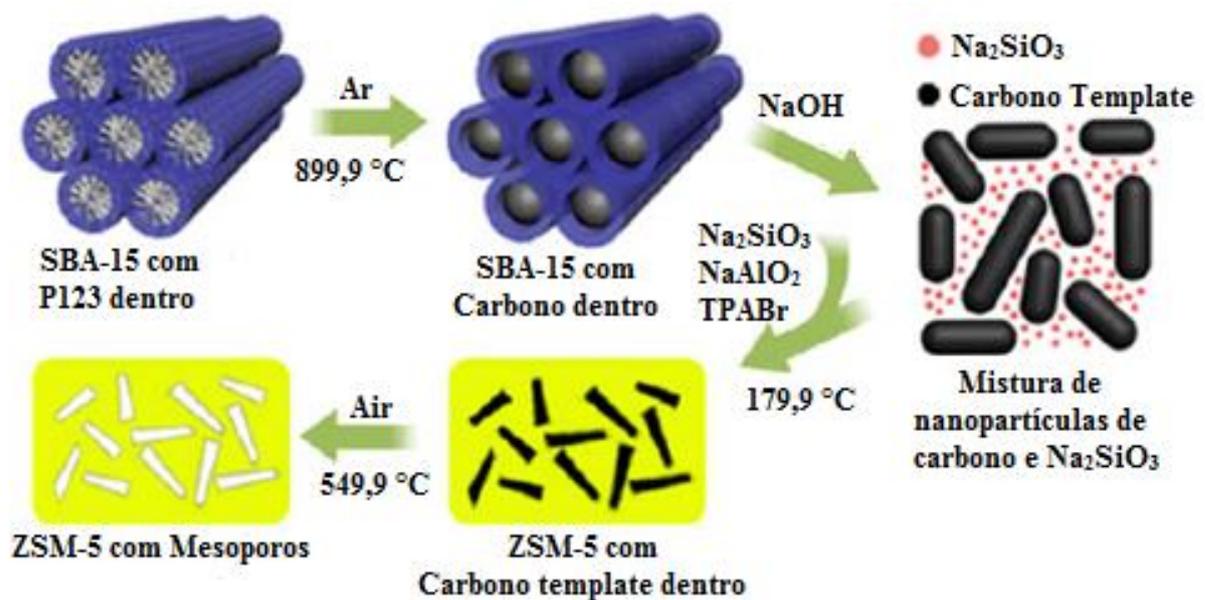


Fonte: Adaptado de Lu e Schuth (2005).

Na primeira etapa, sintetiza-se um molde que pode ser um material orgânico ou inorgânico. Em seguida, este molde é impregnado com um precursor, que pode ser orgânico caso o molde seja inorgânico ou vice-versa. A seguir é feita a remoção do molde, sendo que, se este for inorgânico, sua remoção é feita com tratamento ácido ou básico. No caso do molde ser um material orgânico faz-se a remoção por tratamento térmico em atmosfera oxidante. Nos dois casos, uma réplica inversa do molde será formada e sua porosidade representa a réplica do esqueleto original (LU; SCHUTH, 2005).

Recentemente, Sun e colaboradores (2010), utilizaram um método novo e fácil para sintetizar zeólitas com mesoporos utilizando nanopartículas de carbono mesoestruturadas como moldes, que foram preparados por carbonização do tensioativo P123 dentro dos mesoporos da SBA-15 (Figura 11). O mesoporo contendo a zeólita ZSM-5, provou ser um catalisador estável e seletivo a propileno durante a reação catalítica de metanol a propileno (MTP).

Figura 11- Ilustração esquemática da síntese de zeólita mesoporosa sintetizada usando um molde de nanotubos de carbono.

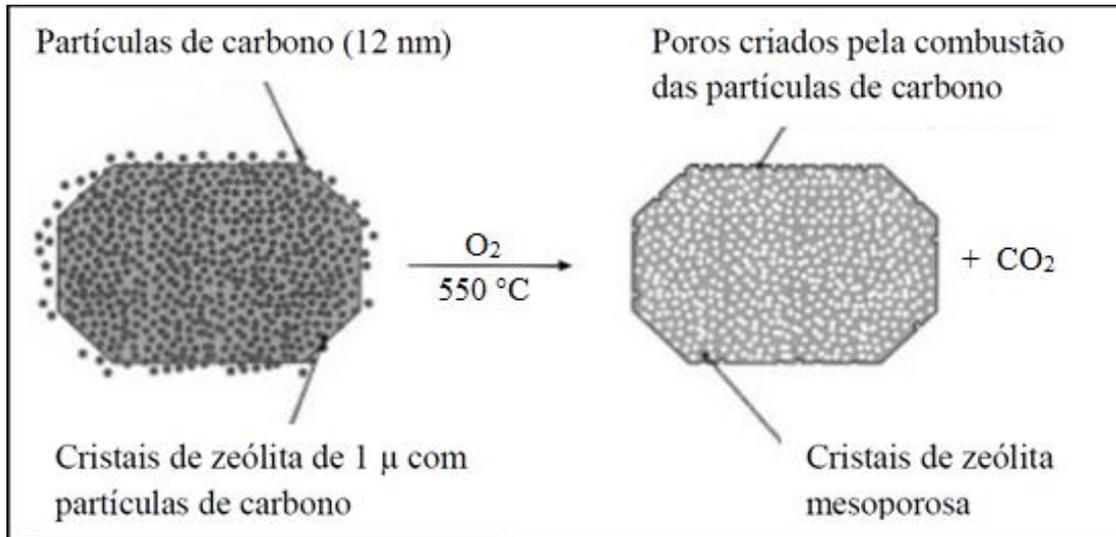


Fonte: Adaptado de Sun et al. (2010).

Em trabalho realizado por Wei e Smirniotis (2006), utilizando-se de nanopartículas de carbono como molde (Figura 12), a zeólita ZSM-12 micro-mesoporosa resultante apresentou distribuição de diâmetro de poro no intervalo entre 10 e 50 nm, atribuído à mesoporosidade intracristalina. Embora tenham verificado uma perda de acidez na zeólita mesoporosa quando

comparada à zeólita ZSM-12 convencional, observaram elevada atividade, conferida à maior difusão do reagente devido à presença de mesoporos intracristalinos.

Figura 12- Esquema representativo da obtenção de mesoporosidade intracristalina em zeólitas utilizando-se de nanopartículas de carbono como molde.



Fonte: Adaptado de Jacobsen et al. (2000).

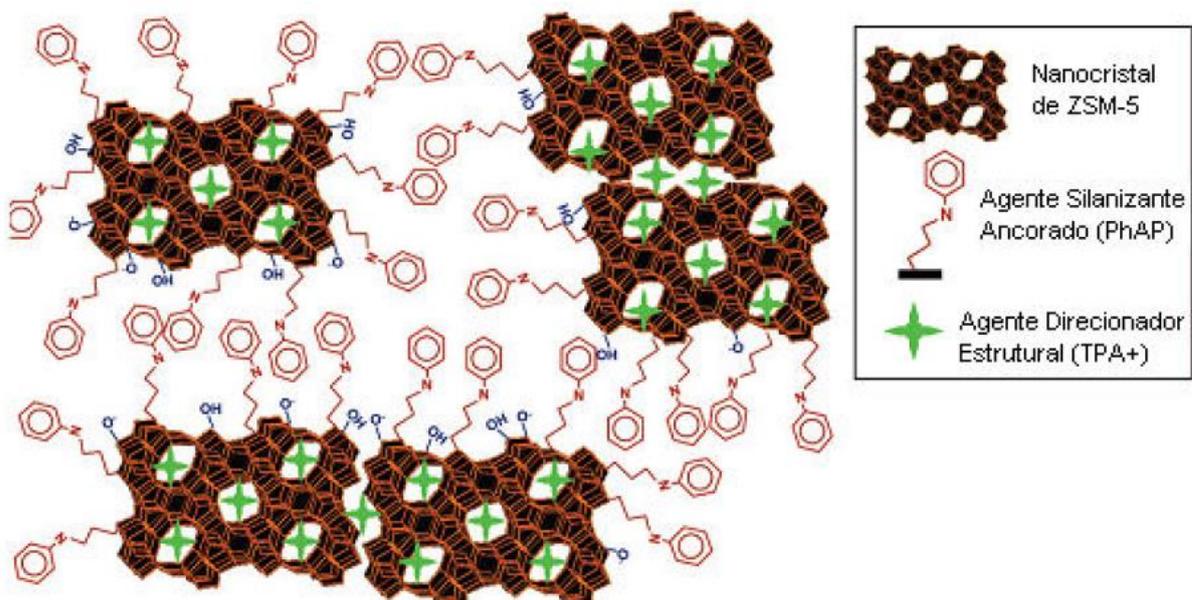
3.3.1.2 Utilização de “Soft Templates”

As zeólitas mesoporosas sintetizadas a partir de moldes rígidos têm mostrado excelente atuação catalítica (WEI; SMIRNIOTIS, 2006; KOO et al., 2010), mas as suas aplicações industriais são ainda limitadas pela complexidade dos procedimentos de síntese e sua incompatibilidade química com o gel de síntese, como por exemplo a elevada hidrofobicidade em nanopartículas de carbono não funcionalizadas. Com o objetivo de simplificar tais procedimentos de síntese, o método *soft templates* vem sendo mais utilizado, por apresentarem, principalmente, grande afinidade química com o ambiente de síntese das zeólitas. Entretanto, para a escolha dos *soft templates* os seguintes fatores devem ser cuidadosamente considerados: estabilidade em meio alcalino e em temperaturas relativamente altas (140-180 °C); capacidade de interagir fácil e fortemente com as espécies de sílica; ter tamanho adequado (mesoescala) e sua morfologia em solução aquosa deve ser semelhante a uma fibra. Além dos demais fatores apresentados, estes devem ser de baixo custo, fator importante para a produção em grande escala para aplicação industrial (MENG; NAWAZ; XIAO, 2009).

Vários autores têm reportado a síntese de zeólitas mesoporosas utilizando surfactantes anfífilos organossilânicos ($[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$) como agentes direcionadores de mesoporos (CHOI et al., 2006; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006; SHETTI et al., 2008; CALDEIRA et al., 2017). Seus resultados representam um importante avanço para esta área de pesquisa, uma vez que o material é obtido por síntese direta e combina uma atividade catalítica melhorada com baixa resistência ao transporte de massa e com mesoporosidade ajustável.

De acordo com estudos realizados por Serrano et al. (2009), tanto as espécies inorgânicas como os oligômeros podem ser pré-cristalizados para formar sementes de zeólita ou nanopartículas protozeolíticas antes da adição de organossilano para a funcionalização da superfície (Figura 13). Neste cenário, a cristalização secundária é necessária para que as unidades funcionalizadas atinjam uma estrutura zeolítica completa. As zeólitas hierárquicas são obtidos após remoção do agente de silanização da zeólita por calcinação. Estas moléculas de organossilano servem como gerador de mesoporosidade e inibem o crescimento cristalino durante a síntese. Essa rota, proposta por Serrano foi utilizada para a síntese hierárquica da ZSM-5, Beta, A, MOR e TS-1 (SERRANO et al., 2009; XUE et al., 2012).

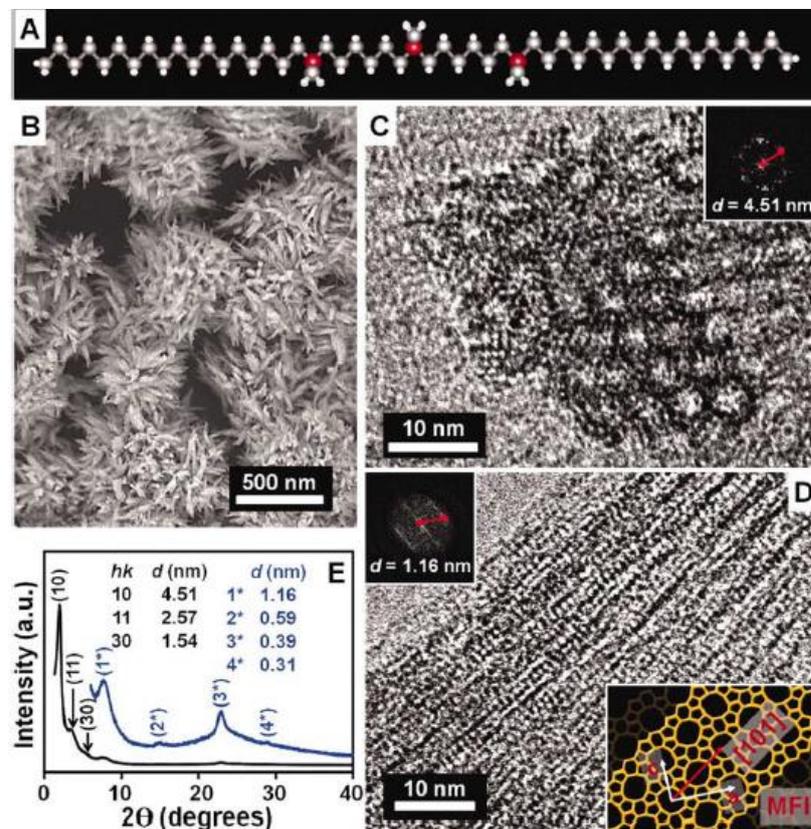
Figura 13- Esquema ilustrativo da interação do organossilano com unidades protozeolíticas da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Serrano et al. (2009).

Na e colaboradores (2011), sintetizaram uma peneira molecular mesoporosa ordenada hexagonalmente (MMS) com uma estrutura microporosa cristalina semelhante a MFI de 1,7 nm de espessura utilizando um surfactante composto por três cátions quaternário de amônio (18-N3-18, Figura 14). Os mesoporos foram gerados por agregados surfactantes, enquanto que as estruturas cristalinas da zeólita microporosa foram geradas por múltiplos grupos de amônio quaternário. Neste trabalho, a espessura da parede e a topologia da estrutura poderiam ser ajustadas usando diferentes surfactantes. Além disso, os mesoporos com uma distribuição de tamanho de poro estreita poderiam ser adaptados de acordo com o comprimento da cadeia do surfactante ou pela adição de agentes de inchamento hidrofóbicos. Os MMSs cristalinos exibiram desempenhos catalíticos muito maiores do que a zeólita Beta e o Al-MCM-41 para várias reações orgânicas envolvendo moléculas volumosas, o que pode ser atribuído à fácil difusão através dos mesoporos, forte acidez de sua estrutura zeolítica cristalina, e concentrações elevadas de centros ácidos superficiais que foram acessíveis aos substratos orgânicos.

Figura 14- a) modelo molecular de tensoativo 18-N3-18, b) Imagem de MEV, c e d) imagens de MET e e) padrão DRX do MMS.



Fonte: Na et al. (2011).

3.3.2 Obtenção de Mesoporos por Tratamentos Pós-Síntese

O tratamento com vapor e as lixiviações ácidas ou básicas podem ser destacados como técnicas de formação de mesoporos por tratamento pós-síntese. Esses tratamentos baseiam-se na retirada de alumínio (desaluminação) ou silício (dessilicação) da estrutura zeolítica, podendo deixar vacâncias com tamanhos da ordem de grandeza dos mesoporos e/ou macroporos dependendo da intensidade do tratamento. A seguir são descritas algumas dessas técnicas.

3.3.2.1 Desaluminação

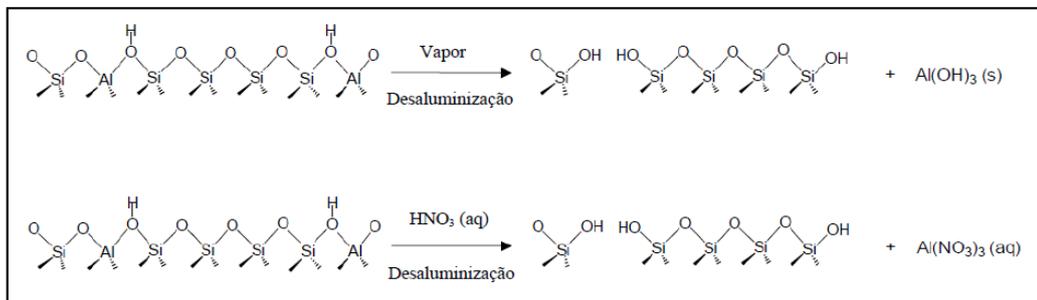
A desaluminação é um método útil para criar mesoporosidade, melhorar a estabilidade térmica e por outro lado reduzir a densidade de centros ácidos, uma vez que se observa que a desativação dos catalisadores, através da formação de coque, ocorre com maior frequência quando a densidade de centros ácidos é maior (CHUNG et al., 2008). O número total de centros ácidos protônicos é no caso das zeólitas igual ao número de átomos de alumínio da estrutura zeolítica. Quanto maior for a razão Si/Al da estrutura, mais baixa será a densidade dos centros ácidos, contudo, a força ácida aumenta com a razão Si/Al, tornando-se máxima quando os centros protônicos estão isolados (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Este processo pode ser realizado, por exemplo, através de um tratamento térmico de *steaming*, ou por intermédio de tratamento ácido.

Segundo Bernasconi et al. (2003) e Boveri et al. (2006), o tratamento de *steaming* é um tratamento térmico efetuado sob fluxo de vapor de água a temperaturas elevadas. Durante o contato com o vapor de água, a ligação Al-O-Si é hidrolisada e o alumínio sai da rede da zeólita originando uma vaga na rede e material amorfo. Este material amorfo é uma fonte de átomos de silício, que pode posteriormente preencher os locais deixados pelos átomos de alumínio. A principal desvantagem deste método é a formação parcial de produtos amorfos na rede da zeólita, levando a uma diminuição da cristalinidade e conseqüentemente uma redução da quantidade de fase ativa. Parte da porosidade fica preenchida com material amorfo originando o bloqueio parcial dos centros ativos. Por outro lado, o número e a natureza dos centros ácidos são alterados pela extração do alumínio (BERNASCONI et al., 2003; BOVERI et al., 2006). Todas estas mudanças têm conseqüências diretas na atividade catalítica e na desativação do catalisador.

De acordo com Chung et al. (2008), a desaluminação por tratamentos ácidos é realizada com soluções mais ou menos diluídas de ácido clorídrico, nítrico ou oxálico, ou até mesmo por tratamentos químicos por intermédio de agentes complexantes. A natureza do ácido usado tem grande influência na formação de mesoporos.

Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez (2005), descreveram que os objetivos do tratamento ácido consistem na remoção do material extra-rede criado pelo tratamento de *steaming* ou na formação de mesoporos. Na Figura 15 são apresentados os dois tipos de desaluminação anteriormente citados.

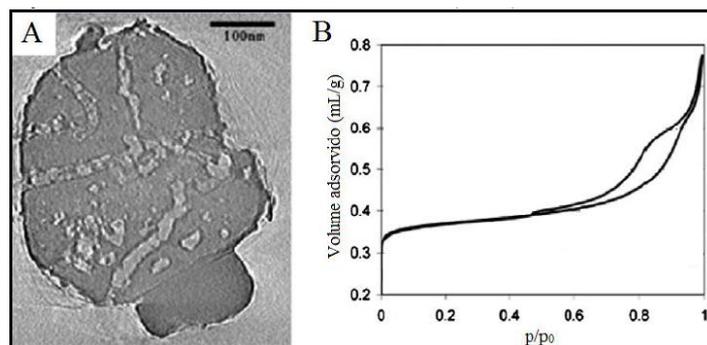
Figura 15- Esquema representativo da desaluminação em zeólitas para a criação de mesoporos.



Fonte: Groen et al. (2007).

De acordo com Na, Choi e Ryoo (2013), durante o processo de desaluminação ocorre hidrólise de ligações Al-O-Si e o alumínio é, então, seletivamente removido da estrutura da zeólita. Isto produz canais que se interconectam, com diâmetros da ordem dos mesoporos, como regiões de defeitos dentro do cristal da zeólita, como pode ser visualizado pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da Figura 16.

Figura 16- a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e b) isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita Y desaluminizada.



Fonte: Na, Choi e Ryoo (2013).

Esse tratamento é largamente utilizado em zeólitas Y, pois além de promover maior acessibilidade aos sítios internos por moléculas relativamente volumosas, promove, também, maior estabilidade térmica e hidrotérmica, características estas necessárias em alguns processos industriais. Neste caso, o material resultante, chamado de zeólita Y ultra-estável (zeólita USY), apresenta mesoporosidade que varia entre 10 e 20 nm (LYNCH; RAATZ; DUFRESNE, 1987) e maior desempenho catalítico (CORMA, 1997), sendo este utilizado como o principal componente ativo do catalisador comercial das unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), um importante processo das refinarias de petróleo.

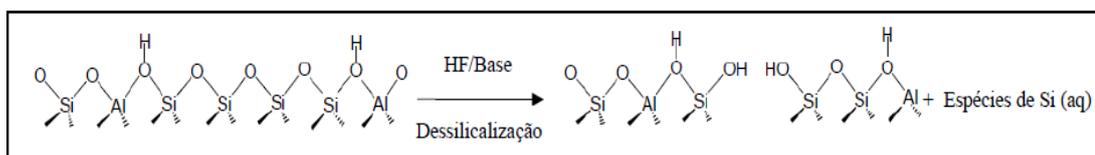
Segundo Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez (2006), para zeólitas com elevado teor em silício, como é o caso das estruturas do tipo MFI (devido à concentração relativamente baixa de alumínio), os tratamentos de desaluminação dificilmente vão promover a formação de mesoporos, uma vez que não são criados defeitos em número significativo na rede da zeólita. A mesoporosidade criada por este processo é essencialmente eficaz para zeólitas com uma concentração relativamente elevada de alumínio, como é o caso da zeólita Y e da mordenita (GROEN et al., 2007; NA; CHOI; RYOO, 2013).

A principal desvantagem da desaluminação está relacionada com o alumínio que é removido da rede da zeólita, proporcionando um aumento da razão Si/Al, e desta forma uma diminuição de centros ácidos (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006).

3.3.2.2 Dessilicação

Nos últimos anos, a dessilicação tornou-se um dos métodos mais versáteis para gerar mesoporosidade em zeólitas. A lixiviação com soluções alcalinas tem sido extensamente utilizada como tratamento pós-síntese de diversas zeólitas a fim de se obter mesoporosidade (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; TAO et al., 2006; JUNG et al., 2015; HOFF et al., 2017; QI et al., 2017). Em contraste aos tratamentos ácidos, o tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de silício da rede zeolítica como mostrado na Figura 17.

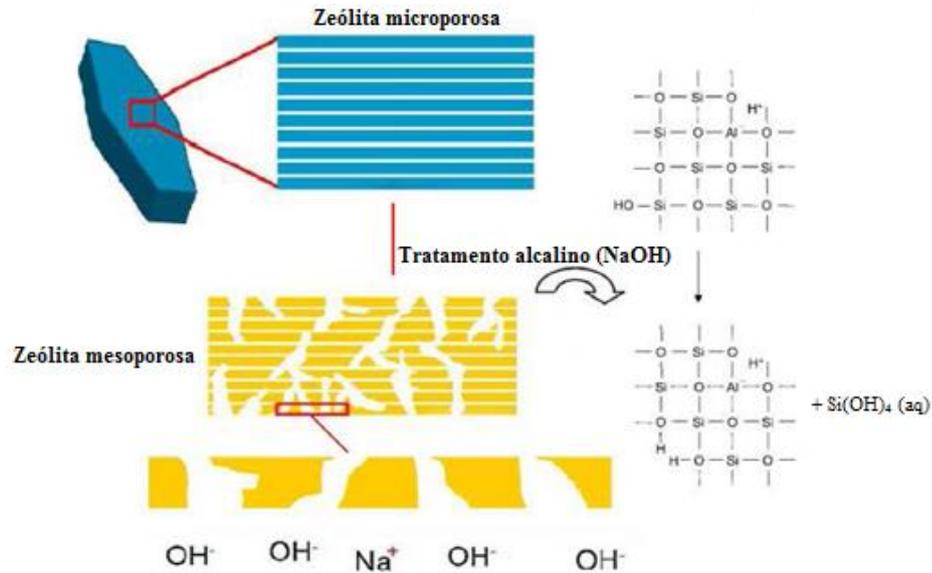
Figura 17- Esquema representativo da dessilicação seletiva em estruturas zeolíticas.



Fonte: Groen et al. (2007).

O tratamento alcalino (usualmente com soluções de NaOH), preserva não só a cristalinidade das estruturas zeolíticas mas também as propriedades ácidas (GROEN et al., 2004; GROEN et al., 2005). A Figura 18 ilustra o processo de dessilicação.

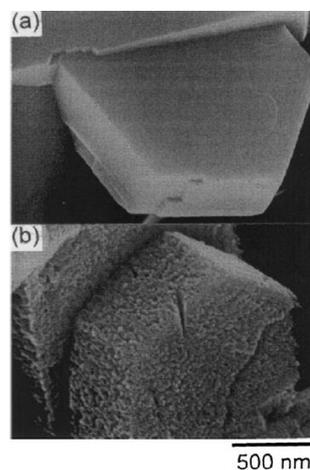
Figura 18- Processo de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino.



Fonte: Adaptado de Groen et al. (2005).

Ogura e colaboradores (2000), hierarquizaram a zeólita ZSM-5 por tratamento alcalino e observaram pela análise de microscópio eletrônico de varredura (MEV) que após a dessilicação acontecia mudanças na morfologia da zeólita ZSM-5, ocorrendo o aparecimento de rachaduras e vacâncias (Figura 19).

Figura 19- Dessilicação a) MEV da ZSM-5 padrão e b) MEV da amostra de ZSM-5 após o tratamento alcalino.



Fonte: Ogura et al. (2000).

O processo de dessilicação foi estudado no presente trabalho e vem sendo muito explorado ao longo da última década por diversos autores.

3.4 SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO

Existem diversos parâmetros que influenciam o desenvolvimento de mesoporosidade através da dessilicação e que, portanto, necessitam de serem otimizados, tais como: a razão atômica Si/Al, o tempo de tratamento, a temperatura e a concentração de agente alcalino. Estes parâmetros dependem das características das estruturas zeolíticas que são utilizadas, e já estão documentados em bibliografia.

De acordo com Serrano, Escola e Pizarro (2013), o procedimento mais comum e estudado de dessilicação envolve o tratamento da zeólita com uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ durante 30 min a 65 °C utilizando uma razão de zeólita para solução de 33 g L⁻¹. Nestas condições, a sílica é preferencialmente removida da estrutura de cristais, o que dá origem ao aparecimento da mesoporosidade, provocando uma diminuição da razão atômica Si/Al da zeólita dessilicada.

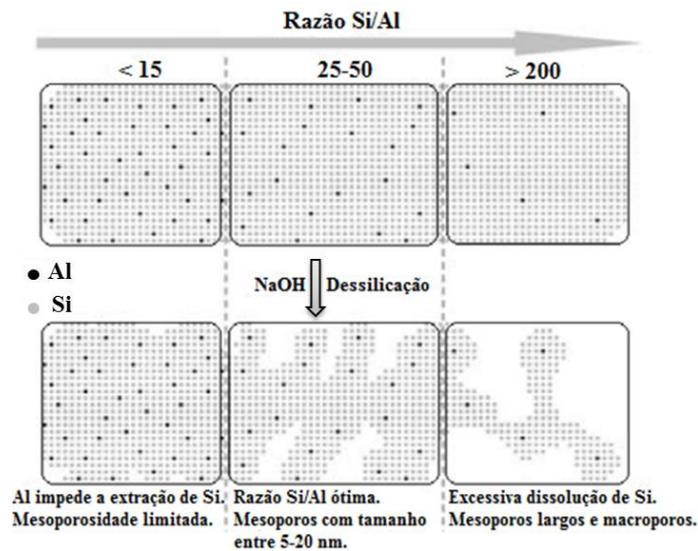
Su et al. (2003), estudaram características de duas zeólitas ZSM-5 dessilicadas e compararam com a zeólita padrão. Os espectros de RMN do Al dessas amostras mostraram claramente que a extensão da desaluminação no tratamento de dessilicação foi muito baixo ou insignificante.

Uma das primeiras descobertas realizada pelo grupo de Pérez-Ramírez, foi o papel desempenhado pela razão atômica Si/Al da ZSM-5 (a zeólita ZSM-5 tem sido uma das mais estudadas devido à sua elevada reatividade que é atribuída a sua estrutura). Foram usadas várias zeólitas ZSM-5 comerciais que abrangem a razão Si/Al dentro de 15-1000 e aplicou-se o procedimento usual de dessilicação. As áreas específicas dos mesoporos obtidos após o tratamento de dessilicação atingiram valores máximos de 200 m² g⁻¹ para as razões Si/Al entre 25-50 (GROEN et al., 2004). Temperaturas de dessilicação abaixo de 60 °C resultaram em maior superfície de mesoporos, exceto para razões atômicas Si/Al mais baixas (Si/Al <25), em que temperatura mais elevada (85 °C) foi mais eficaz para o desenvolvimento da mesoporosidade. Os tamanhos dos mesoporos obtidos, a partir do modelo BJH, foram de cerca de 9-10 nm para a razão atômica Si/Al = 25-50, e aumentou até 20-50 nm para razão atômica Si/Al mais altas. Conseqüentemente, para baixas razões Si/Al (< 25), a maior quantidade de alumínio impede que a sílica seja removida da estrutura, fazendo com que a mesoporosidade gerada seja muito baixa. Em contraste, em proporções intermediárias Si/Al

(25-50), a sílica é extraída de forma controlada, resultando no desenvolvimento de mesoporosidade. Finalmente, com altas relações atômicas Si/Al (> 50), a sílica é dissolvida em excesso, dando origem a mesoposidade com poros maiores.

Segundo Groen et al. (2005), o desenvolvimento de mesoporosidade através da extração de Si, é determinada fundamentalmente pela razão de Si/Al das zeólitas. Com efeito, devido à presença da carga negativa dos tetraedros AlO_4^- a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH^- é prejudicada em comparação com clivagem e rompimento relativamente fácil da ligação Si-O-Si na ausência de alumínio vizinhos. O número de alumínios da rede é determinante para o processo de extração de Si e, conseqüentemente, para a formação de mesoporos, tal como se esquematisa na Figura 20 para a zeólita ZSM-5.

Figura 20- Influência da razão Si/Al na dessilicação da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Groen et al. (2005).

Assim, a zeólita ZSM-5 com elevados teores de Al, é relativamente inerte à extração de silício. Isto acontece porque a maior parte dos átomos de Si são estabilizados perto de tetraedros AlO_4^- . Por conseqüência, estes materiais apresentam um grau relativamente baixo de dissolução de silício e mesoporosidade limitada. Por outro lado, para baixos teores de Al, ocorre a extração substancial de Si, proporcionando um desenvolvimento de mesoporos grandes, devido à excessiva dissolução de Si. A razão Si/Al considerada ideal para ocorrer o processo de dessilicação no caso da zeólita ZSM-5 situa-se entre 25-50, conduzindo a um grau relativamente moderado de extração de Si, a partir do qual acontece formação de mesoporos com dimensões consideráveis (GROEN et al., 2005).

A possibilidade de controlar o tamanho de poro obtido no processo de dessilicação utilizando outros cátions trivalentes além do Al, diferentes agentes alcalinos, variação das concentrações das soluções e as propriedades ácidas após a dessilicação são assuntos que estão sendo intensamente pesquisados nos dias atuais. As pesquisas pioneiras utilizaram o agente alcalino NaOH no processo de dessilicação. Entretanto, estudos tem sido realizados com outros agentes alcalinos como o efetivado por Groen, Moulijn e Pérez-Ramírez (2007), utilizando bases inorgânicas tais como KOH e LiOH. Essas bases mostraram ser menos eficazes no desenvolvimento de mesoporos quando comparadas ao NaOH.

Segundo Zhang e Ostraat (2016), com o trabalho pioneiro focado, principalmente, em zeólitos do tipo MFI, a abordagem de tratamento alcalino pós-síntese foi gradualmente aplicada a outras topologias de zeólitas, como BEA, FER, CHA, FAU, MTW, MWW, MOR, entre outras. Os resultados revelaram os desafios para a obtenção da mesoporosidade ideal com microporosidade/acidez preservada para diferentes zeólitas através de pós-tratamentos semelhantes com o NaOH, devido às diferenças na estabilidade da estrutura do Al e nas diferentes cristalografias.

Em estudos realizados por Suzuki e Okuhara (2001), foi observado que a dessilicação utilizando soluções de NaOH de menor concentração ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) durante 0,5-30 horas, formavam supermicroporos (cerca de 1,8 nm), em vez de mesoporos, verificando-se que, assim como a concentração das soluções alcalina, o tempo, também, influência na formação de mesoporos.

Wei e Smirniotis (2006), investigaram a influência da concentração da solução de NaOH, do tempo e da temperatura de tratamento na dessilicação da zeólita ZSM-12 com diferentes razões Si/Al (31-500). Para a ZSM-12 com razão Si/Al igual a 58, mesoporos na faixa de 15 a 20 nm, com volume de $0,05\text{-}0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ foram gerados sem destruição significativa da estrutura microporosa da zeólita. A razão Si/Al e a concentração da solução alcalina foram fatores determinantes no processo de dessilicação.

Outros esforços em busca de uma dessilicação mais controlada implicaram na introdução de uma base secundária na solução para finalizar o processo, especialmente para tipos de zeólitas menos estáveis que são difíceis de manusear em soluções de NaOH. A inspiração começou com o uso de soluções aquosas de hidróxidos de tetraalquilamônio (TAA, TPAOH, TBAOH, TMAOH) com o meio básico (Figura 21) (ABELLÓ; BONILLA; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; HOLM; HANSEN; CHRISTENSEN, 2009).

Figura 21- Ilustração da dessilicação de zeólitas por hidróxidos de tetraalquilamônio e NaOH.

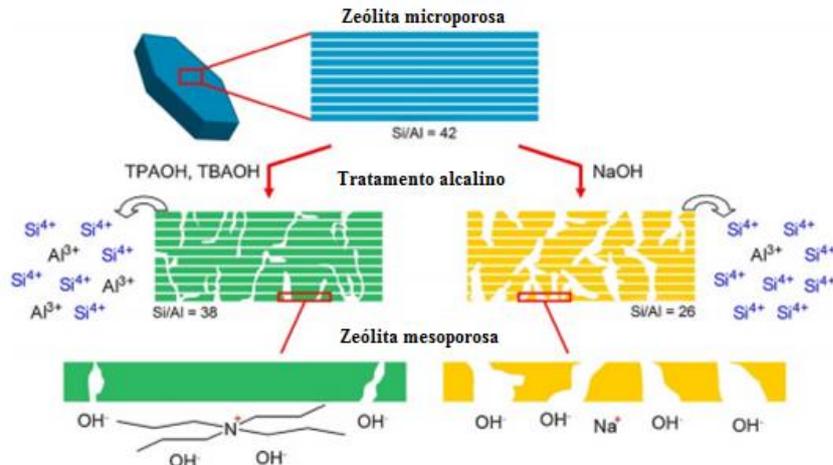


Figura: Adaptado de Abelló, Bonilla e Pérez-Ramírez (2009).

Este processo é menos seletivo para a extração de Si com a formação de mesoporos menores e produz uma melhor preservação da microporosidade e maiores rendimentos de sólidos do que a via de NaOH padrão. Porém, devido aos seus tamanhos maiores e à solubilização em água menos eficaz em comparação com os cátions de sódio, os cátions TAA têm maior afinidade com as zeólitas e protegem a estrutura do ataque OH^- , o que retarda a cinética de dessilicação e melhora o controle em termos da manipulação de mesoporos. De forma semelhante, a existência de cátions TAA ocluídos nos canais durante a síntese, têm sido relacionadas para retardar a dessilicação com a extração inibida do Si (WEI; SMIRNIOTIS, 2006; PEREZ-RAMIREZ et al., 2009).

Sadowska, Gora-Marek e Datka (2012), investigaram a acidez da zeólita ZSM-5, através da dessilicação utilizando o NaOH e a mistura de NaOH/hidróxido tetrabutilamina (TBAOH) com várias concentrações, bem como diferentes proporções entre NaOH e TBAOH. Foi demonstrado que a concentração de centros ácidos de Brønsted aumentou com o resultado da diminuição de Si/Al devido à dessilicação em soluções básicas diluídas (0,1 e 0,2 mol L⁻¹). A dessilicação em bases mais concentradas (0,5 mol L⁻¹) resultou na destruição parcial da zeólita levando à geração de centros protônicos fracamente ácidos (grupos distintos do SiOHAl). Estudos de infra-vermelho sobre a adsorção de pivalonitrilo mostraram que a dessilicação, que produziu mesoporos, melhorou a acessibilidade dos centros ácidos. Esse efeito foi mais distinto quando a dessilicação foi feita com mistura de NaOH/TBAOH.

Sadowska et al. (2013), também verificaram que as soluções diluídas de NaOH extraíram Si da superfície e do interior da ZSM-5. Em NaOH mais concentrado, a dessilicação do interior foi mais eficaz do que a partir da superfície. Além disso,

comprovaram que o tratamento com NaOH produziu mesoporos com uma distribuição de tamanho de poro muito grande (a maioria dos diâmetros dos poros era próxima de 20 nm). A dessilicação com as misturas NaOH/TBAOH produziu mesoporos de maior área superficial e volume de poros de menor diâmetro do que com NaOH. Supondo que na presença de TBAOH um maior número de poros mais estreitos é formado ou que os poros estreitos penetram no cristal da zeólita mais profundamente.

De acordo com Verboekend, Vile e Pérez-Ramírez (2012), a retirada de silício da estrutura da zeólita Beta ($\text{Si/Al} = 220$) após tratamento com NaOH revelou a formação de mesoporos grandes de natureza intracristalina. Entretanto, o volume de microporos e a cristalinidade dos materiais dessilicados foram severamente reduzidos. Isso mostra claramente que os tratamentos básicos, mesmo em condições suaves, afetam destrutivamente as propriedades estruturais e ácidas da zeólita Beta, contrariamente ao observado nas zeólitas MFI, MOR e MTW (WEI; SMIRNIOTIS, 2006; GROEN et al., 2007; SADOWSKA et al., 2013).

Tarach e colaboradores (2014), investigaram o tratamento alcalino da zeólita Beta ($\text{Si/Al} = 22$) por dessilicação com NaOH e NaOH/TBAOH, verificou-se que a dessilicação com NaOH/TBAOH garante uma mesoporosidade intracristalina mais uniforme com a formação de mesoporos mais estreitos, ao mesmo tempo que preserva a cristalinidade completa, resultando em catalisadores com a acidez mais apropriada e com melhor desempenho catalítico.

Uma série de tensoativos catiônicos, não iônicos e aniônicos conhecidos como agentes direcionadores de poros (PDA) foram combinados com NaOH para otimizar a formação de mesoporos. Um PDA eficaz para dessilicação requer uma carga catiônica e misturas alquil na faixa de 10-20 átomos de carbono, tais como cátions TPA^+ (tetrapropilamônio) e CTA^+ (cetiltrimetilamônio). A utilização de TPA^+ resulta na formação de zeólitas altamente mesoporosas enquanto retém propriedades zeolíticas intrínsecas, no entanto a utilização de CTA^+ facilita a remontagem de espécies dissolvidas durante o tratamento alcalino. Assim, ambos os cátions são modificadores ideais para a dessilicação em termos de criar mesoporosidade e conservar a microporosidade (ZHANG; OSTRAT, 2016).

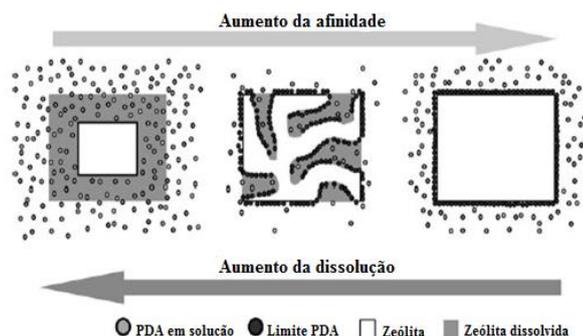
Conforme Verboekend et al. (2013), o agente tensoativo catiônico de formação de micelas CTA^+ também facilita a formação de materiais mesoporosos ordenados e os produtos finais obtidos são compostos de zeólitas hierarquizadas e materiais mesoporosos ordenados, resultando em um não aumento da atividade catalítica. Esses autores demonstraram que as zeólitas hierarquizadas com CTA^+ apresentam propriedades zeolíticas mais fracas, em

comparação com as preparadas utilizando TPA^+ que apresentaram desempenho catalítico melhorado.

Perez-Ramirez et al. (2009), estudaram o processo de dessilicação envolvendo o tratamento com NaOH utilizando a zeólita ZSM-5 na presença de cátions quaternários de amônio. Descobriram que a presença desses agentes orgânicos direcionadores de estruturas, como hidróxido tetrapropilamônio (TPA^+) e o hidróxido de tetrabutilamônio (TBA^+) atuam como um moderador do crescimento dos poros nas zeólitas, por extração de silício auxiliado por OH, protegendo em grande parte a estrutura das zeólitas durante o processo de dessilicação, melhorando o transporte e desempenho catalítico (como mostrado para a reação de alquilação de benzeno). Também foi observado que esse efeito protetor não é visto quando se utilizam cátions capazes de penetrar nos microporos das zeólitas, como o tetrametilamônio (TMA^+).

Verboekend e Perez-Ramirez (2011), propuseram um modelo de dessilicação relacionando a afinidade da superfície da zeólita com o PDA e as suas eficiências na formação de mesoporos (Figura 22). A ilustração mostra que a formação ótima de mesoporos intracristalinos por lixiviação controlada de silício depende de um equilíbrio entre a afinidade do PDA com a superfície da zeólita e a dessilicação do cristal da zeólita (a quantidade de PDA é exatamente a mesma nos três cenários). Evidentemente quando o PDA não mostra afinidade para (ou é repellido) da superfície da zeólita, não se verifica qualquer proteção, o que resulta na dessilicação não seletiva dos cristais. No extremo oposto, quando a afinidade para a zeólita é muito forte, como no caso do TMA^+ , a superfície é superprotegida e o processo de dissolução é completamente inibido, levando a um alto rendimento do sólido e uma menor formação de mesoporos. No meio, representativo de $\text{Al}(\text{OH})_4$ e TPA^+ , o equilíbrio ótimo entre afinidade para a zeólita e dissolução resulta na formação de mesoporos.

Figura 22- Ilustração de como a afinidade do PDA a superfície da zeólito influencia a taxa de dissolução da zeólita e a formação de mesoporos.



Fonte: Adaptado de Verboekend e Perez-Ramirez (2011).

A remoção de Si da estrutura da zeólita num meio alcalino (por exemplo, com NaOH, hidróxido de tetrapropilamônio, hidróxido de tetrabutilamônio, Na_2CO_3), provou ser o mais simples e a forma mais econômica de introduzir mesoporos em diferentes tipos de zeólitas, sem alterar as propriedades ácidas das estruturas zeolíticas (GROEN et al., 2004). A preservação das propriedades ácidas das zeólitas após a dessilicação está relacionada com a re-aluminação das espécies de alumínio extraídas, que promovem maior acessibilidade aos centros ácidos disponíveis.

Segundo Verboekend et al. (2013), a dessilicação poderia ser concluída em um modo contínuo com produtividades mais elevadas em comparação com a operação em lote, um desenvolvimento favorável para a implementação industrial.

De acordo com Ying e Garcia-Martinez (2005) e Chal et al. (2010), o tratamento alcalino também pode levar a reestruturação da zeólita, gerando uma porosidade secundária, tornando os sítios ácidos mais acessíveis.

Wang et al. (2005), relataram uma nova síntese simples para gerar porosidade extra por recristalização da zeólita MOR numa solução de NaOH na presença de um de um direcionador mesoporoso. Um composto MOR/MCM-41 foi sintetizado com êxito com sítios ácidos mais acessíveis.

Chal e colaboradores (2010), estudaram a recristalização da zeólita Y, utilizando uma base orgânica (TMAOH, hidróxido de tetrametilamônio) em combinação com um tensoativo catiônico (CTABr), foi observado uma formação de mesoporosidade na estrutura zeolítica, preservando a forma cristalina inicial.

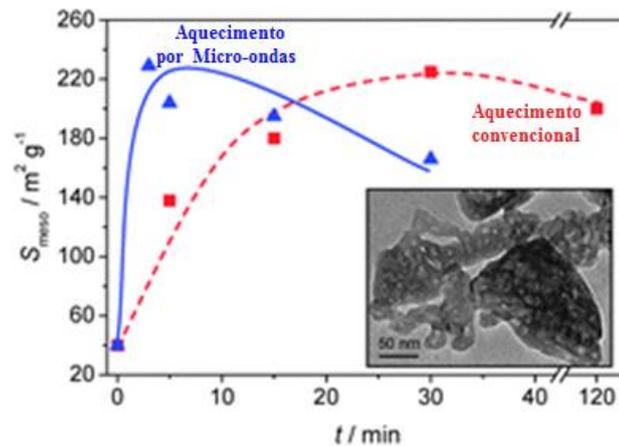
A síntese de zeólitas mediada por ação de radiação micro-ondas tem sido largamente estudada. As principais vantagens do aquecimento por micro-ondas, em comparação com o aquecimento convencional, estão relacionadas com os tempos de cristalização que são muito curtos e melhor controle e distribuição, tanto a nível granulométrico, como em termos morfológicos. Estes efeitos estão relacionados com o fato do tempo de aquecimento induzido pela radiação de micro-ondas ser rápido e uniforme e haver uma interação seletiva com determinados reagentes ou solventes (PAIXÃO et al., 2011).

De acordo com Paixão et al. (2011), essa é uma técnica promissora, porque em comparação com o aquecimento convencional, permite gerar mesoporosidade de uma forma rápida, simples e utilizando energia de modo mais eficiente.

Abelló e Pérez-Ramirez (2009), descreveram pela primeira vez o efeito do tratamento alcalino por ação da radiação micro-ondas na formação da mesoporosidade na zeólita ZSM-5, comparando esse tratamento com o convencional.

Foi observado que o aquecimento por micro-ondas acelera o desenvolvimento de mesoporos na zeólita ZSM-5 quando comparado ao aquecimento convencional, esse benefício está relacionado com o menor tempo de aquecimento e sua uniformidade, fazendo com que ocorra maior interação da solução com a zeólita, aumentando assim a taxa de extração de silício (Figura 23).

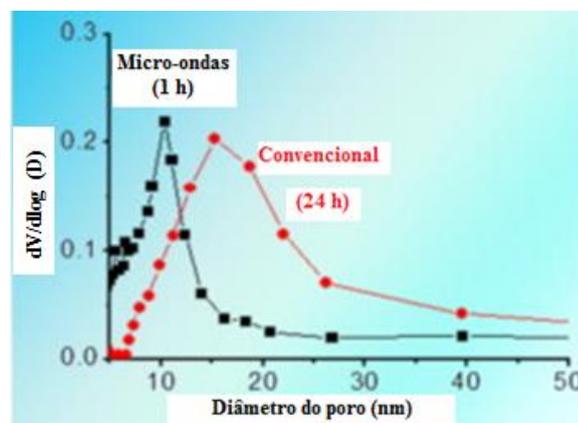
Figura 23- Representação do tratamento alcalino pelo método convencional e micro-onda.



Fonte: Adaptado de Abelló e Pérez-Ramirez (2009).

Conforme Hasan et al. (2015), mesoporosos na zeólita ZSM-5 foi obtido por dessilicação em soluções alcalinas empregando o método com micro-ondas e convencional. Ambos os métodos foram eficazes na produção de zeólitas mesoporosas. No entanto, o método com o micro-onda foi mais eficiente, uma vez que levou a formação de mesoporos bem definidos com pequenas dimensões e uma distribuição de tamanho estreita dentro de um curto tempo de tratamento (Figura 24).

Figura 24- Ilustração da dessilicação empregando os métodos convencional e micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Hasan et al. (2015).

Esse método de dessilicação por ação da radiação micro-ondas pode ser alargado e já foi aplicado a outras famílias de zeólitas, como nas zeólitas MOR (Paixão et al., 2011), SAPO-11 (LIU et al., 2013), MTT (MURAZA et al., 2014), MTF (HASAN et al., 2015) e MTW (SANHOOB et al., 2016).

O processo de dessilicação por ação de radiação por micro-ondas e pelo método de aquecimento convencional, foram utilizados no presente estudo, explorando não só as diferenças das amostras tratadas em termos de caracterização, mas também para aplicação em diferentes ensaios catalíticos.

3.5 APLICAÇÕES DAS ZEÓLICAS HIERARQUIZADAS POR DESSILICAÇÃO

Todos os esforços realizados pelos diversos grupos de pesquisa para conseguir zeólitas hierarquizadas com elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, com alta área externa, sem perder substancialmente o alto volume de microporos, acidez e cristalinidade tem como principal motivação a aplicação industrial desses materiais em algumas reações importantes, como por exemplo, na aplicação em catálise, adsorção, óptica, biomedicina e energia (CHEN et al., 2012; LI et al., 2013).

De acordo com Hoff et al. (2017), a introdução de mesoporos através da dessilicação representa uma possível estratégia para melhorar a difusão intracristalina e transporte de massa, para a produção de aromáticos sobre a formação indesejada de coque. Nesse trabalho foi estudado o efeito da dessilicação sobre a estrutura, acidez, e o desempenho da zeólita ZSM-5. Os rendimentos dos compostos aromáticos obtidos por pirólise do carvalho vermelho foram maiores para a ZSM-5 hierarquizada (27,9 %) quando comparada com a ZSM-5 padrão (23,9 %), sem afetar a distribuição do produto líquido (67,4 % de seletividade ao benzeno, tolueno e xileno).

García et al. (2015), hierarquizaram a zeólita Y por dessilicação (empregando uma solução de NaOH com 0,05, 0,10 e 0,20 mol L⁻¹). Essas amostras foram utilizadas para produção de bio-óleo através da pirólise da serragem de pinho. As zeólitas dessilicadas foram mais eficazes do que a zeólita padrão, produzindo mais hidrocarbonetos, com maior seletividade para olefinas (mais do que 35 m/m %) e menos seletividade para aromáticos (abaixo de 60 m/m %). A seletividade para olefinas C₄ e para a gasolina aumenta quando a mesoporosidade é maior, e o coque formado for menos condensado. Estas observações foram o resultado de melhorias na difusão de moléculas volumosas para produção de bio-óleos, tais como éteres fenólicos, aumentando a sua conversão em hidrocarbonetos.

Bertrand-Drira et al. (2015), hierarquizaram a mordenita e observaram que essa zeólita mostrou-se estável e altamente seletiva para a oligomerização de penteno (C₁₅-C₃₀).

Segundo Bonilla, Baudouin e Pérez-Ramírez (2009), introdução de mesoporos nas zeólitas melhora a reação de degradação do polietileno de baixa densidade (PEBD), esses autores testaram a zeólita FER hierarquizada por dessilicação na degradação de PEBD e concluíram que essa zeólita apresenta melhor desempenho do que a zeólita FER padrão, e parece alterar a distribuição do produto. Este último exige a verificação por meio de análise dos produtos de reação. Em qualquer caso, estes efeitos são uma consequência da maior acessibilidade das moléculas do polímero para os sítios ativos, devido à elevada área de superfície e a redução do caminho de difusão.

3.6 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

Durante a última década com o aumento da população mundial, o consumo de componentes plásticos conduziu a um aumento vertiginoso de seu uso em nossa sociedade. Isto está associado à necessidade da sociedade adotar melhores condições na qualidade de vida, já que o plástico devido à sua versatilidade, conveniência e baixo preço; se tornou um ingrediente essencial para vida diária, sendo usado em uma variedade de aplicações para embalagens e outros fins (VAN STATEN; KRAMER, 1995; SINGH; SHARMA, 2008).

Com isso temos uma grande quantidade de resíduo que necessita de uma gestão adequada de modo a evitar danos ao meio ambiente e, também, para uma correta valorização deste lixo. Portanto, uma política adequada para gestão desses resíduos tornou-se um grande desafio atual, já que esses subprodutos são inevitáveis.

De acordo com Patni et al. (2014), os resíduos plásticos constituem um problema social crescente devido à perda de recursos naturais, à poluição ambiental e a dificuldade de se encontrar espaços para construir aterros sanitários.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Plástica (ABIPLAST-2014), o consumo de transformados plásticos no Brasil chegou a R\$ 66,66 bilhões em 2014, foram consumidos 6,78 milhões de toneladas de peças plásticas neste ano. A maior demanda é em poliolefinas, particularmente o polietileno de baixa e alta densidade, que representam 34 % de todos os plásticos consumidos (AGUADO et al., 2007). De acordo com Kumar, Achyut e Singh (2011), o PEBD é um termoplástico à base de petróleo. Foi a primeira categoria de polietileno, produzida em 1933 pela *Imperial Chemical Industries* recorrendo a um processo

de alta pressão por via de polimerização radical. O seu código de identificação é o 4. Até a década de 1950 foi o único tipo de polietileno produzido. O PEBD é amplamente usado na fabricação de vários recipientes, seu uso mais comum é na fabricação de sacos de plástico.

Conforme Souza et al. (2008), Zsigraiova, Tavares e Carvalho (2009), a geração de resíduo plástico sem reciclagem ou valorização energética constitui uma perda de material e energia que impõe custos econômicos para a sociedade.

Segundo Aguado et al. (2008), a minimização de resíduos e sua reutilização são opções com pouca aplicabilidade, devido a qualidade do material recuperado ser bem inferior ao material original. Já a reciclagem e a recuperação energética, são alternativas a serem consideradas. A recuperação energética através da incineração, a priori, parece ser uma alternativa adequada, já que o resíduo plástico possui um alto conteúdo energético em sua composição (semelhante ao petróleo, cerca de 2 vezes em relação ao carvão). Contudo, essa rota tem sido questionada por produzir componentes muito tóxicos (por exemplo; as dioxinas e furanos), e a purificação desses gases é muito onerosa. A destinação destes resíduos pós-consumo em aterros, dentre as alternativas apresentadas, é a menos desejada (AGUADO, 2008).

A partir dessa conjuntura de fatores, a degradação catalítica surgiu como uma solução viável para esse problema. Pois ela não enfrenta problemas como os que enfrentaríamos com a incineração. Dentre as vantagens que pode-se apresentar para o processo térmico tem-se: (I) a degradação catalítica ocorre em menor temperatura, o que acarretaria menor consumo de energia; (II) a seletividade de forma inerente a determinados tipos de catalisadores permitiria a formação de produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, alguns derivados do petróleo, e assim evita-se a produção de componentes tóxicos ao meio ambiente (AGUADO, 2008).

Segundo Serrano, Aguado e Escola (2012), o craqueamento catalítico ou termodegradação catalítica de poliolefinas (plásticos) demonstra várias vantagens frente à reciclagem mecânica. Em primeiro lugar, o craqueamento catalítico procede através de um mecanismo de carbocátions, em que o carbocátion é formado por captação de um íon hidreto por um centro ácido de Lewis para formar um íon carbênio, ou por protonação do hidrocarboneto em centros ácidos de Brønsted, gerando um íon carbônio. Uma vez que estes carbocátions são formados, diferentes reações catalisadas por ácido ocorrem nos centros ácidos, tais como isomerização, oligomerização, ciclização, aromatização e craqueamentos.

Conforme Liu (2007), outra grande vantagem apresentada por essa alternativa, seria reprodução de produtos químicos derivados do petróleo, principalmente, combustíveis

líquidos, a partir de uma fonte alternativa, abundante e barata. Logo, a reprodução de combustíveis, e demais insumos petroquímicos, a partir de fontes alternativas ao petróleo não processado mostra-se bastante atrativa comercialmente, já que aquisição de petróleo apresenta dificuldades econômicas e seu provimento é dependente de diversos fatores políticos e sócio-econômicos,

Segundo Aguado et al. (2008), a reciclagem química através do craqueamento catalítico de resíduos plásticos se apresenta como uma solução ambientalmente adequada. Visto que, tal processo permite a produção de combustíveis e/ou produtos químicos que podem ser utilizados como matéria-prima em processos industriais (JUÁREZ-HERNÁNDEZ et al., 2015; ROY; BIPIN; JHA, 2016). Para isso, a utilização de um catalisador adequado é de fundamental importância.

Aguado e colaboradores (2008), ao avaliarem diferentes tipos de sólidos ácidos microporosos, mesoporosos e sílica amorfa na degradação de poliolefinas, observaram que acidez e diâmetro dos poros são características significativas na conversão e seletividade desta reação. Foi observado que apesar do AlMCM-41 apresentar poros maiores do que a HZSM-5, este mostrou menor grau de conversão do que a HZSM-5 no craqueamento. Isso em virtude de sua acidez ser bem inferior à da HZSM-5. Esse resultado sugere que as zeólitas são excelentes catalisadores para serem utilizados no craqueamento de polímeros, devido suas propriedades físico-químicas, tais como acidez e elevada estabilidade térmica. Contudo, o processo de craqueamento catalítico sobre os catalisadores zeolíticos tradicionais (X, Y, ZSM-5, Beta, entre outros) pode ser restringido pela inacessibilidade de moléculas volumosas aos poros de pequeno diâmetro, tornando difícil a difusão molecular dentro da estrutura (PARK; KIM; SEO, 2002).

De acordo com Serrano, Aguado e Escola (2012), um avanço recente e importante no campo do craqueamento catalítico de poliolefinas está no uso de zeólitas hierarquizadas. Ao contrário das zeólitas convencionais, em que apenas microporos e, por vezes, uma pequena quantidade de mesoporos estão presentes, estes catalisadores são caracterizados por possuírem uma distribuição de tamanho de poro bimodal micro-mesoporoso com uma participação considerável de mesoporos.

O emprego do tratamento de dessilicação em zeólitas demonstra grande eficiência para obtenção de zeólitas hierarquizadas e essas apresentam propriedades texturais excepcionais para difusão de moléculas de alta massa molar, tornando-se promissoras para a aplicação na degradação de poliolefinas como o PEBD (BONILLA; BAUDOUIN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009).

De tal modo, a tecnologia de síntese aplicada para obtenção desses catalisadores traz benefícios para a sociedade e para o meio ambiente, tais como: a diminuição do emprego de substâncias nocivas para a síntese dos catalisadores; a reciclagem química de plásticos e a possibilidade de redução de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

Para obter os objetivos desse trabalho foi necessário realizar as etapas que são descritas na metodologia experimental a seguir.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta parte do trabalho possui a finalidade de descrever detalhadamente os métodos e procedimentos experimentais utilizados nos processos de síntese, dessilicação, reestruturação, remoção de direcionador orgânico, caracterização dos sólidos e a avaliação de suas propriedades catalíticas na degradação de polímeros.

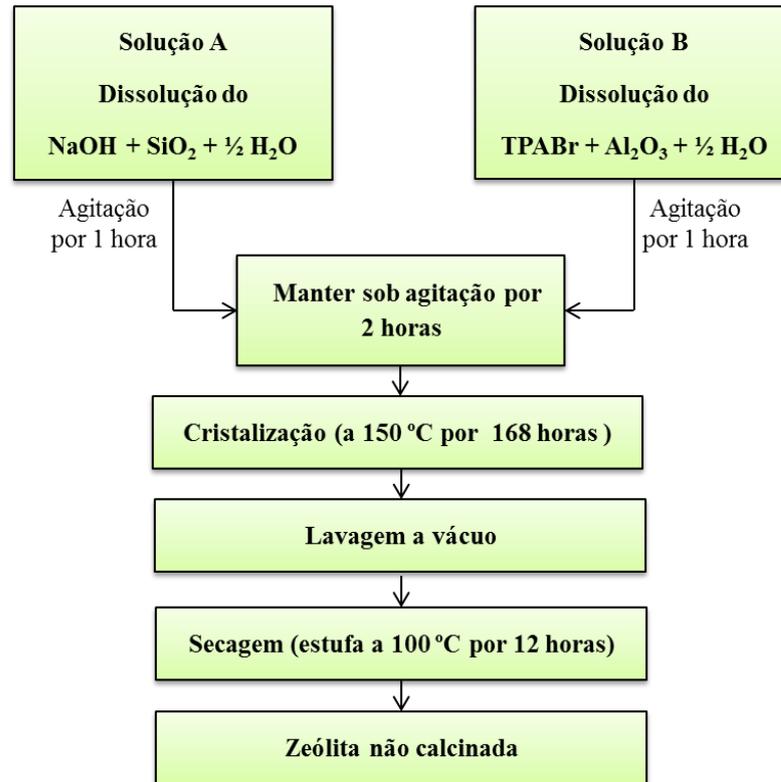
4.1 SÍNTESES DAS ZEÓLITAS

4.1.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico utilizando o procedimento proposto por Silva (2004), empregando os seguintes reagentes como materiais precursores: sílica gel 60 (SiO_2 , 5-40 mm, Vetec) como fonte de Si, hidróxido de sódio (NaOH, 98 %, Sigma-Aldrich) como fonte de Na, sulfato de alumínio hexadecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Cinética) como fonte de Al, brometo de tetrapropilamônio (TPABr, Merck) como direcionador orgânico e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram combinados a fim de se obter uma composição química molar para o gel de síntese na seguinte proporção estequiométrica: 10,6 TPABr : 14,3 Na_2O : 2,0 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O , sendo a razão molar silício/alumínio (R Si/Al) igual a 25.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese envolveu as seguintes etapas: Dissolução do hidróxido de sódio em metade da água requerida na síntese, logo após adicionou-se a sílica gel seguida de agitação por 1 hora (solução A). Em seguida dissolveu-se o brometo de tetrapropilamônio no restante da água, e adicionou-se o sulfato de alumínio hexadecahidratado seguida de agitação por 1 hora (Solução B). Misturou-se as soluções A e B mantendo-se o sistema sob agitação por mais 2 horas. Após a obtenção do gel de síntese, este foi transferido para uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e aquecida em estufa a 150 °C por 168 horas (7 dias), sob pressão autógena e condições estáticas. Logo após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada (até o pH atingir valor neutro) e seco em estufa a 100 °C por 12 horas. A Figura 25 demonstra o fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-5.

Figura 25- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-5.



4.1.2 Zeólita ZSM-12

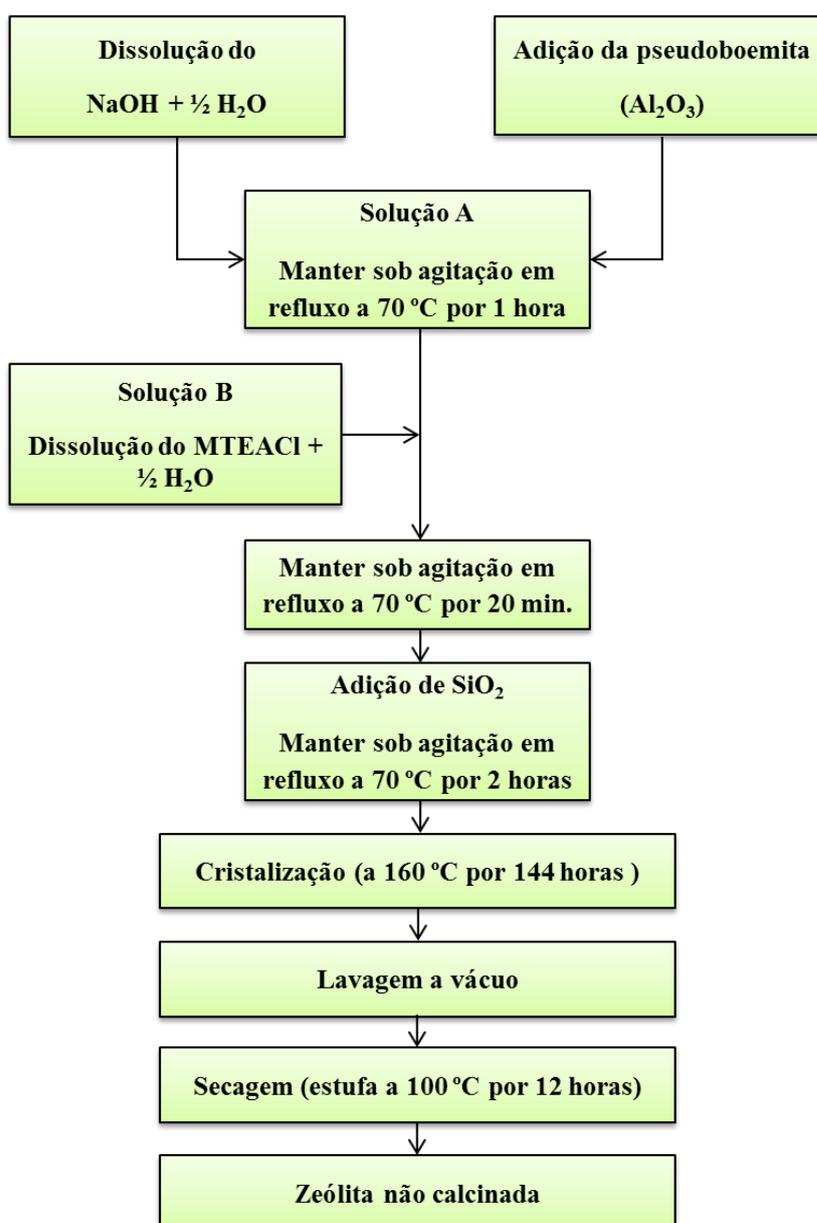
A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico utilizando o procedimento proposto por Araujo et al. (2005), com modificações, usando os seguintes reagentes como materiais precursores: sílica gel 60 (SiO_2 , 0,040-0,063 mm, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (NaOH, Merck) como fonte de Na, Pseudoboemita (Al_2O_3 , Catapal B-Vista) como fonte de Al, cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl, Sigma-Aldrich) como direcionador orgânico e água destilada como solvente.

Estes reagentes foram combinados para obter um gel com as seguintes proporções estequiométricas: 20 MTEACl : 10 Na_2O : 2 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O , R Si/Al igual a 25, semelhante a R Si/Al da ZSM-5.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese envolveu as seguintes etapas: Dissolveu-se o NaOH em metade da água destilada necessária para a síntese em um balão de fundo chato, posteriormente adicionou-se a pseudoboemita seguida de aquecimento a 70 °C, sob refluxo e agitação por 1 hora (Solução A). Em seguida dissolveu-se o MTEACl na água destilada restante (Solução B). Misturou-se as soluções A e B, mantendo-se o sistema sob agitação em refluxo por 20 min. a 70 °C. Logo após adicionou-se a sílica gel, e o sistema

permaneceu sob agitação em refluxo por 2 horas a 70 °C. O gel foi transferido para autoclaves de teflon revestidas de aço inoxidável e aquecido a 160 °C por 144 horas (6 dias), sob pressão autógena em condições estáticas. Após a cristalização, a autoclave foi removida da estufa e resfriada a temperatura ambiente. Posteriormente filtrou-se o conteúdo a vácuo, lavando cuidadosamente com água destilada e fazendo-se medidas de pH (até o pH atingir valor neutro), este foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas, de acordo com o fluxograma exibido na Figura 26.

Figura 26- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-12.

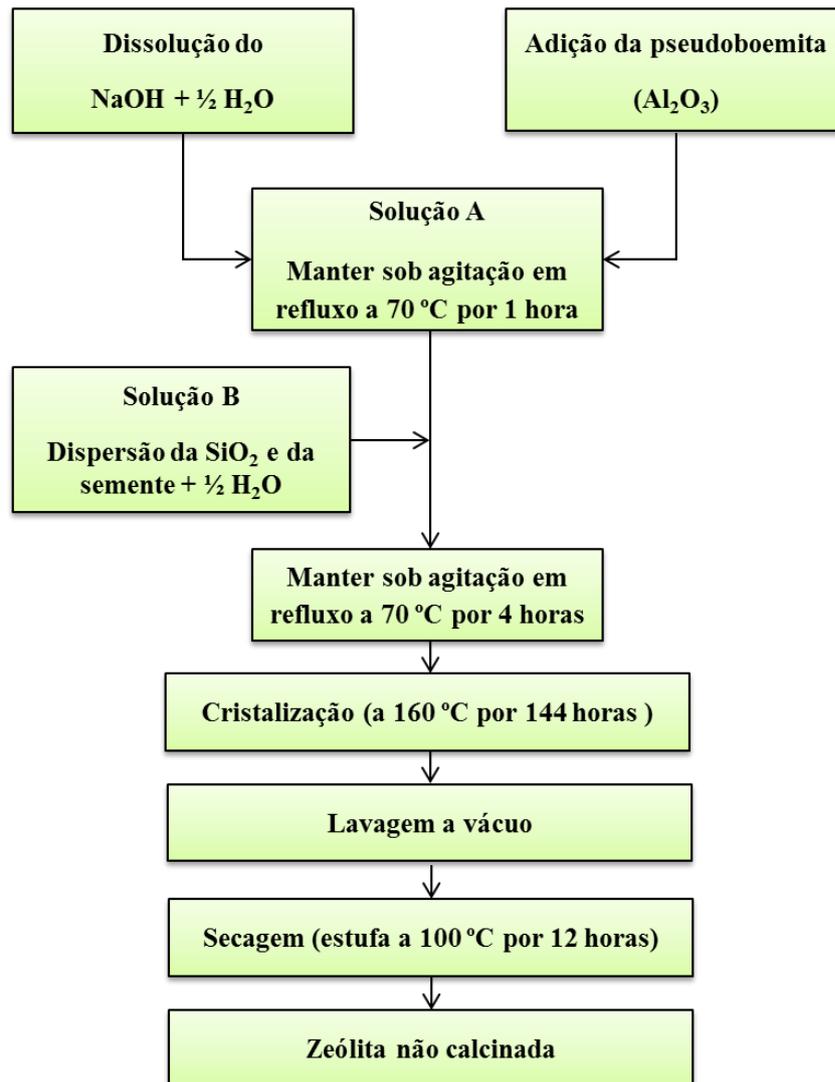


4.1.3 Zeólita ZSM-12 Sem o Agente Orgânico Direcionador de Estrutura (AODE)

A zeólita ZSM-12 sem AODE foi sintetizada através de método hidrotérmico, usando cristais de ZSM-12 calcinados sintetizados anteriormente (no subitem 4.1.2) como sementes, de acordo com o procedimento de síntese proposto por Kamimura, Itabashi e Okubo (2012), com modificações. Utilizando os seguintes reagentes como materiais precursores: sílica gel 60 (SiO_2 , 0,040-0,063 mm, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (NaOH, Merck) como fonte de Na, Pseudoboemita (Al_2O_3 , Catapal B-Vista), semente de ZSM-12 (10 % em relação à quantidade de SiO_2) e água destilada como solvente. Estes reagentes foram combinados para obter um gel com as seguintes proporções estequiométricas: 9,45 Na_2O : 2,25 Al_2O_3 : 112,5 SiO_2 : 2500 H_2O , com R Si/Al igual a 25. Todas as zeólitas estudadas nesse trabalho foram sintetizadas com R Si/Al igual 25, em termo de comparação entre as zeólitas. Essa razão foi escolhida por apresentar grande quantidade de centros ácidos, devido a maior proporção de alumínio e por estar dentro da faixa da razão ideal para o procedimento de dessilicação.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese envolveu as seguintes etapas: inicialmente dissolveu-se o NaOH em metade da água destilada necessária para a síntese em um balão de fundo chato, logo após adicionou-se a pseudoboemita, seguida de aquecimento a 70 °C, sob refluxo e agitação por 1 hora (Solução A). Em seguida a semente de ZSM-12 e a sílica gel foram dispersas na água destilada restante (Solução B). Misturou-se as soluções A e B, e o sistema foi mantido sob agitação por 4 horas em refluxo a 70 °C. Posteriormente a solução precursora foi introduzida em autoclave de teflon revestida externamente por aço inoxidável e submetida ao tratamento hidrotérmico a 160 °C por 144 horas (6 dias) em estufa sob pressão autógena (condições estáticas). Após a cristalização, a autoclave foi removida da estufa e resfriada a temperatura ambiente. Posteriormente filtrou-se o conteúdo a vácuo, lavando cuidadosamente com água destilada e fazendo-se medidas de pH (até o pH atingir valor neutro) e seco em estufa a 100 °C por 12 horas, conforme o fluxograma exibido na Figura 27. Essa zeólita foi codificada com as iniciais ZSM-V.

Figura 27- Fluxograma do procedimento de síntese da ZSM-V.



4.2 HIERARQUIZAÇÃO POR TRATAMENTO ALCALINO

4.2.1 Dessilicação por Aquecimento Convencional

As zeólitas sintetizadas ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-V foram hierarquizadas por dessilicação por aquecimento convencional, usando uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sob refluxo a 65 °C durante 30 min, com agitação, de acordo com Pérez-Ramírez et al. (2009).

O procedimento para a obtenção das zeólitas hierarquizadas envolveu as seguintes etapas: 1 g da zeólita foi colocada em um balão, em seguida adicionou-se 100 mL da solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente adaptou-se um condensador ao balão que continha a mistura reacional e aqueceu-se durante 30 min à temperatura de 65 °C com agitação. Logo

após, filtrou-se o conteúdo a vácuo, e a solução filtrada foi recuperada e titulada com HCl para verificar a possível variação na concentração da solução NaOH. O sólido recuperado foi lavado cuidadosamente com água destilada, fazendo-se medidas de pH (até o pH atingir valor neutro), após esta etapa o material foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas, conforme o fluxograma exibido na Figura 28.

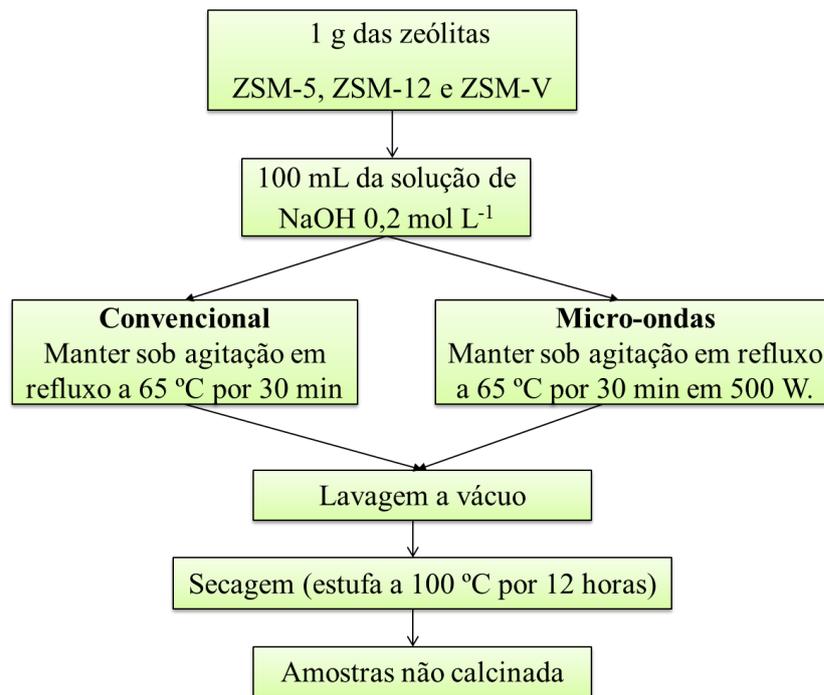
4.2.2 Dessilicação por Aquecimento em Micro-ondas

As zeólitas sintetizadas foram hierarquizadas por dessilicação por aquecimento em micro-ondas. Esse tratamento foi realizado em um micro-ondas Start SYNTH Microwave Synthesis Labstation, marca MILESTONE, com uma potência máxima de 500 W usando uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, sob refluxo a 65 °C durante 30 min, com agitação, conforme o procedimento adaptado de Abelló e Pérez-Ramirez (2009).

O procedimento para a obtenção das zeólitas hierarquizadas envolveu as seguintes etapas: 1 g da zeólita foi colocada em um balão, em seguida adicionou-se 100 mL da solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. Posteriormente foi levado ao micro-ondas onde um condensador foi colocado no balão que continha a mistura reacional e aqueceu-se durante 30 min à temperatura de 65 °C sob agitação. Após o tratamento, o conteúdo foi submetido ao procedimento descrito anteriormente para o tratamento convencional. De acordo com o fluxograma exibido na Figura 28.

De forma a facilitar a identificação das amostras, optou-se pelo seguinte código de nomenclatura: C-5, C-12 e C-V para ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-V respectivamente (aquecimento convencional). Para as amostras tratadas por ação da radiação micro-ondas foram utilizados os seguintes códigos M-5, M-12 e M-V para ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-V respectivamente.

Figura 28- Fluxograma da Dessilicação obtida pelos Métodos de Aquecimento Convencional e Micro-ondas.



4.2.3 Reestruturação por Aquecimento Convencional

A zeólita ZSM-5 foi hierarquizada por tratamento alcalino, em presença e ausência do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99 %, Sigma-Aldrich), esse agente direcionador de estrutura foi combinado com uma solução de hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NH_4OH , Synth) para facilitar a remontagem de espécies dissolvidas durante o tratamento alcalino. O procedimento utilizado nessa hierarquização foi adaptado do proposto por Ying e Garcia-Martinez (2005).

O procedimento para hierarquização envolveu as seguintes etapas: inicialmente foi adicionado 0,5 g da zeólita ZSM-5 em um frasco ISO de 500 mL, em seguida adicionou 50 mL da solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, essa mistura reacional ficou sob agitação por 30 min, a temperatura ambiente, logo após, foi levada a estufa onde ficou por 24 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, filtrou-se o conteúdo a vácuo, o sólido recuperado foi lavado cuidadosamente com água destilada, fazendo-se medidas de pH (até o pH atingir valor neutro) e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. O procedimento para hierarquização com CTABr envolveu as seguintes etapas: primeiramente foi adicionado 0,5 g da zeólita ZSM-5 e 0,7 g de CTABr em um frasco ISO de 500 mL, em seguida adicionou 50 mL da solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, essa mistura reacional ficou sob agitação por 30 min, a temperatura ambiente, logo após, foi levada a

estufa onde ficou por 24 h a 80 °C. Após o tratamento o conteúdo foi submetido ao procedimento descrito anteriormente.

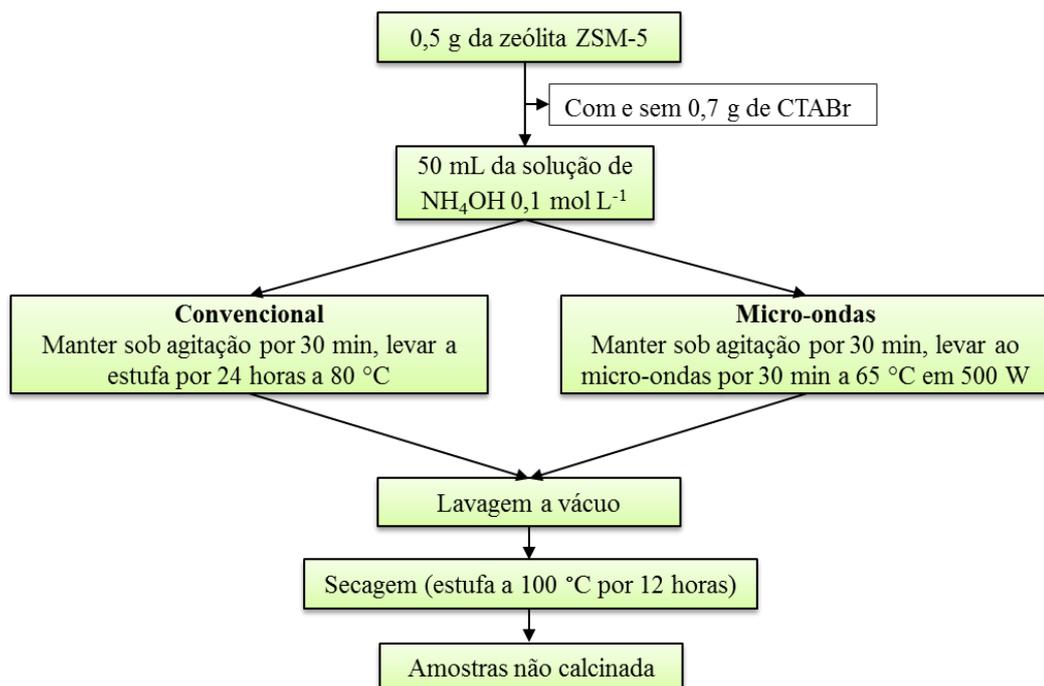
Após o tratamento o conteúdo foi submetido ao procedimento descrito anteriormente. De acordo com o fluxograma exibido na Figura 29.

4.2.4 Reestruturação por Aquecimento em Micro-ondas

A zeólita ZSM-5 foi hierarquizada por aquecimento em micro-ondas, em presença e ausência de CTABr. Esse tratamento foi realizado em um micro-ondas Start SYNTH Microwave Synthesis Labstation, marca MILESTONE, com uma potência máxima de 500 W usando uma solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 65 °C durante 30 min, com agitação.

O procedimento para hierarquização envolveu as seguintes etapas: inicialmente foi adicionado 0,5 g da zeólita ZSM-5 em um frasco ISO de 500 mL, em seguida adicionou 50 mL da solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, essa mistura reacional ficou sob agitação por 30 min, a temperatura ambiente. Posteriormente foi levado ao micro-ondas e aqueceu-se durante 30 min à temperatura de 65 °C com agitação a 80 %. Após o tratamento o conteúdo foi submetido ao procedimento descrito anteriormente para o tratamento convencional. Procedimento semelhante foi executado para a hierarquização em presença de CTABr, empregando-se 0,7 g de CTABr na pesagem inicial do tratamento, conforme o fluxograma exibido na Figura 29.

Figura 29- Fluxograma da Reestruturação Pelo Método Convencional e Micro-ondas.



Para facilitar a identificação das amostras, foi elaborada a Tabela 3 com um resumo dos tratamentos e nomenclaturas das amostras hierarquizadas nesse trabalho.

Tabela 3- Resumo dos tratamentos e nomenclaturas utilizados nesse trabalho.

DESSILICADAS		
Zeólita	Tratamento	Nomenclatura
ZSM-5	Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	C-5
	Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	M-5
ZSM-12	Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	C-12
	Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	M-12
ZSM-V	Aquecimento convencional, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	C-V
	Aquecimento em micro-ondas, com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ .	M-V
HIERARQUIZADAS		
ZSM-5	Aquecimento convencional em ausência de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .	ZRC-SC
	Aquecimento convencional em presença de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .	ZRC-CC
	Aquecimento no micro-ondas em ausência de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .	ZRM-SC
	Aquecimento no micro-ondas em presença de CTABr, com NH ₄ OH 0,1 mol L ⁻¹ .	ZRM-CC

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As zeólitas sintetizadas nesse trabalho foram caracterizadas mediante diferentes técnicas de análises, com o objetivo de determinar suas propriedades físico-químicas e estruturais. A seguir serão descritas brevemente as técnicas empregadas, assim como as condições de análises no qual foram efetuadas as medidas.

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

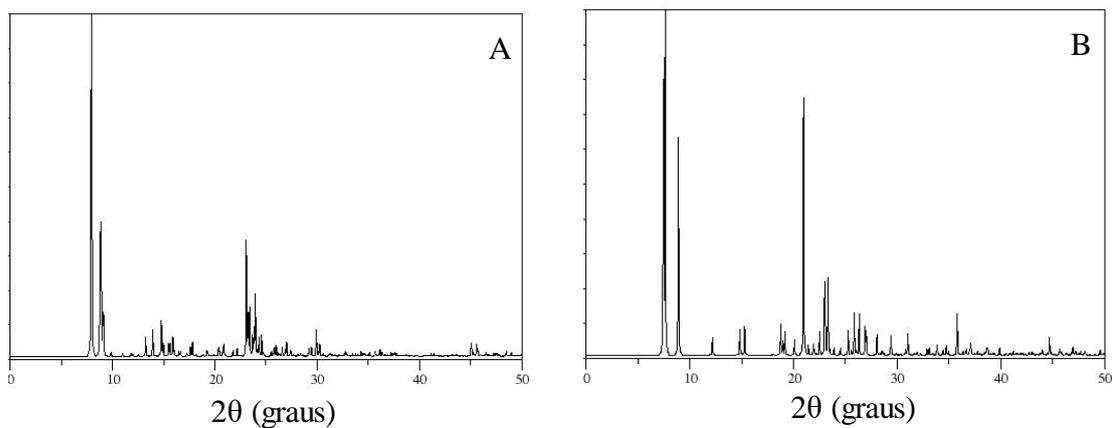
A difração de raios-X é uma técnica importante na caracterização estrutural de materiais cristalinos, como é o caso das zeólitas.

Entre as vantagens da técnica de DRX na caracterização de estruturas cristalinas, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, além de não ser uma análise destrutiva, uma vez que possibilita a recuperação da amostra. Essa técnica permite identificar novas estruturas, bem como impurezas que coexistam nessa mesma estrutura (MONTEIRO, 2010).

Os difratogramas de raios-X foram realizados empregando o método do pó, em um equipamento modelo Mini Flex II, marca RIGAKU aplicando radiações de $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 15 mA, no Laboratório de Análises Magnética e Óptica - LAMOp/UERN. A abertura da fenda foi de $0,15^\circ$ e o feixe foi defasado em relação a amostra com velocidade de 2° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$, os dados foram coletados em alto ângulo em uma faixa de graus 2θ de 5 a 50° .

Na Figura 31 observa-se, como exemplo, o padrão de difração de raios-X das zeólitas ZSM-5 e ZSM-12, em que a posição e a intensidade das reflexões permitem identificar a estrutura da fase cristalina.

Figura 31- Difratograma de raios-X padrão das zeólita a) ZSM-5 e b) ZSM-12.



Fonte: www.iza-structure.org.

Atrávez dos resultados de DRX foi possível calcular a porcentagem de cristalinidade relativa das amostras. O percentual de cristalinidade é determinado através da soma das áreas dos picos escolhidos para o material em análise, dividido pela soma das áreas dos mesmo picos da amostra padrão, a qual é assumida 100 % cristalina, conforme a equação 1.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\sum \text{áreas dos picos da amostra sintetizada}}{\sum \text{áreas dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

4.4.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂) a 77 K

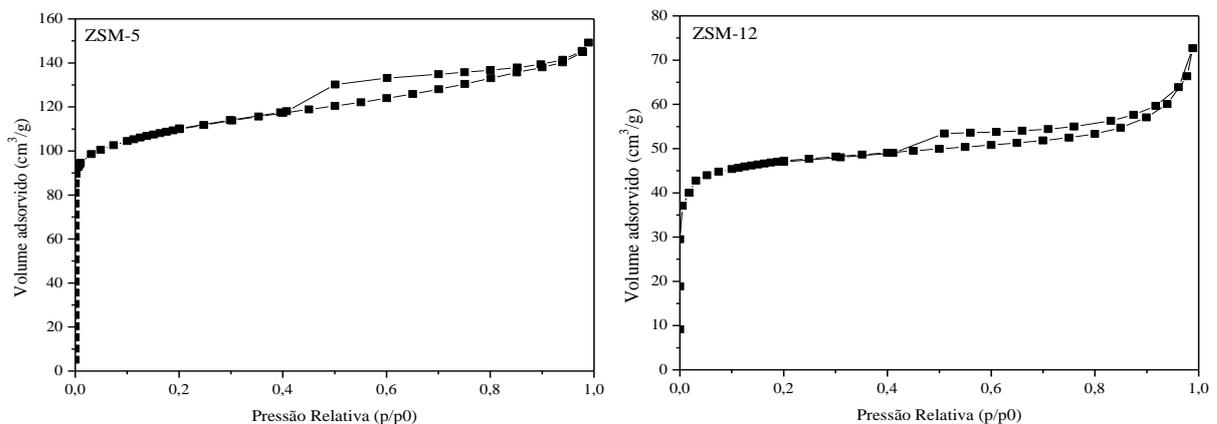
A adsorção é caracterizada pela retenção de gases ou vapores na superfície de um sólido. Quando um gás ou um vapor entra em contato com o sólido, parte desse desloca-se e acumula-se junto à superfície do sólido, originando uma interface gás-sólido (MONTEIRO, 2010).

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) a temperatura constante de 77 K permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: área específica (S_{BET}), volume de microporos (V_{MIC}), área externa aos microporos ($S_{EXT-MIC}$), área de microporos (S_{MIC}) e volume total (V_{TOT}).

O sistema utilizado para tal análise foi um equipamento da MICROMERITICS modelo ASAP 2020, dotado com bomba turbo-molecular e aplicação dos métodos: B.E.T.; t-plot e *Non-Local Density Functional Theory* (NL-DFT). As amostras foram degaseificadas previamente sob vácuo a 300 °C durante 10 horas. A seguir dosificou-se as quantidades adequadas de nitrogênio para obter as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa. Essa análise foi executada no Laboratório de Análises Magnética e Óptica - LAMOp/UERN.

Na Figura 32, pode-se observar como exemplos as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas ZSM-5 e ZSM-12.

Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas ZSM-5 e ZSM-12.



A determinação do diâmetro de poro e do volume de poro acumulado foi realizado através do método NL-DFT (*Non-Local Density Functional Theory*) modelo Tarazona, baseado em um modelo de poro cilíndrico e implementado no software ASAP 2020 V4.02

MICROMERITICS, cuja aplicação se recomenda para diâmetros de poro na faixa de 0,35-100 nm.

O método NL-DFT foi escolhido frente aos demais, por permitir relacionar as interações que sofrem os fluidos não homogêneos a nível molecular e macroscópico, descrevendo de uma forma mais correta sua estrutura local próxima de paredes sólidas curvadas. Para isto, o método determina isotermas de adsorção em poros modelos, baseando-se nos potenciais intermoleculares das interações fluido-fluido e sólido-fluido. A relação entre as isotermas determinadas por estas aproximações microscópicas, e a isoterma experimental obtida sobre um sólido poroso, pode-se interpretar em termos de uma equação denominada Isoterma de Adsorção Generalizada (IAG). Esta equação assume que a isoterma completa consiste na soma de múltiplas isotermas individuais, obtidas para poros modelos com um tamanho definido (que se calculam mediante NL-DFT para um determinado sistema adsorbato/adsorvente), e multiplicadas por seu peso relativo na distribuição do diâmetro de poro global. A resolução da equação da IAG permite determinar a distribuição do diâmetro de poro completa em um intervalo que, dependendo do sistema adsorbato/adsorvente e do modelo escolhido, pode ir desde 3,5 Å até 1000 Å (SERRANO, 2011; CALDEIRA, 2013).

A área específica (S_{BET}) foi calculado pelo Critério de KEII ($0,05 < p/p_0 < 0,35$), usando a equação 2.

$$\frac{1}{V_{ads} \cdot \left(1 - \frac{p}{p^o}\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{1 - \frac{p}{p^o}}{\frac{p}{p^o}} \quad \text{Equação 2}$$

O volume microporoso (V_{MIC}), área externa (S_{EXT}) e a área microporosa (S_{MIC}) foram calculadas pelo método t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$), utilizando a equação 3.

$$t[\text{nm}] = 0,354 \cdot \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p^o}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 3}$$

4.4.3 Rendimento Efetivo

Através do cálculo do rendimento efetivo foi possível saber se ocorreu dessilicação nas amostras hierarquizadas, devido a perda de massa após o processo de dessilicação. Para calcular o rendimento efetivo das amostras hierarquizadas foi utilizada a equação 4.

$$\text{Rendimento efetivo} = \frac{\text{Peso final} \cdot (100\% - \% \text{ perda ao calcinar})}{\text{Peso inicial}} \quad \text{Equação 4}$$

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são obtidas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de um catalisador.

O MEV foi aplicado com o intuito de observar morfologicamente a agregação dos materiais sintetizados, bem como o tamanho das partículas. Para isto, foi utilizado o equipamento da empresa TESCAN modelo MIRA3 FEG-SEM. Antes das análises as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom em acetona por 15 minutos para desaglomeração das partículas. Em seguida as amostras foram gotejadas em uma fina fita de carbono fixada ao stub. Por fim, um procedimento de metalização por uma fina camada de filme de ouro foi executado, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim produzir boa qualidade e resolução de imagem, o equipamento utilizado foi o metalizador QUORUM modelo Q150R ES. Foram utilizadas ampliações variadas para a obtenção das imagens. Essa análise foi executada no Laboratório de Microscopia Eletrônica - LAMEV da UERN.

4.4.5 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada nas amostras, a fim de quantificar os elementos; Silício (Si) e Alumínio (Al) presente nas zeólitas.

De forma geral, o processo consiste em três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X (SANTOS et al., 2013). O equipamento utilizado foi o EDX-7000 da

Shimadzu, equipado com tubo de Rh, feixe de 10 mm de diâmetro, as amostras foram colocadas num suporte de polipropileno, realizando as medidas em atmosfera de ar, com tempo de aquisição de 100 s por canal analítico. Essa análise foi realizada no Laboratório de Análises Magnética e Óptica - LAMOp da UERN.

4.5 TERMODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE PEBD

O estudo da degradação termocatalítica de polietileno de baixa densidade (PEBD) da ALCUDIA - REPSOL/ES foi realizado com os catalisadores sintetizados, as zeólitas ZSM-5, ZSM-12, ZSM-V e a amostra hierarquizada ZRC-SC. Foi utilizado o seguinte procedimento: inicialmente o PEBD (particulado) foi colocado em um almofariz e misturado com 20 % dos catalisadores (0,100 g de PEBD + catalisador), em seguida a mistura foi homogeneizada com um pistilo, repetindo o processo três vezes. As degradações térmica e termocatalítica foram executadas em uma termobalança modelo NETZSCH STA 449, sendo as amostras aquecidas de 30 a 800 °C, com fluxo de nitrogênio de 60 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em cada experimento foi utilizado cerca de 5 mg de amostra. A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com o intuito principal de acompanhar a degradação do PEBD, avaliando as mudanças na temperatura de degradação, perda de massa e porcentagem de resíduos. Já o DSC foi executado nas amostras com o intuito de verificar a quantidade de energia envolvida nos eventos térmicos das amostras e identificar as ocorrências exotérmicas e endotérmicas. Essa análise foi realizada no laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais - LACAM da UERN.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados obtidos, que para melhorar a organização e compreensão serão apresentados da seguinte forma:

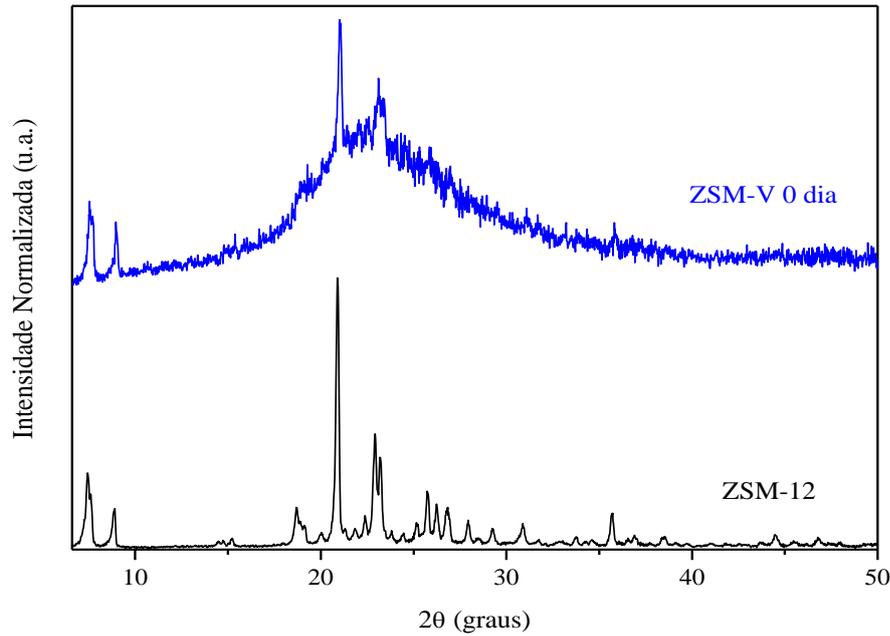
- 1- Inicialmente, serão mostrados os resultados da caracterização das zeólitas ZSM-12, ZSM-V sintetizada sem direcionador orgânico e ZSM-5.
- 2- Em seguida, serão exibidos os resultados da caracterização das amostras dessilicadas, primeiramente será apresentado os resultados para a zeólita ZSM-12, logo em seguida da ZSM-V e ZSM-5.
- 2 - Posteriormente, serão expostos os resultados da caracterização das amostras reestruturadas com e sem CTABr pelo aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a zeólita ZSM-5.
- 3 - Por último os dados obtidos no craqueamento catalítico de polietileno de baixa densidade (PEBD) usando os catalisadores ZSM-V, ZSM-5 e a amostra reestruturada ZRC-SC.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-12, ZSM-V E ZSM-5

A seguir, serão expostos e discutidos os resultados obtidos das zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5, avaliando as sínteses hidrotérmicas através das propriedades físico-químicas. Essas zeólitas foram sintetizadas no laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais - LACAM da UERN.

A Figura 33 mostra os difratogramas da ZSM-V com 0 dia na estufa e da semente. Observa-se que para ZSM-V com zero dia na estufa não ocorre cristalização, tendo a estrutura de um material amorfo com alguns picos cristalinos pertencentes à semente. Comprovando que para a formação da zeólita é necessário passar pelo tratamento hidrotérmico.

Figura 33- Difratomogramas da semente ZSM-12 e da ZSM-V 0 dia na estufa.

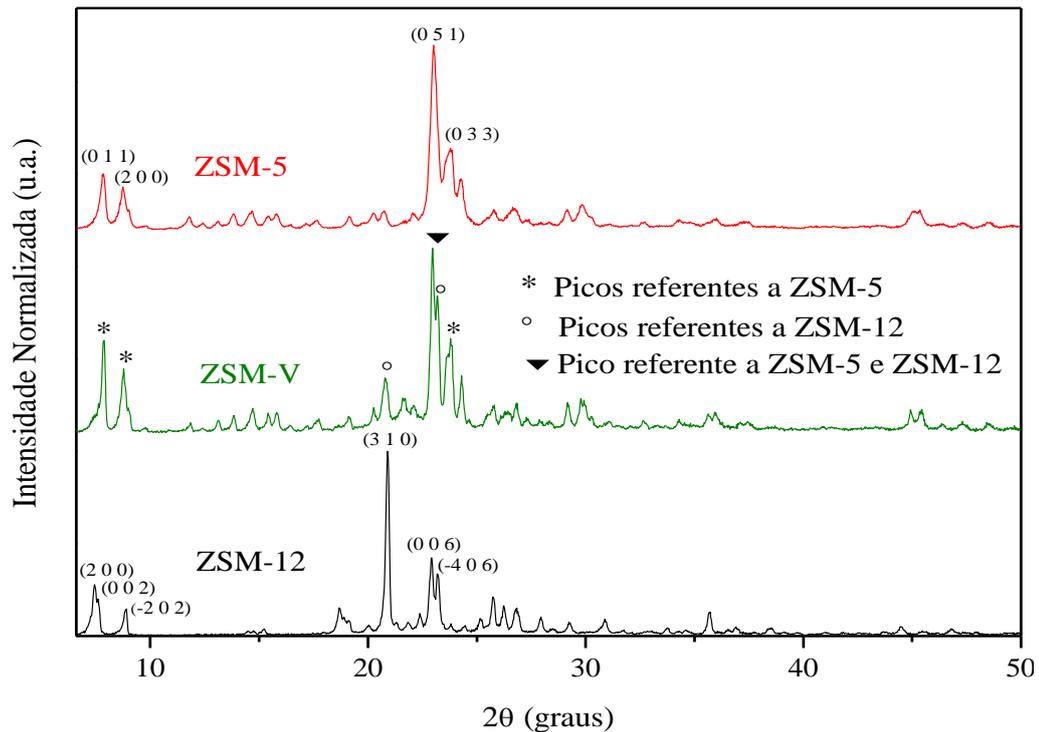


A Figura 34 exibe os difratogramas das zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5. Para comprovar a estrutura cristalina dessas zeólitas, fez-se uso do banco de dados da *International Zeolite Association - IZA*. As zeólita ZSM-5 e ZSM-12 apresentaram fases cristalinas de acordo com a posição dos seus picos comparados ao padrão da IZA, com picos estreitos e de elevada intensidade a alto ângulo (Figura 34). A elevada cristalinidade é definida por uma linha base retilínea, a qual indica ausência de material amorfo.

A zeólita ZSM-12 apresentou estrutura cristalina do tipo MTW com picos característicos principais referentes aos índices de Miller [(2 0 0), (0 0 2), (-2 0 2), (3 1 0), (0 0 6), (-4 0 6)], similar ao padrão proposto pela IZA. A ZSM-5 expôs estrutura cristalina tipo MFI com quatro picos característicos principais referentes aos índices de Miller [(0 1 1), (2 0 0), (0 5 1), (0 3 3)], similar ao padrão proposto pela IZA. Estes resultados encontram-se de acordo com os apresentados na literatura (SILVA, 2004; KAMIMURA; ITABASHI; OKUBO, 2012; CALDEIRA et al., 2017), indicando que foram produzidas as duas zeólitas na forma pura.

Pode-se observar na Figura 34 que a ZSM-V com 6 dias de sínteses apresentou fases cristalinas referentes às zeólitas ZSM-5 e ZSM-12. O aparecimento de picos correspondentes à ZSM-5 pode ser explicado devido à nucleação espontânea, induzida pelos cristais da semente, semelhança estrutural, composições de gel que pode fornecer aluminossilicatos que são precursores para o aparecimento dessas fases, bem como um ambiente adequado para promover essa cristalização.

Figura 34- Difratogramas das zeólitas ZSM-12, ZSM-V e ZSM-5.

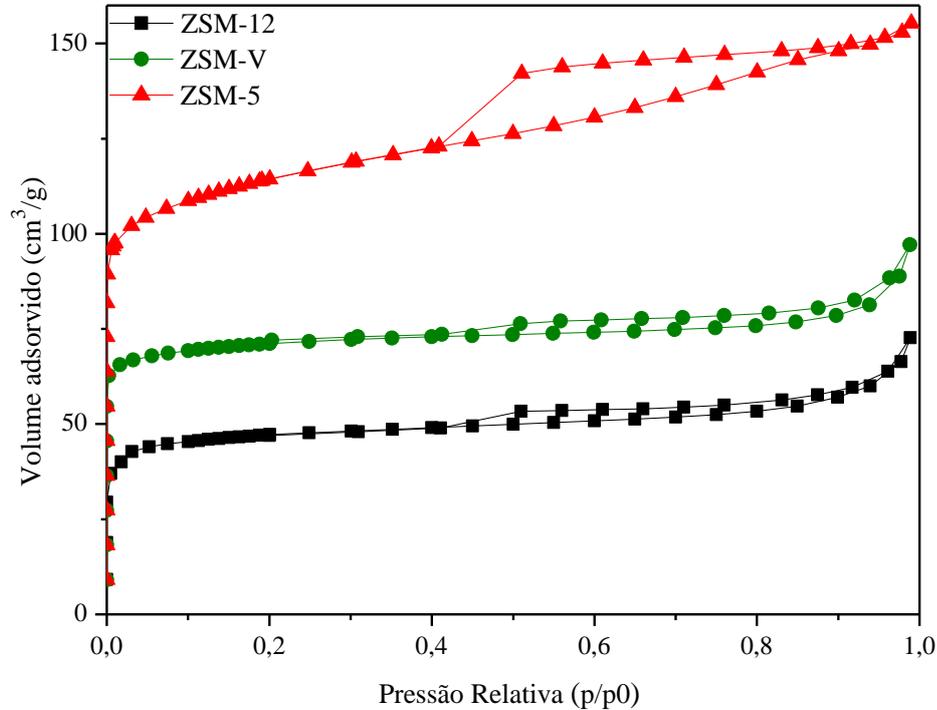


Com o objetivo de avaliar as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas fez-se uso de técnicas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77 K. As isotermas obtidas nesta técnica permitem determinar propriedades de área e volume, tais como: superfície específica, superfície externa aos microporos, superfície microporosa, volume total, volume microporoso e distribuição do volume de poros em função do diâmetro dos poros.

A Figura 35 mostra as isotermas de adsorção/dessorção em escala linear. Essas zeólitas exibiram uma isoterma de adsorção de tipo I(a), conforme a IUPAC (THOMMES et al., 2015), as isotermas de Tipo I reversíveis são características para sólidos microporosos tendo superfícies externas relativamente pequenas. Uma isoterma do Tipo I é côncava ao eixo p/p_0 e a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite. Esta adsorção limitante é conduzida pelo volume de microporos acessíveis e não pela área de superfície interna. Uma adsorção íngreme a p/p_0 muito baixa é devido a interações adsorvente-adsorbato aumentadas em microporos estreitos (microporos de dimensões moleculares), resultando em enchimento de microporo a p/p_0 muito baixo. As isotermas do tipo I (a) são características para materiais microporosos com microporos estreitos (de largura $< \sim 1$ nm). Os perfis das isotermas demonstram que os diferentes volumes adsorvidos correspondem à fase cristalina de cada zeólita. A ZSM-5 apresentou maior volume adsorvido, o que pode estar relacionado com sua estrutura cristalina tridimensional. O maior volume adsorvido para ZSM-V quando

comparada a zeólita ZSM-12 pode ser devido as fases cristalinas referentes a ZSM-5. Esse resultado corrobora com as medidas de DRX.

Figura 35- Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das zeólitas sintetizadas.



As propriedades texturais dessas zeólitas, obtidas a partir das isotermas de adsorção de N₂, foram resumidas na Tabela 4. A área específica (S_{BET}) foi calculada pelo critério de KEII, o volume microporoso (V_{MIC}), área externa (S_{EXT}) e a área microporosa (S_{MIC}) foram calculadas pelo método t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$), esses métodos se aplicaram perfeitamente para essas zeólitas, como pode ser observado através do valor do coeficiente de R^2 (Tabela 4). A zeólita ZSM-5 apresentou todas as propriedades texturais superiores a ZSM-12 e a ZSM-V, tal fato pode estar relacionado com sua estrutura cristalina tridimensional. A estrutura porosa desta zeólita é constituída por dois sistemas de canais elípticos interconectados, os quais se interceptam perpendicularmente (PACE; RENDÓN; FUENTES, 2000; IZA, 2016). A estrutura tridimensional de ambos os canais, possibilita uma maior acessibilidade para essa zeólita. A zeólita ZSM-12 possui estrutura cristalina unidimensional o que pode estar influenciando em suas propriedades texturais que são inferiores às da ZSM-5. A ZSM-V apresentou todas as propriedades texturais superiores às da semente ZSM-12 e próximas às da ZSM-5, isso ocorre devido ao aparecimento da fase cristalina pertinente à ZSM-5.

Tabela 4- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂ e razão de Si/Al teórica e real.

Amostras	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{MIC} ^b (cm ³ /g)	S _{EXT} ^b (m ² /g)	S _{MIC} ^b (m ² /g)	R ^{2b}	V _{TOT} (cm ³ /g)	R teórica Si/Al	R real Si/Al
ZSM-12	161	0,06	46	115	0,9999	0,112	25	14,2
ZSM-V	223	0,09	50	173	0,9987	0,150	25	13,6
ZSM-5	435	0,12	130	305	0,9998	0,240	25	14,5

a- Critério de KEII

b- t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$)

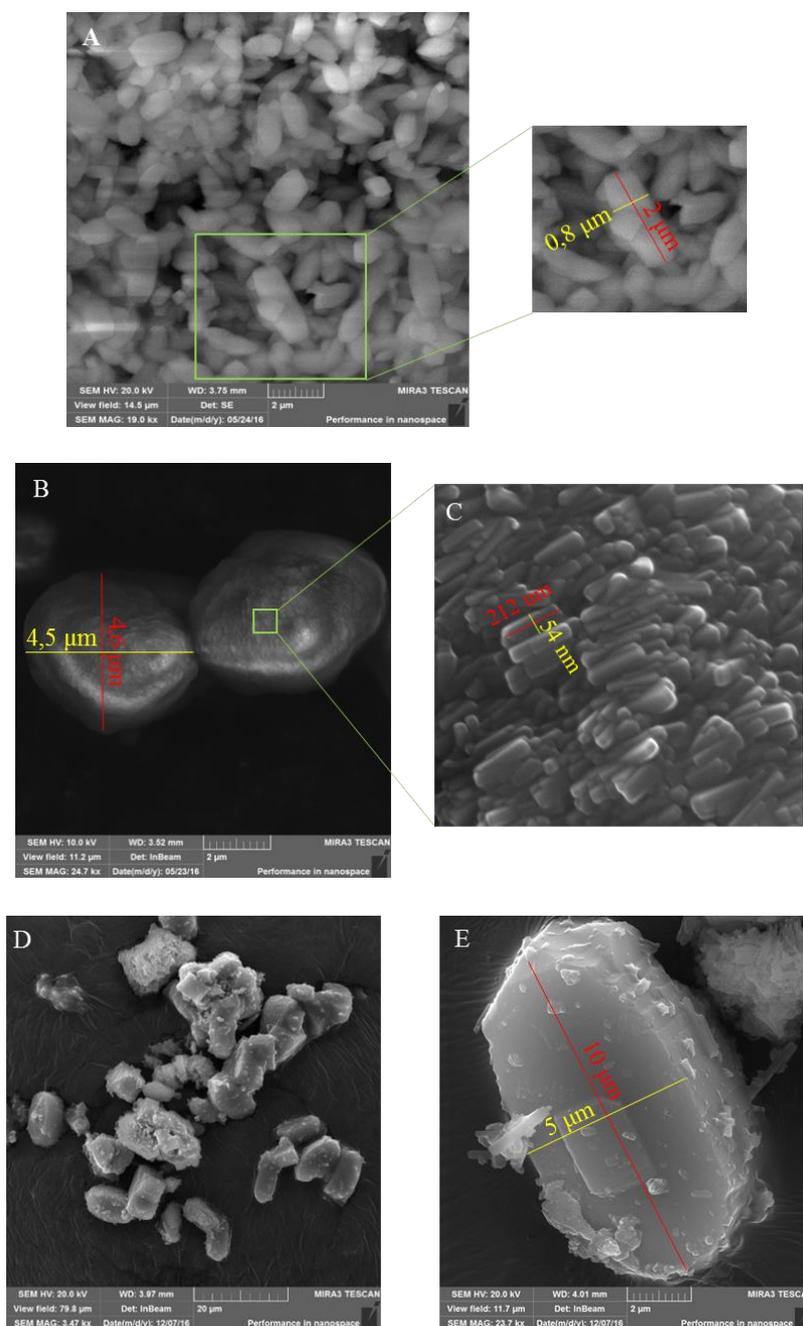
O uso da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) foi de grande importância na caracterização das zeólitas. O FRX permite sua imediata identificação química semi-quantitativa. A partir da identificação da composição química por cada elemento foi possível calcular a razão molar Si/Al real e comparar com o valor teórico planejado para a síntese. Verificou-se através da análise que a zeólita ZSM-V apresenta R Si/Al próxima à da semente ZSM-12 e a da ZSM-5 (13,6, 14,2 e 14,5 respectivamente) o que pode indicar que não ocorreu perda expressiva de silício e/ou alumínio durante o processo de síntese. O método de síntese foi eficaz para incorporar o alumínio na estrutura das zeólitas. Porém o valor real está distante do teórico, provavelmente devido aos procedimentos de síntese.

As imagens do MEV da semente ZSM-12 demonstrada na Figura 36 A, indicam que a ZSM-12 é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos, conforme descrito na literatura (KAMIMURA; ITABASHI; OKUBO, 2012). Através do software *ImageJ* foi possível fazer uma média do comprimento e diâmetro dos cristais, onde a ZSM-12 possui cristais com valores podendo chegar a 2 µm e 0,8 µm para o comprimento e diâmetro, respectivamente. Resultados próximos foram obtidos por Araujo et al. (2005), ao estudarem a síntese da zeólita ZSM-12 usando MTEABr.

Entretanto, a ZSM-5 (Figura 36 B e C) demonstra uma morfologia de partículas esféricas formadas por aglomerados de pequenos cristais de bastões prismáticos, resultado este que corrobora com a literatura (SILVA, 2004; LI et al., 2015). As esferas apresentam valores aproximados de 4,6 µm e 4,5 µm para o comprimento e diâmetro, respectivamente. Já os pequenos cristais presentes nas partículas exibiram valores aproximados de 212 nm e 54 nm de comprimento e diâmetro, respectivamente. A zeólita ZSM-V apresenta uma morfologia formada por aglomerado de diferentes partículas, em especial partículas na forma de bastões prismáticos, essa zeólita também exhibe tamanhos de suas partículas 5 vezes maiores que a da semente ZSM-12 com valores aproximados de 10 µm e 5 µm para o comprimento e diâmetro,

respectivamente (Figura 36 D e E). Segundo Vieira, Rodrigues e Martins (2014), as zeólitas sintetizadas a partir de sementes podem ter tamanho e algumas vezes morfologia diferente dos cristais de partida (semente). Esse resultado confirma que essas zeólitas possuem alto grau de cristalinidade e são isentas de fase amorfa, correlacionando com a cristalinidade apresentada na análise de DRX.

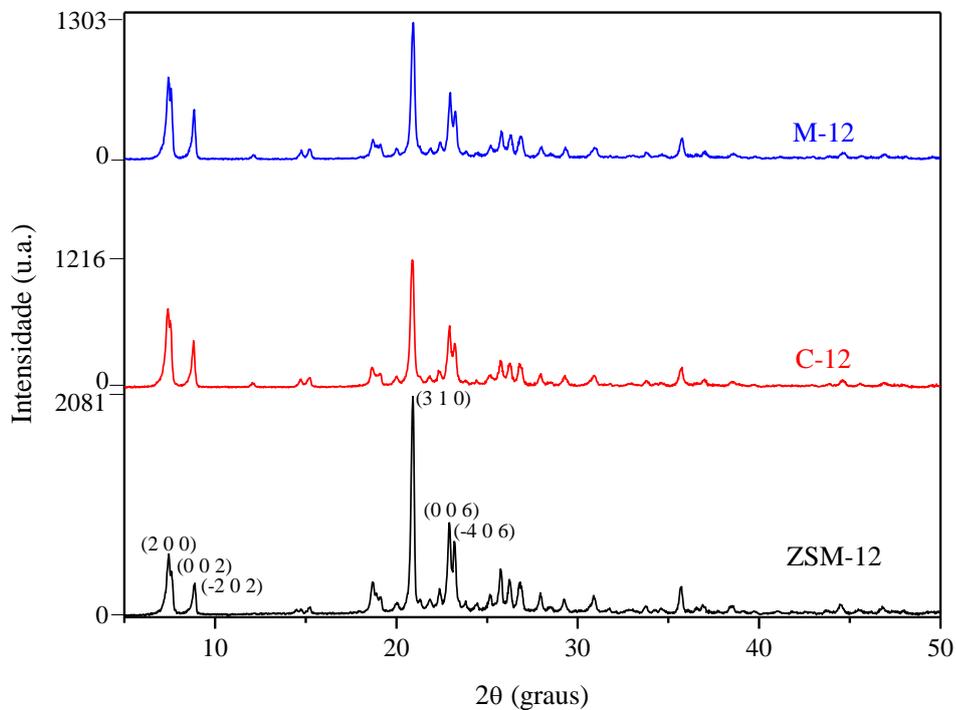
Figura 36- Micrografias das zeólitas (A) ZSM-12 com escala de 2 μm , (B) ZSM-5 com escala de 2 μm , (C) ZSM-5 com escala de 500 nm, (D) ZSM-V com escala de 20 μm e (E) ZSM-V com escala de 2 μm .



5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DESSILICADAS

Analisando os difratogramas das amostras C-12 e M-12 dessilicadas a partir da zeólita ZSM-12 pelo aquecimento convencional e micro-ondas verifica-se que o tratamento alcalino afetou parcialmente a estrutura da zeólita, como pode ser observado na Figura 37. Entretanto, não se notam alterações nas posições dos picos, apenas uma pequena diminuição na intensidade destes. Após o processo de dessilicção existe alguma perda de cristalinidade, que é traduzida pelo decréscimo de intensidade dos picos (Figura 37).

Figura 37- Difratogramas da zeólita ZSM-12 e das amostras C-12 e M-12.



Esses resultados corroboram com o FRX (Tabela 5) demonstrando que as amostras C-12 e M-12 têm uma grande quantidade de alumínio em sua estrutura, o que a torna mais resistente, devido as ligações Si-O-Al que dificultam a saída do silício da rede cristalina. Além de ser unidimensional, essas propriedades podem dificultar a remoção de silício de sua estrutura, mesmo sob condições severas, como o tratamento alcalino. Na Tabela 5, também, pode-se observar a concentração de NaOH utilizada no tratamento e o rendimento efetivo após o tratamento alcalino. Percebe-se que as amostras C-12 e M-12 apresentaram concentrações de NaOH baixas, comparadas com a concentração inicial da solução, tal fato pode estar relacionado com a acidez dessas amostras, assim, futuramente, tal propriedade

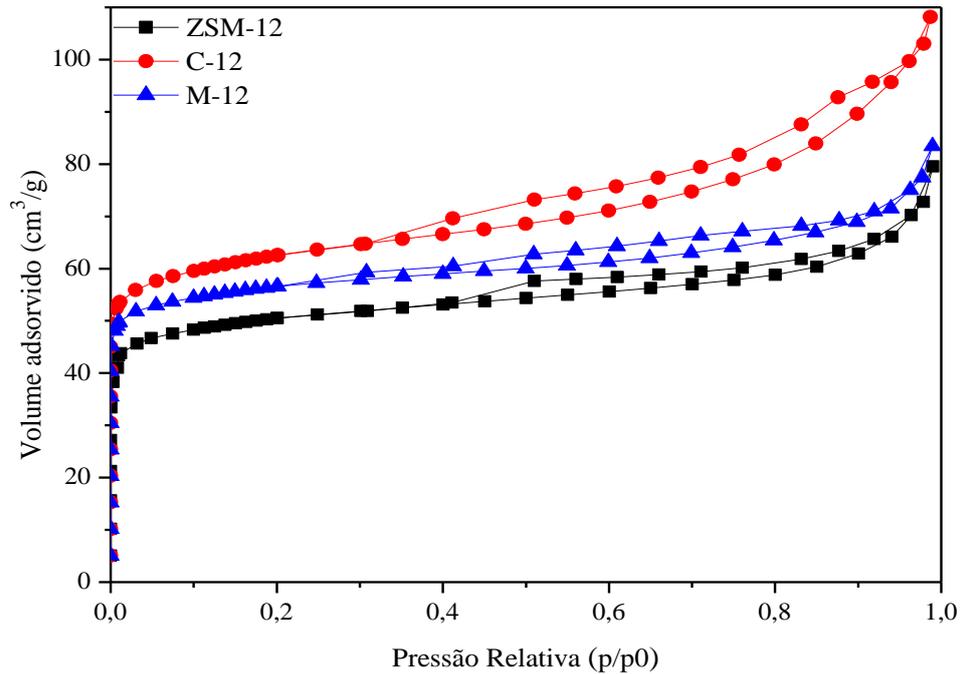
deve ser avaliada com maior profundidade. Através do rendimento efetivo foi possível comprovar que ocorreu a extração de silício da rede cristalina das amostras, em especial para a amostra C-12 que teve um rendimento efetivo de 71,9 %. Esses resultados corroboram com os de porcentagem da cristalinidade relativa (% C. R.) em uma faixa de 20,2° a 21,5° 2 θ correspondente ao pico característico referente ao índice de Miller (3 1 0) das amostras C-12 e M-12, considerando a zeólita ZSM-12 como 100 % (Tabela 5). A perda de cristalinidade é mais evidente na amostra C-12, onde existe um decréscimo mais acentuado de intensidade dos picos. A diminuição da cristalinidade para essa amostra é um indício de que o processo de dessilicação foi eficiente para gerar uma porosidade secundária.

Tabela 5- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-12 e M-12.

Amostras	Razão Molar Si/Al	Conc. S. de NaOH 0,1961 mol L⁻¹	Rendimento efetivo % (m/m)	% C. R. pico (3 1 0)
ZSM-12	14,2	-	-	100
C-12	13,2	0,162	71,9	72,6
M-12	13,9	0,131	81,4	74,9

A Figura 38 mostra as isotermas das amostras ZSM-12, C-12 e M-12. A amostra C-12 apresenta uma mistura de isotermas do tipo I(a) e do tipo IV, o que indica a presença de microporosidade intrínseca da zeólita bem como o desenvolvimento de mesoporosidade como consequência do tratamento de dessilicação. Este tipo de isoterma se caracteriza por apresentar três regiões diferentes: (a) inicialmente ocorre um aumento linear do volume adsorvido a baixas pressões relativas devido à adsorção nos microporos; (b) há um aumento no volume adsorvido a uma pressão relativa intermediária; (c) há um aumento do volume adsorvido a pressão relativa alta, atribuída a adsorção na multicamada sobre a superfície externa e/ou a condensação do gás nos mesoporos (TRONG ON; ZAIDI; KALIAGUINE, 1998; SILVA, 2008; CARVALHO, 2013). A amostra M-12 apresentou maior adsorção que a zeólita ZSM-12 padrão, visto que, possivelmente os tratamentos de dessilicação e calcinação promoveram um sutil aumento no volume de adsorção. Contudo, essa amostra apresenta isoterma do tipo I(a) o que sugere a não formação de mesoporoso (Figura 38).

Figura 38- Isotermas das amostras ZSM-12, C-12 e M-12.



As propriedades texturais derivadas das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ estão apresentadas na Tabela 6. A amostra C-12 demonstrou valor de S_{BET} , S_{EXT} e V_{TOT} superiores a amostra C-12 e a zeólita ZSM-12, esse resultado ocorreu devido à possível formação de mesoporos na estrutura dessa amostra.

Tabela 6- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂ das amostras.

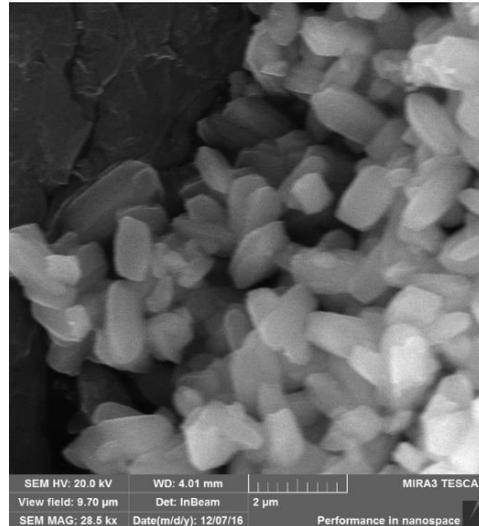
Amostras	S_{BET}^a (m²/g)	V_{MIC}^b (cm³/g)	S_{EXT}^b (m²/g)	S_{MIC}^b (m²/g)	R^{2b}	V_{TOT} (cm³/g)
ZSM-12	161	0,06	46	115	0,9999	0,112
C-12	239	0,07	69	170	0,9999	0,167
M-12	179	0,06	54	125	0,9999	0,129

a- Critério de KEII

b- t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t$ [nm] < 0,5)

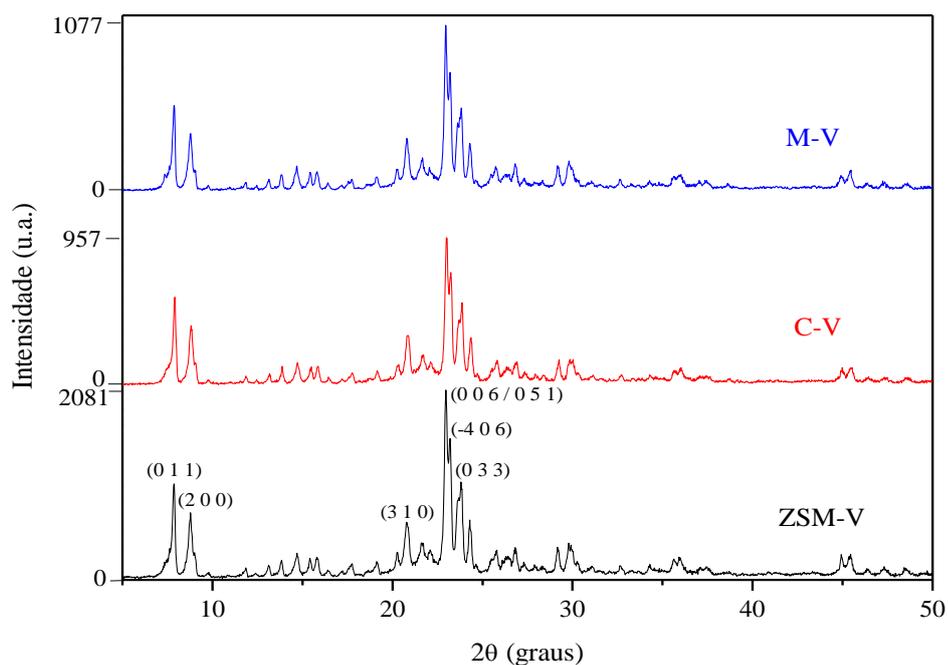
A imagem de MEV da amostra C-12 demonstrada na Figura 39 sugere que o tratamento de dessilicação não modificou a morfologia. A amostra continua com a morfologia da zeólita padrão formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos.

Figura 39- Micrografia da amostra C-12 com escala de 2 μm .



A Figura 40 mostra o difratograma da ZSM-V após a dessilicação, pode-se observar que o tratamento alcalino não afeta a estrutura dessa zeólita, uma vez que não se observam alterações nas posições dos picos, somente um suave decréscimo de intensidade dos picos, quando comparada com a amostra de partida. A zeólita ZSM-V possui uma estrutura bastante rígida, necessitando de condições mais rigorosas para ser dessilicada. Para essas amostras não ocorreu modificação significativa na cristalinidade, como pode ser observado pela intensidade dos picos muito próximas (Figura 40).

Figura 40- Difratogramas da zeólita ZSM-V e das amostras C-V e M-V.



A análise de FRX mostrada na Tabela 7 comprova que não ocorreu perda expressiva de silício durante o processo de dessilicação. Segundo Groen et al. (2005), Ahmadpour e Taghizadeh (2015), o desenvolvimento de mesoporosidade através da extração de Si é determinada basicamente pela razão de Si/Al das zeólitas, quanto mais baixa a R Si/Al mais difícil será a remoção de Si da estrutura zeolítica. Conforme esses autores, isso ocorre devido à presença da carga negativa dos tetraedros AlO_4^- e a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH é prejudicada em comparação com o rompimento relativamente fácil da ligação Si-O-Si na ausência de alumínio vizinhos. O que pode indicar que a presença de AlO_4^- na ZSM-V está protegendo os átomos de Si vizinhos contra o ataque de OH^- .

De acordo com Groen et al. (2007) e Monteiro (2010), o tamanho dos cristais da amostra de partida influencia nos resultados do processo de dessilicação, uma vez que os cristais de maiores dimensões têm maior robustez frente aos tratamentos de dessilicação. Assim, para além da razão Si/Al, outro parâmetro a considerar é o tamanho dos cristais da amostra de partida. Conforme os resultados das micrografias, a ZSM-V apresentou cristais maiores que os apresentados pela a ZSM-12 e a ZSM-5, o que também pode estar dificultando o processo de dessilicação.

De acordo com a Tabela 7 as amostras C-V e M-V apresentaram valores de rendimento efetivo altos 87,6 e 85,6 % respectivamente. Contudo, esse resultado evidencia que essas amostras não foram dessilicadas, corroborando com os demais resultados. A Tabela 7 também exhibe as porcentagens da cristalinidade relativa (% C. R.) em uma faixa de $21,2^\circ$ a $25,6^\circ$ 2θ correspondente a uma sobreposição dos picos (006) e (051), referentes as zeólitas ZSM-12 e ZSM-5, respectivamente, das amostras C-V e M-V. Pode-se observar que as cristalinidades das amostras C-V e M-V estão muito próximas, esse resultado é uma evidencia de que o processo de dessilicação não foi eficiente para essas amostras, tanto para método utilizando o aquecimento convencional quanto para o aquecimento no micro-ondas.

Tabela 7- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-V e M-V.

Amostras	Razão Molar Si/Al	Conc. S. de NaOH 0,1961 mol L⁻¹	Rendimento efetivo % (m/m)	% C. R.
ZSM-V	13,7	-	-	100
C-V	13,6	0,168	87,6	80,6
M-V	13,2	0,118	85,6	83,5

Conforme a Figura 41, as isotermas C-V e M-V apresentaram perfis de isotermas semelhante à zeólita ZSM-V padrão (isotermas do tipo I(a), corroborando com as análises de DRX, cristalinidade relativa, FRX e rendimento efetivo, demonstrando que não ocorreu a formação de uma porosidade secundária. Na Tabela 8 pode-se observar que as amostras que foram submetidas ao tratamento alcalino não tiveram alterações significantes em suas propriedades texturais, ficando próximas da ZSM-V padrão.

Figura 41- Isotermas das amostras ZSM-V, C-V e M-V.

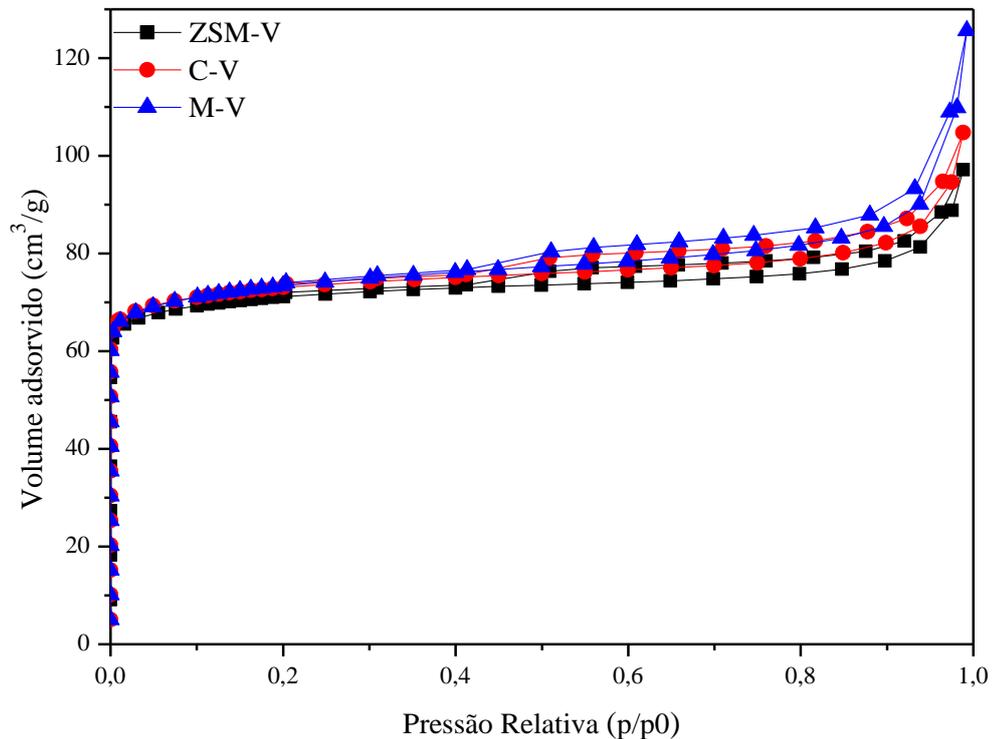


Tabela 8- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂ das amostras.

Amostras	S _{BEI} ^a (m ² /g)	V _{MIC} ^b (cm ³ /g)	S _{EXT} ^b (m ² /g)	S _{MIC} ^b (m ² /g)	R ^{2b}	V _{TOT} (cm ³ /g)
ZSM-V	223	0,09	50	173	0,9987	0,150
C-V	229	0,09	47	182	0,9993	0,162
M-V	231	0,09	55	176	0,9994	0,194

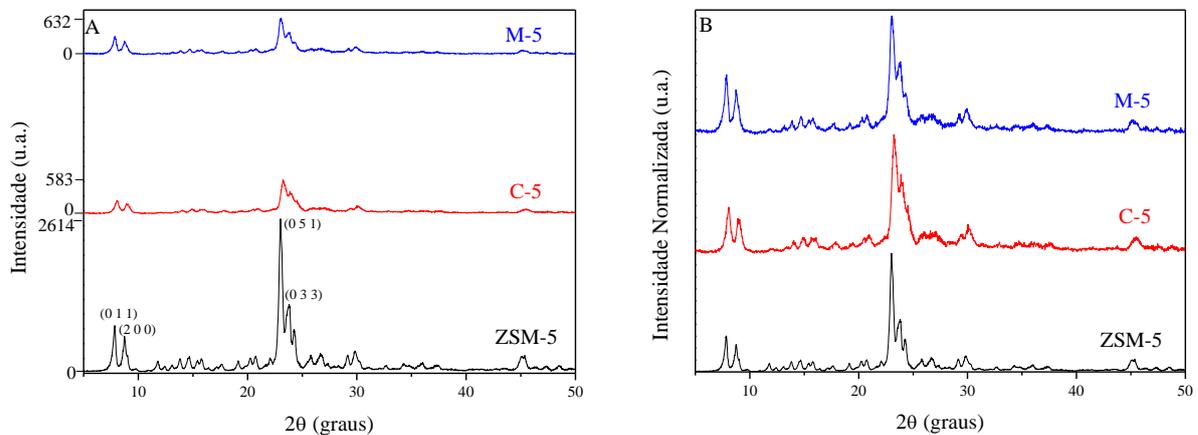
a- Critério de KEII

b- t plot Harkins-Jura-de Boer (0,35 < t [nm] < 0,5)

Analisando os difratogramas das amostras C-5 e M-5 dessilicadas a partir da zeólita ZSM-5 pelo aquecimento convencional e micro-ondas, verifica-se que o tratamento alcalino afetou parcialmente a estrutura da zeólita. A Figura 42 mostra que os difratogramas das

amostras são menos cristalinas, com menor intensidade de picos que a ZSM-5 padrão, o que pode ser relacionado com a destruição parcial da estrutura dessas zeólitas durante o processo de dessilicação. Contudo, não ocorreu alteração nas posições dos picos, evidenciando que após o tratamento essas amostras ainda mantiveram a estrutura referente a zeólita ZSM-5, esse resultado está de acordo com a literatura (ABELLÓ; BONILLA; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; Li, et al., 2014; AHMADPOUR; TAGHIZADEH, 2015). Para essas amostras ocorreu diminuição expressiva na cristalinidade, como pode ser observado pela baixa intensidade dos picos das amostras dessilicadas em comparação com a ZSM-5 padrão (Figura 42).

Figura 42- Difratomogramas da zeólita ZSM-5 e das amostras C-5 e M-5 (A) escala de intensidade real e (B) escala de intensidade normalizada.



Nos resultados apresentados na Tabela 9 pode-se observar que o processo de dessilicação ocasionou uma diminuição na Razão Si/Al das amostras, esses resultados estão corroborando com os dos DRX. Sugerindo que ocorreu a extração do silício das estruturas zeolíticas. Além disso, pode-se observar que as amostras C-5 e M-5 apresentaram rendimentos efetivo baixos (56,5 e 49,7 % respectivamente) quando comparado com o rendimento para as demais amostras, confirmando uma maior remoção de silício. Essa maior facilidade de remoção do silício da rede cristalina dessas amostras pode estar relacionado com sua estrutura tridimensional, devido ter mais possibilidade de encontrar ligações Si-O-Si em vez de somente Si-O-Al. Percebe-se que as amostras C-5 e M-5 apresentaram concentrações de NaOH baixas, tal fato pode estar relacionado com a acidez dessas amostras, assim futuramente tal propriedade vai ser avaliada com maior profundidade. A Tabela 9 mostra as porcentagens da cristalinidade relativa em uma faixa de $21,2^\circ$ a $25,6^\circ$ 2θ correspondente ao pico característico referente ao índice de Miller (0 5 1) das amostras C-5 e M-5. A diminuição da cristalinidade para essas amostras confirma que o processo de dessilicação foi eficiente

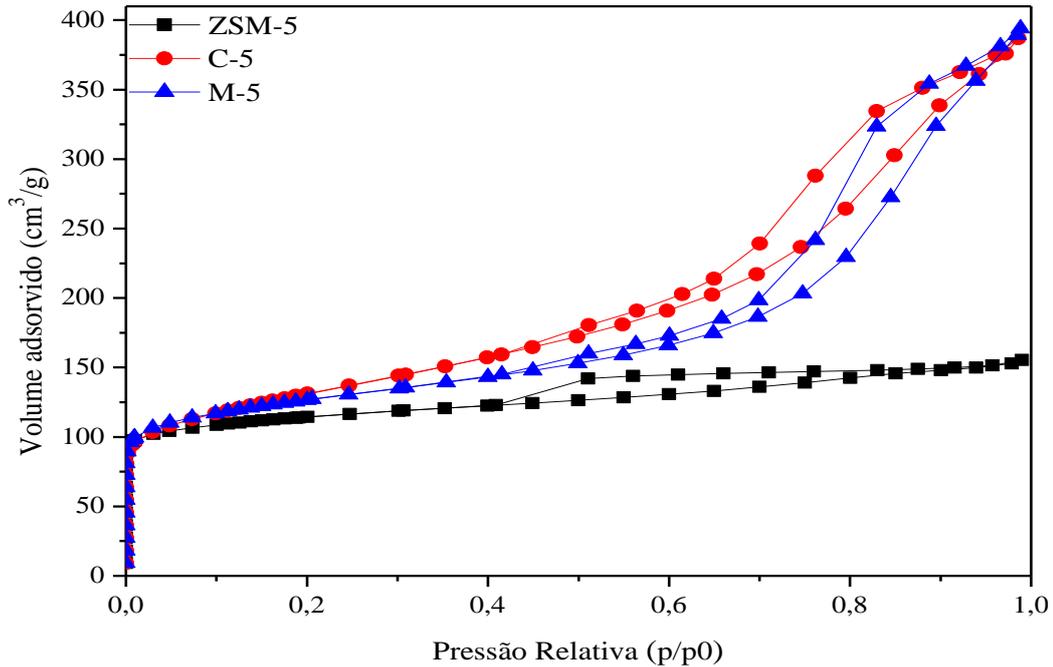
para gerar uma porosidade secundária, tanto para método utilizando o aquecimento convencional, quanto para o aquecimento no micro-ondas.

Tabela 9- Valores de razão molar Si/Al, concentração de NaOH, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras C-5 e M-5.

Amostras	Razão Molar Si/Al	Conc. S. de NaOH 0,1961 mol L⁻¹	Rendimento efetivo % (m/m)	% C. R. pico (0 5 1)
ZSM-5	14,5	-	-	100
C-5	11,8	0,151	56,5	33,0
M-5	10,4	0,110	49,7	34,2

As amostras C-5 e M-5 demonstraram isotermas entre os tipos I e IV (isoterma do tipo I(a) definida pelos pontos experimentais determinados no intervalo de pressões relativas inferiores à 0,2 e a isoterma do tipo IV corresponde a pressões relativas superiores a 0,2), característico para sólidos micro-mesoporosos (Figura 43). O aquecimento convencional com o tempo de 30 min resultou na formação de mesoporos com ampla distribuição de tamanho de poros na amostra C-5. Contudo, a M-5 obtida pelo método de aquecimento por micro-ondas com o tempo de 30 min também foi eficiente na dessilicação parcial da amostra, ocorrendo o surgimento de mesoporos semelhante a amostra C-5. Os resultados obtidos indicam assim que a dessilicação por ação de radiação micro-ondas pode gerar mesoporosidade, tal como nos tratamentos convencionais. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores em que o estudo se focou também na dessilicação da ZSM-5 (LI et al., 2014; HASAN et al., 2017; QI et al., 2017).

Figura 43- Isotermas das amostras ZSM-5, C-5 e M-5.



Na Tabela 10, pode-se observar que entre essas amostras, os valores S_{MIC} e V_{MIC} demonstraram a seguinte ordem $C-5 < M-5 < ZSM-5$, comprovando maior presença de microporos para a zeólita ZSM-5 padrão. Já os valores de S_{BET} , S_{EXT} e V_{TOT} são superiores a ZSM-5, comprovando que os métodos empregados na dessilicação foram eficientes para gerar uma porosidade secundária, proporcionando maior área externa acessível. Estes resultados, aliados aos obtidos por DRX, indicam que a redução mais significativa no volume de microporos está associada à redução na cristalinidade e à formação de mesoporos.

Tabela 10- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N_2 das amostras.

Amostras	S_{BET}^a (m^2/g)	V_{MIC}^b (cm^3/g)	S_{EXT}^b (m^2/g)	S_{MIC}^b (m^2/g)	R^{2b}	V_{TOT} (cm^3/g)
ZSM-5	435	0,12	130	305	0,9998	0,240
C-5	453	0,07	313	140	0,9999	0,598
M-5	463	0,10	216	247	0,9998	0,610

a- Critério de KEII

b- t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t [nm] < 0,5$)

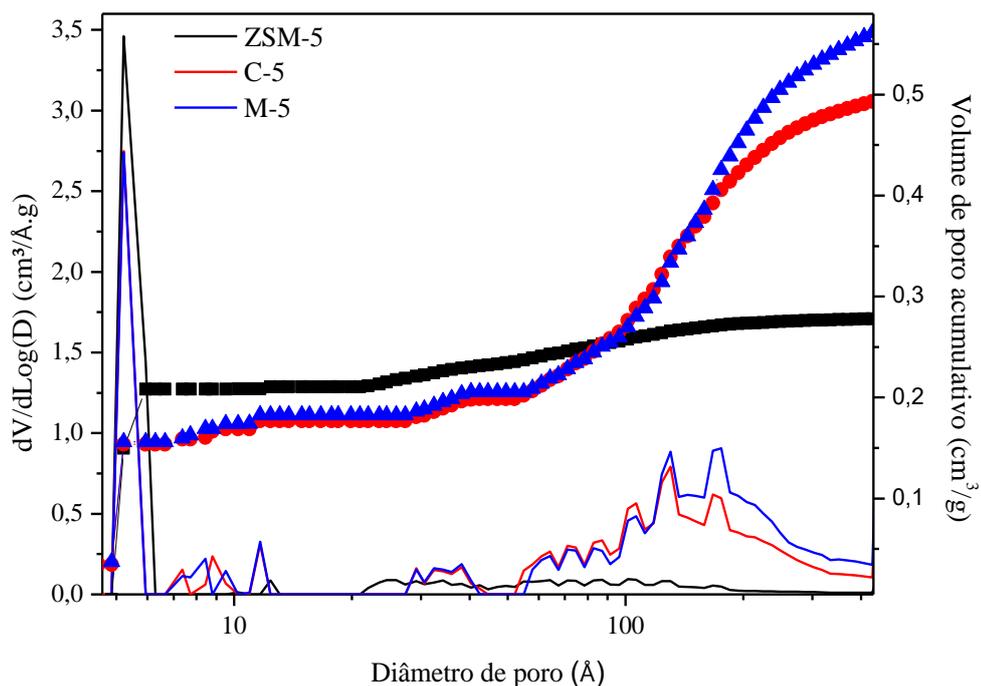
A distribuição de tamanho de poros e o volume acumulado de poros, foi realizada de acordo com o modelo Tarazona NL-DFT. A Figura 44 evidencia uma porosidade característica de fase microporosa com os diâmetros de poros aproximadamente entre 5 a 6 Å

para todas as amostras. Como também, percebe-se um volume adsorvido entre 53 a 326 Å para a amostra C-5 e 56 a 326 Å para a M-5, indicando a inserção de uma porosidade secundária adicional aos materiais. A amostra M-5 apresentou um volume de poro acumulado um pouco superior ao da C-5, isso pode ser explicado devido o método utilizado.

A justificativa provável para o sucesso dos resultados obtido pelo aquecimento no micro-ondas está relacionada com o efeito térmico/cinético, que permite obter rapidamente temperaturas de reação elevadas (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009). Inversamente ao que ocorre no método convencional, cuja temperatura da mistura reacional não é uniforme, devido às correntes de convecção formadas durante a transferência de calor. No caso do aquecimento por micro-ondas, a temperatura da mistura é muito mais uniforme, e acima de tudo, a suspensão aquosa onde se encontra a zeólita absorve a radiação diretamente garantindo um aquecimento mais rápido e sobretudo mais eficiente (PAIXÃO et al., 2011). O que pode levar a uma maior dessilicagem nas amostras submetidas ao procedimento no micro-ondas do que pelo aquecimento convencional utilizando o mesmo tempo.

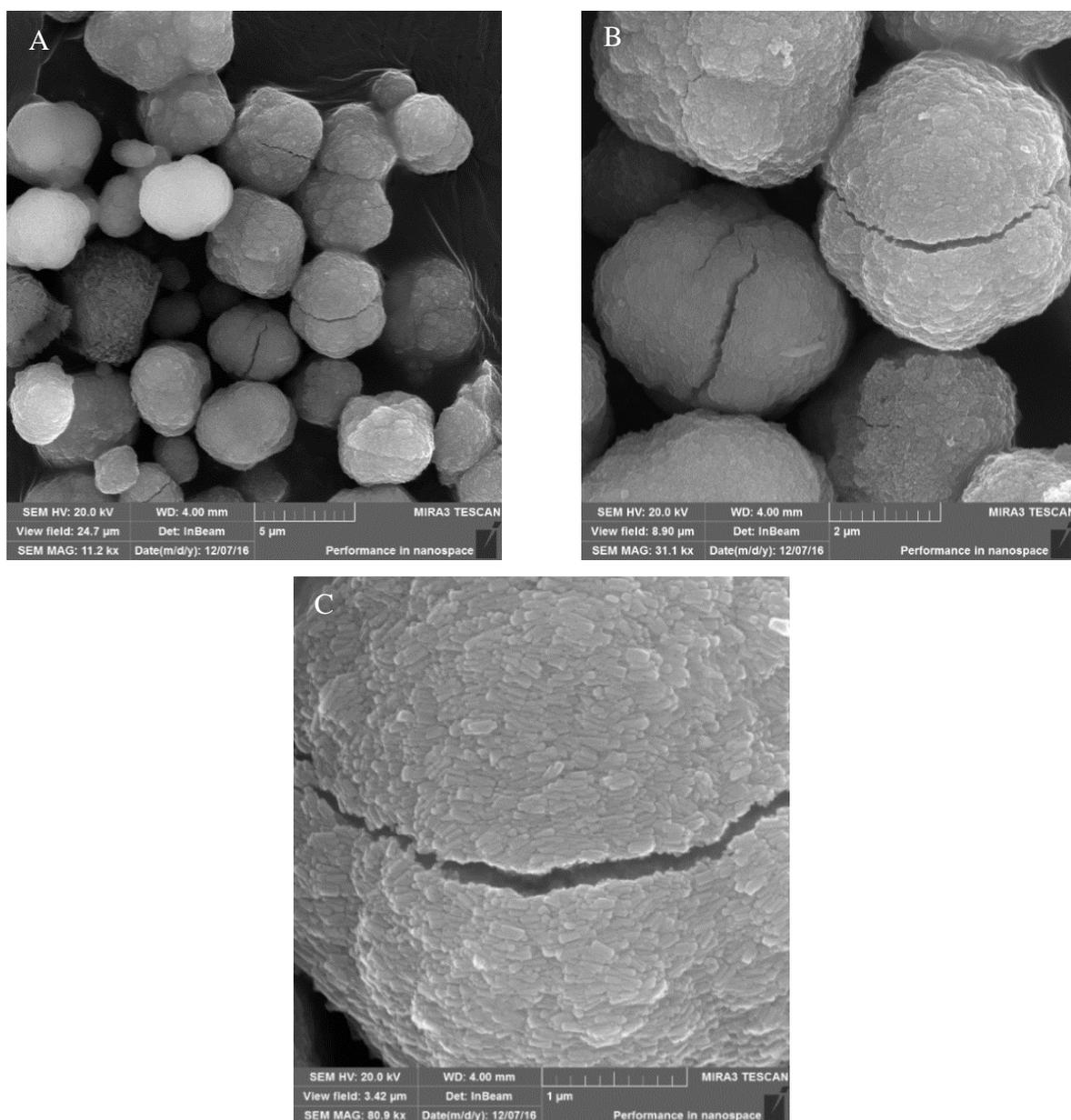
Hasan et al. (2015), estudaram a formação de mesoporos na zeólita ZSM-5 pelo aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas. Foi observado que ambos os métodos foram eficazes na produção de zeólitas mesoporosas, induzindo a formação de mesoporos com ampla distribuição de tamanho de poros. Resultado semelhante também foi observado nesse trabalho.

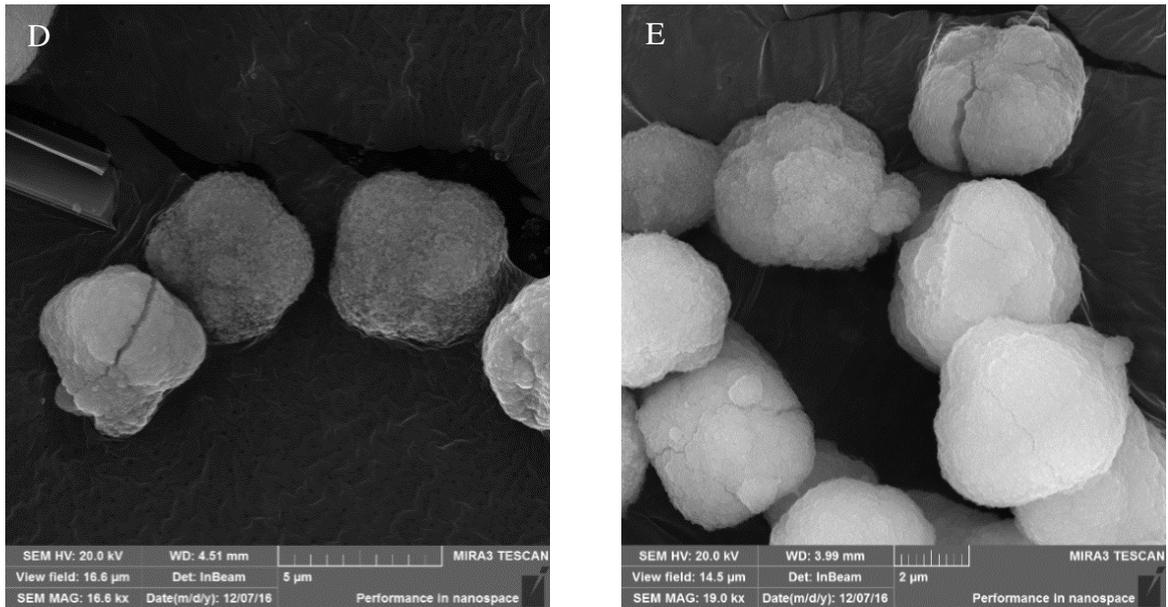
Figura 44- Distribuição do diâmetro de poro e volume de poro acumulativo das amostras.



Através da análise de MEV foi possível notar mudanças na morfologia das amostras C-5 e M-5 quando comparada com a zeólita ZSM-5 padrão, em que ocorreram o aparecimento de fissuras, rugosidades e vacâncias que podem ser observadas na Figura 45 A, B, C, D e E. Esse resultado indica que o processo de dessilicação ocorre do exterior da zeólita para o interior, promovendo a criação de fissuras ou vacâncias, onde os reagentes terão maior facilidade em aceder aos centros ativos. Esses resultados corroboram com os de DRX (Figura 42) e cristalinidade relativa (Tabela 10) nos quais tais materiais apresentaram menor cristalinidade.

Figura 45- Micrografia das zeólitas (A) C-5 com escala de 5 μm , (B) C-5 com escala de 2 μm , (C) C-5 com escala de 1 μm , (D) M-5 com escala de 5 μm e (E) M-5 com escala de 2 μm .



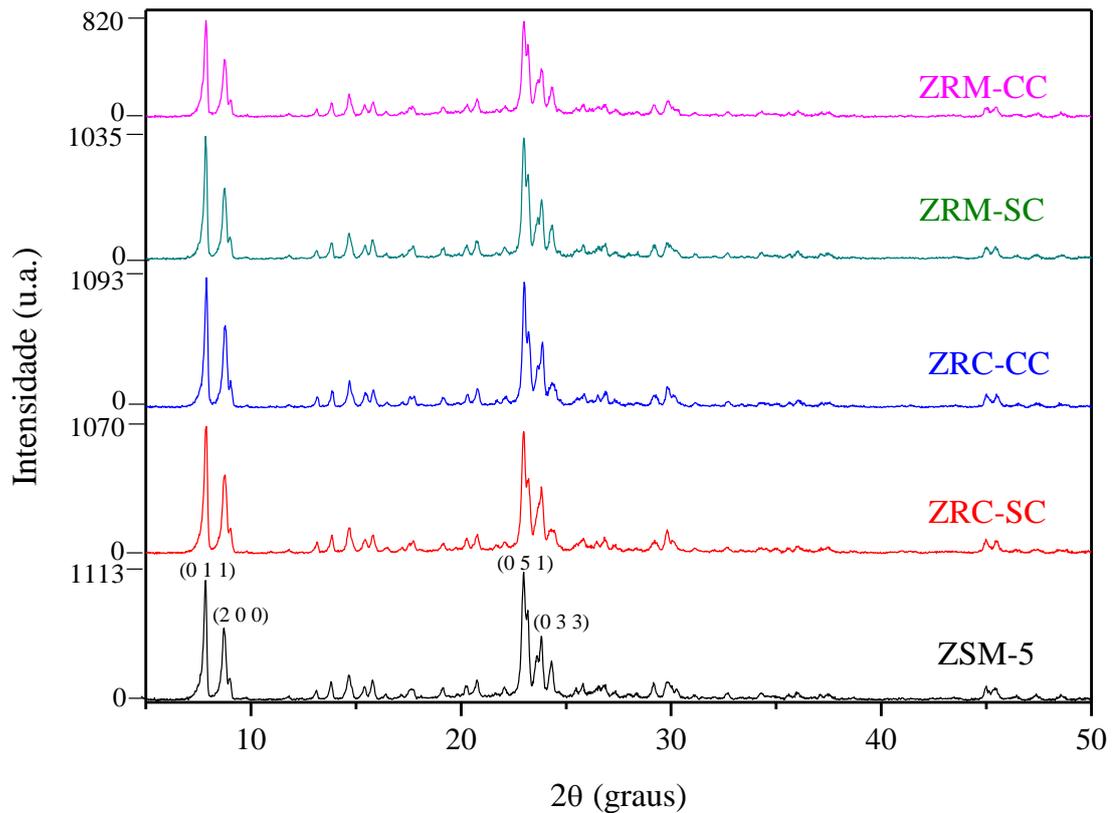


5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REESTRUTURADAS

A seguir, serão expostos e discutidos os resultados obtidos da zeólita ZSM-5 reestruturada (ZSM-5 distinta da apresentada anteriormente) avaliando suas propriedades físico-químicas.

Para comprovar a estrutura cristalina da ZSM-5 padrão, fez-se uso do banco de dados da *International Zeolite Association - IZA*. A zeólita ZSM-5 apresentou fases cristalinas de acordo com a posição dos seus picos [(0 1 1), (2 0 0), (0 5 1), (0 3 3)], similar ao padrão proposto pela IZA, com picos estreitos de elevada intensidade e cristalinidade a alto ângulo (Figura 46). Analisando os difratogramas das amostras reestruturadas com e sem CTABr pelo aquecimento convencional e micro-ondas verifica-se que a reestruturação não afetou a estrutura da zeólita, pois não se notam alterações nas posições dos picos, apenas uma leve diminuição na intensidade dos picos da amostra ZSM-CC, como pode ser observado na Figura 46.

Figura 46- Difratogramas da zeólita ZSM-5 e das amostras ZRC-SC, ZRC-CC, ZRM-SC e ZRM-CC.



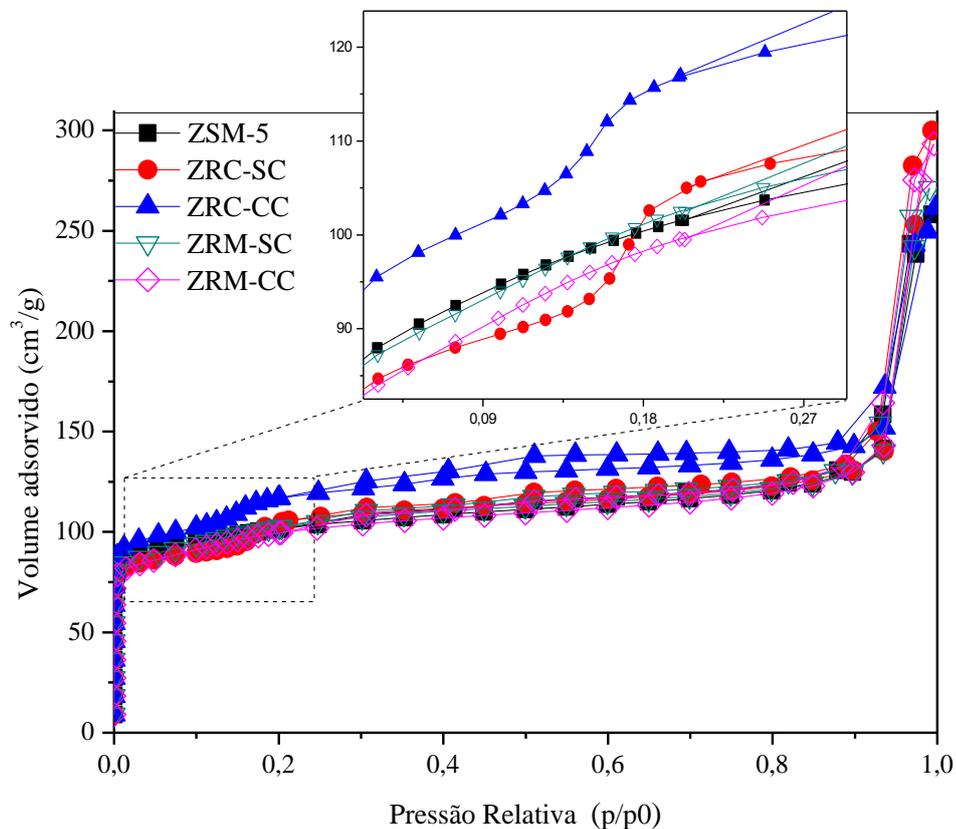
Verificou-se através da análise de FRX (Tabela 11), que as amostras reestruturadas apresentaram R Si/Al semelhante a zeólita ZSM-5 padrão, o que pode indicar que não ocorreu perda expressiva de silício e/ou alumínio durante o processo de reestruturação. De acordo com a Tabela 11 as amostras reestruturadas apresentaram valores de rendimento efetivo significativos. Contudo, esse resultado evidencia que essas amostras não foram dessilicadas, corroborando com os demais resultados. A Tabela 11 mostra as porcentagens da cristalinidade relativa em uma faixa de $21,2^\circ$ a $25,6^\circ$ 2θ correspondente ao pico característico referente ao índice de Miller (0 5 1) das amostras reestruturadas. As amostras reestruturadas apresentaram cristalinidade similar à da ZSM-5 padrão. Esses resultados são um indício de que não ocorreu perda significativa de Si e Al durante o processo de reestruturação, e corroboram com os resultados de DRX e FRX.

Tabela 11- Valores de razão molar Si/Al, rendimento efetivo e porcentagem de cristalinidade relativa das amostras reestruturadas.

Amostras	R real Si/Al	Rendimento efetivo % (m/m)	% C. R. pico (5 0 1)
ZSM-5	24,3	-	100
ZRC-SC	24,3	76,5	105
ZRC-CC	24,2	84,8	98
ZRM-SC	24,9	80,7	97
ZRM-CC	24,1	85,6	82

Através das análises de Adsorção/Dessorção de nitrogênio 77 K, verificou-se que as amostras ZRC-SC, ZRC-CC, ZRM-SC e ZRM-CC mostraram isotermas do tipo I(a), conforme a IUPAC (THOMMES et al., 2015), característico para sólidos microporosos (Figura 47). Observa-se que nas amostras ZRC-SC e ZRC-CC ocorre uma condensação capilar a baixa pressão relativa entre 0,03 a 0,25 p/p0, o que indica a formação de uma porosidade secundária nessa região.

Figura 47- Isotermas das amostras ZSM-5, ZRC-SC, ZRC-CC, ZRM-SC e ZRM-CC.



As propriedades texturais dessas amostras, obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, foram resumidas na Tabela 12. A área específica (S_{BET}) foi calculado pelo critério de KEII, o volume microporoso (V_{MIC}), área externa (S_{EXT}) e a área microporosa (S_{MIC}) foram calculadas pelo método t plot Harkins-Jura-de Boer (0,35 < t [nm] < 0,5).

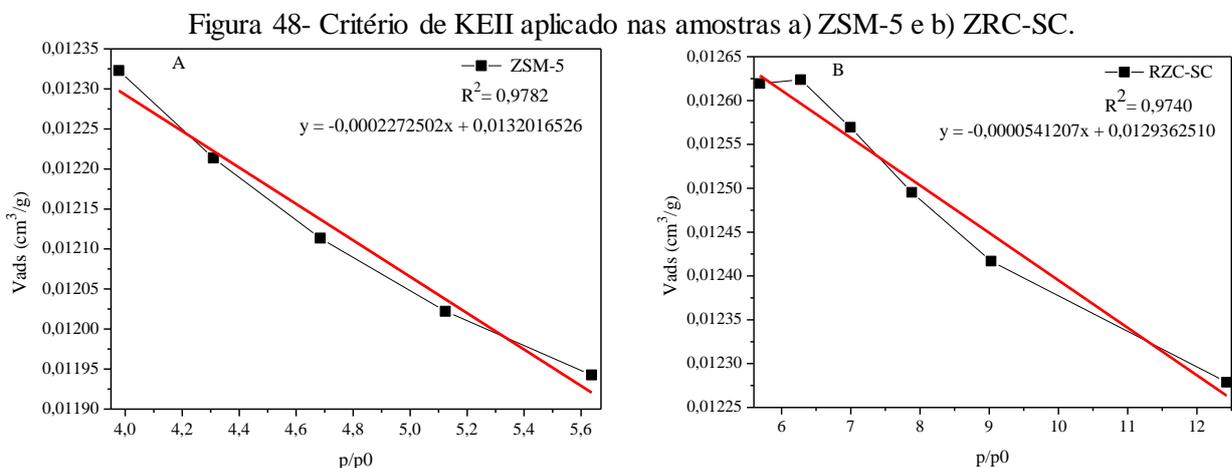
Apesar dos valores de S_{BET}, S_{EXT} e V_{TOT} para amostras RZC-SC e RZC-CC serem superiores aos das amostras RZM-SC, RZM-CC e ZSM-5 padrão, evidenciando que os métodos empregados na reestruturação para essas duas amostras foram eficientes, gerando uma porosidade secundária, é perceptível que esses métodos não se aplicaram bem para essas amostras. Como pode ser comprovado através dos resultados da Figura 48 na qual é mostrado a regressão linear do critério de KEII, da Tabela 12 em que os valores da S_{MIC} e V_{MIC} deram negativos e o valor R² que foi inferior ao da ZSM-5 padrão, discordando com a isoterma, esses resultados mostram que a aplicação desses métodos necessita ser avaliados com maior precisão.

Tabela 12- Propriedades texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂.

Amostras	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{MIC} ^b (cm ³ /g)	S _{EXT} ^b (m ² /g)	S _{MIC} ^b (m ² /g)	R ^{2b}	V _{TOT} (cm ³ /g)
ZSM-5	330	0,09	164	166	0,9996	141
ZRC-SC	336	-0,05	472	-136	0,9607	321
ZRC-CC	395	-0,01	436	-41	0,9849	305
ZRM-SC	339	0,07	202	137	0,9999	176
ZRM-CC	328	0,07	205	123	0,9998	170

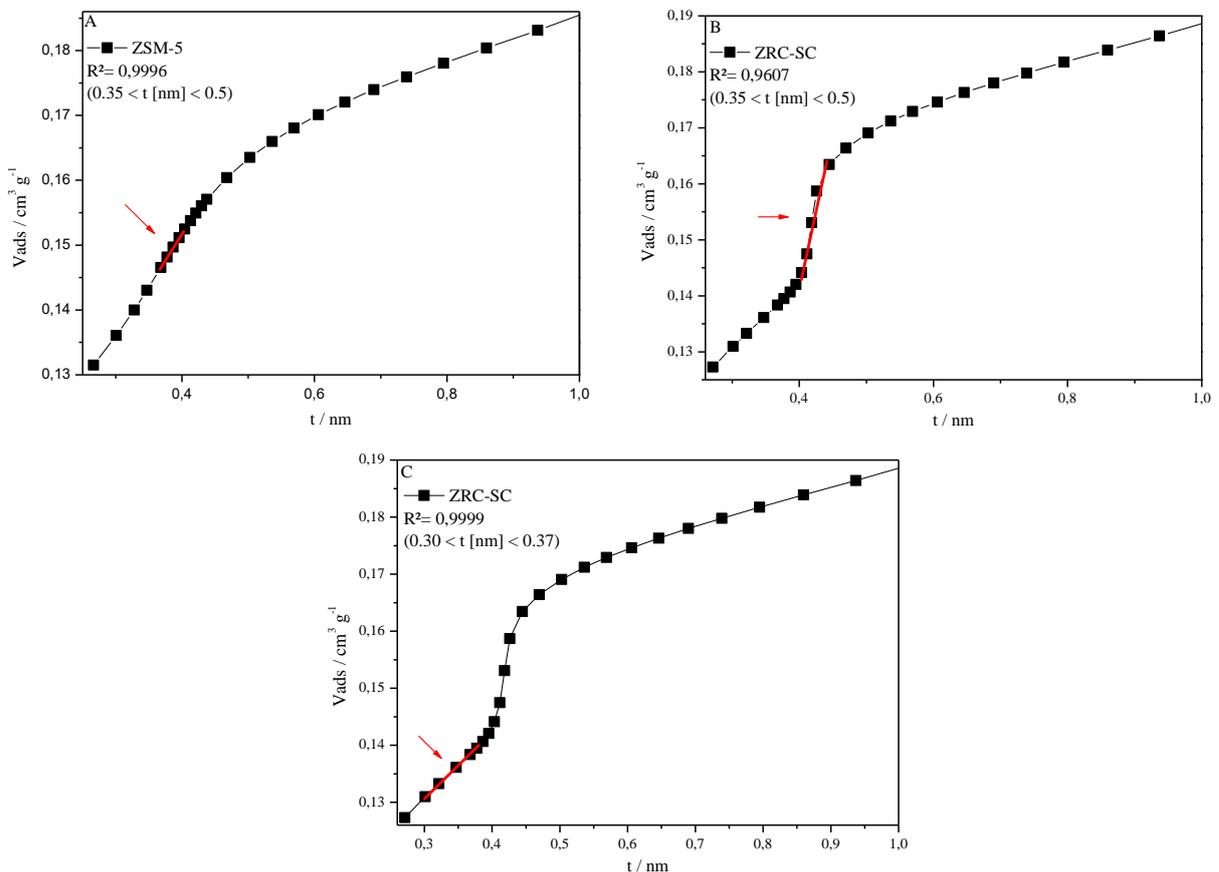
a- Critério de KEII

b- t plot Harkins-Jura-de Boer (0,35 < t [nm] < 0,5)



Através da Figura 49 A, B e C, é possível observar que o método t plot Harkins-Jura-de Boer ($0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$) se aplica bem para ZSM-5 tendo o valor de $R^2 = 0,9996$, porém, para as amostras ZRC-ZC e ZRC-CC a escala $0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$ desse método não se aplica (Figura 49 B). Provavelmente tal fato ocorra devido a condensação capilar que está acontecendo próxima a essa região após a reestruturação. Esse método foi aplicado em uma escala menor entre $0,30 < t \text{ [nm]} < 0,37$ (valores fora da escala que é permitida) para amostra ZRC-SC (Figura 49 C), onde é notória a diferença do resultado, essa faixa se aplicou melhor tendo o valor de $R^2 = 0,9999$. Esses resultados confirmam que esse método precisa ser aperfeiçoado para esse tipo de amostra.

Figura 49- Método t plot Harkins-Jura-de Boer aplicada nas amostras a) ZSM-5 b) ZRC-SC na faixa de $0,35 < t \text{ [nm]} < 0,5$ e c) ZRC-SC $0,30 < t \text{ [nm]} < 0,37$.



A distribuição de tamanho de poros e o volume acumulado de poros (Figura 50), foi realizada de acordo com o modelo Tarazona NL-DFT (*Non-local Density Functional Theory*). A Figura 50 confirma que o método de reestruturação utilizado nas amostras ZRC-SC e ZRC-CC está sendo eficiente, gerando uma porosidade secundária ordenada na faixa inicial dos mesoporos. Todas as amostras evidenciam uma porosidade característica de fase microporosa

com os diâmetros de poros aproximadamente entre 4,9 a 6,3 Å, como também, percebe-se um volume adsorvido na faixa de diâmetro de poro entre 24,6 a 30,6 Å para a amostra ZRC-SC e de 23,5 a 30,6 Å para a amostra ZRC-CC. A amostra ZRC-CC apresentou um volume adsorvido e um volume de poro acumulado maior, isso pode ser explicado devido a inserção do direcionado orgânico CTABr. Segundo Zhang e Ostraat (2016), a utilização de CTA⁺ facilita a remontagem de espécies dissolvidas durante o tratamento alcalino, além de ser um modificador ideal para criar mesoporosidade e conservar a microporosidade. Apesar desse modelo funcional levar em conta a presença de heterogeneidade e da rugosidade das superfícies das amostras, e ter sido eficiente para identificar a faixa onde está ocorrendo a porosidade secundária, a distribuição dos microporos não se aplica bem. O volume adsorvido simulado foi comparado com o original obtido experimentalmente da amostra ZRC-SC (Figura 51), como pode ser observado o modelo simulado não está sendo eficiente para coletar todos os pontos na mesma faixa dos pontos experimentais. Indicando que esse método precisa ser aperfeiçoado para essas amostras.

Observa-se que para as amostras reestruturadas pelo aquecimento no micro-ondas não ocorreu nenhuma modificação na estrutura. Esses resultados obtidos na reestruturação são promissores e interessantes, pois não foram encontrados na literatura resultados semelhantes.

Figura 50- Distribuição do diâmetro de poro e volume de poro acumulativo das amostras.

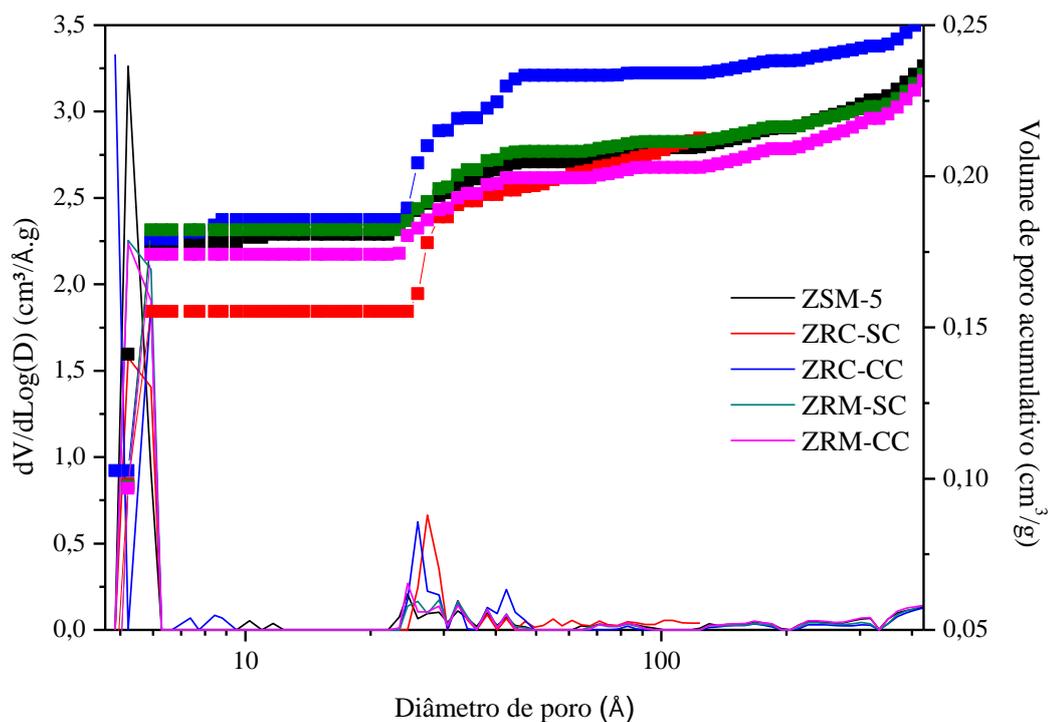
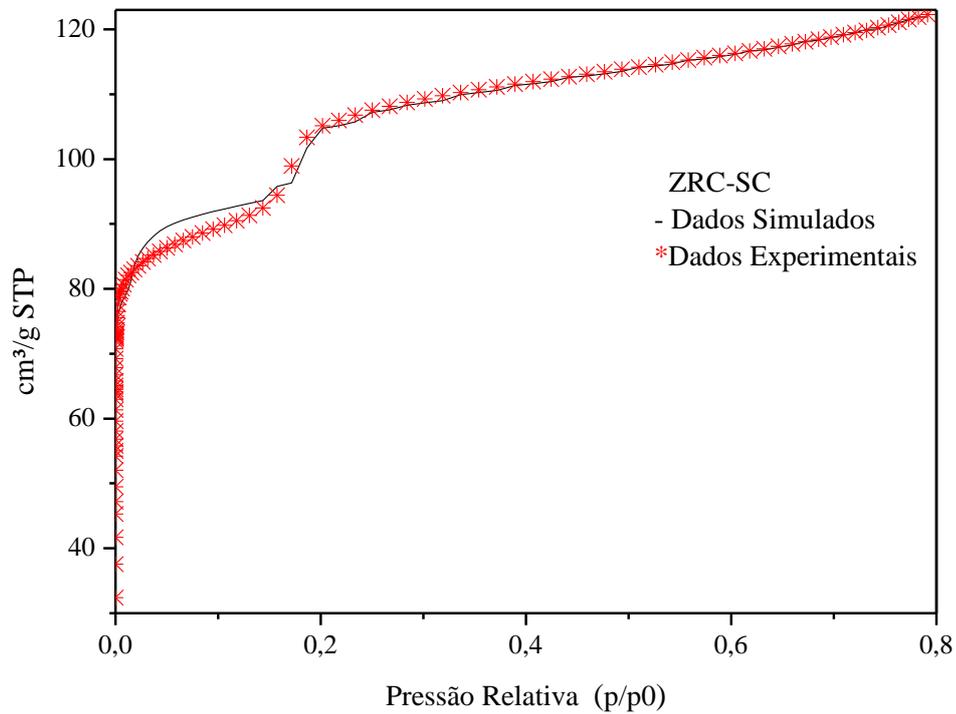
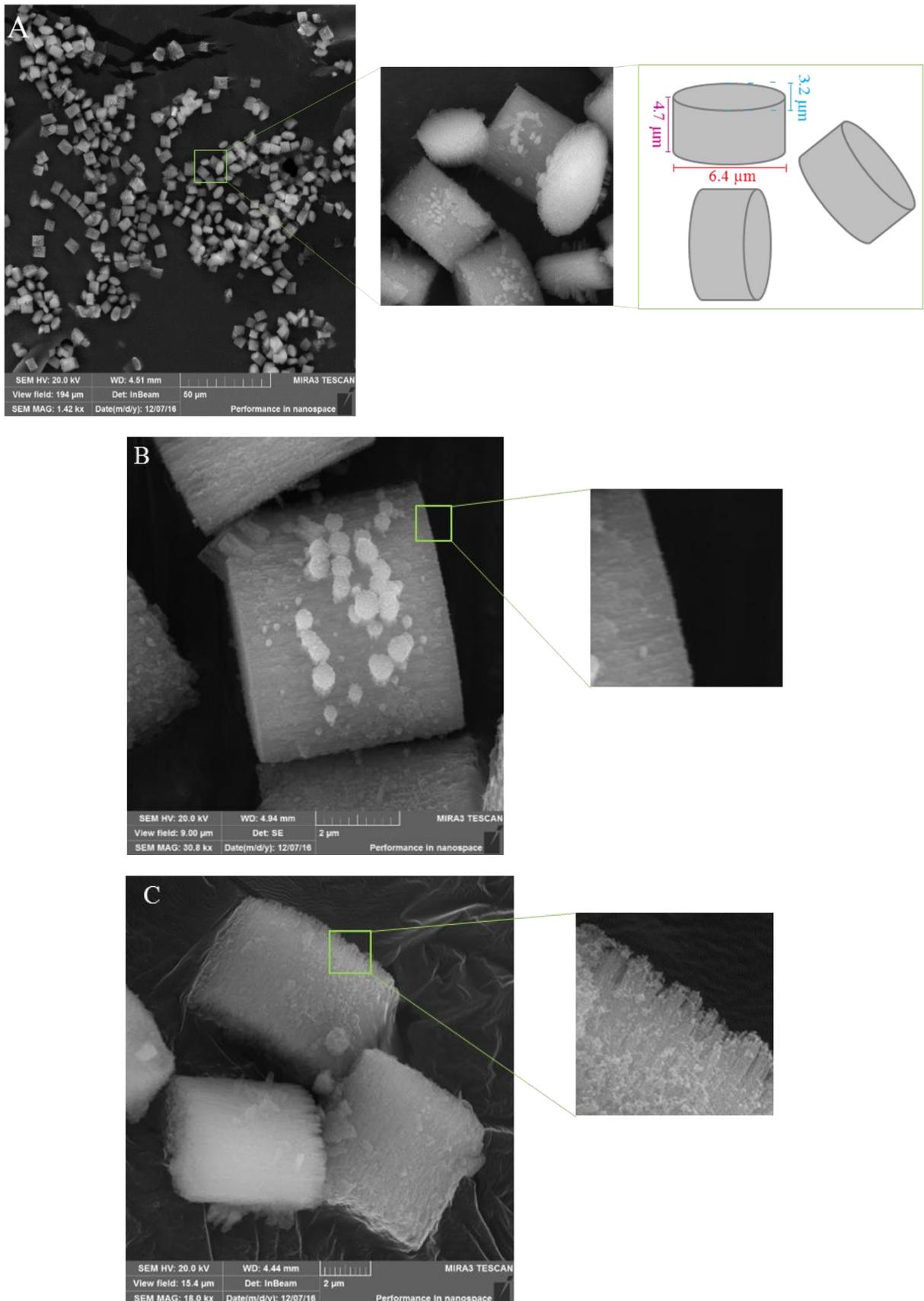


Figura 51- Comparação entre o volume adsorvido experimental e o obtido pelo método NL-DFT para a amostra ZRC-SC.



As imagens do MEV da zeólita ZSM-5 padrão demonstrada na Figura 52 A e B indicam que essa zeólita é formada por um aglomerado de cristais na forma elíptica bem definidas. Esse resultado mostra que essa zeólita possui alto grau de cristalinidade e são isentos de fase amorfa. Através do software *imagej* foi possível fazer uma média e obter o comprimento e diâmetro dos cristais, onde a ZSM-5 possui cristais com comprimento de 6,4 μm e com diâmetro de 3,2 μm na face elíptica, e a face lateral tem diâmetro de 4,7 μm . Por meio dessa análise foi possível observar mudanças na morfologia da amostra ZRC-SC quando comparada com a zeólita ZSM-5 padrão, em que ocorreram o aparecimento de rugosidade na superfície e principalmente na face lateral da amostra que pode ser observada nas Figura 52 C e D. Esse resultado corrobora com as análises de adsorção/dessorção de N_2 e FRX, mostrando que realmente ocorreu uma modificação na estrutura da amostra, não chegando a ser uma dessilicação pois não aconteceu perda de silício durante o processo.

Figura 52- Micrografia das zeólitas (A) ZSM-5 com escala de 50 μm , (B) ZSM-5 com escala de 2 μm e (C) ZRC-SC com escala de 2 μm .

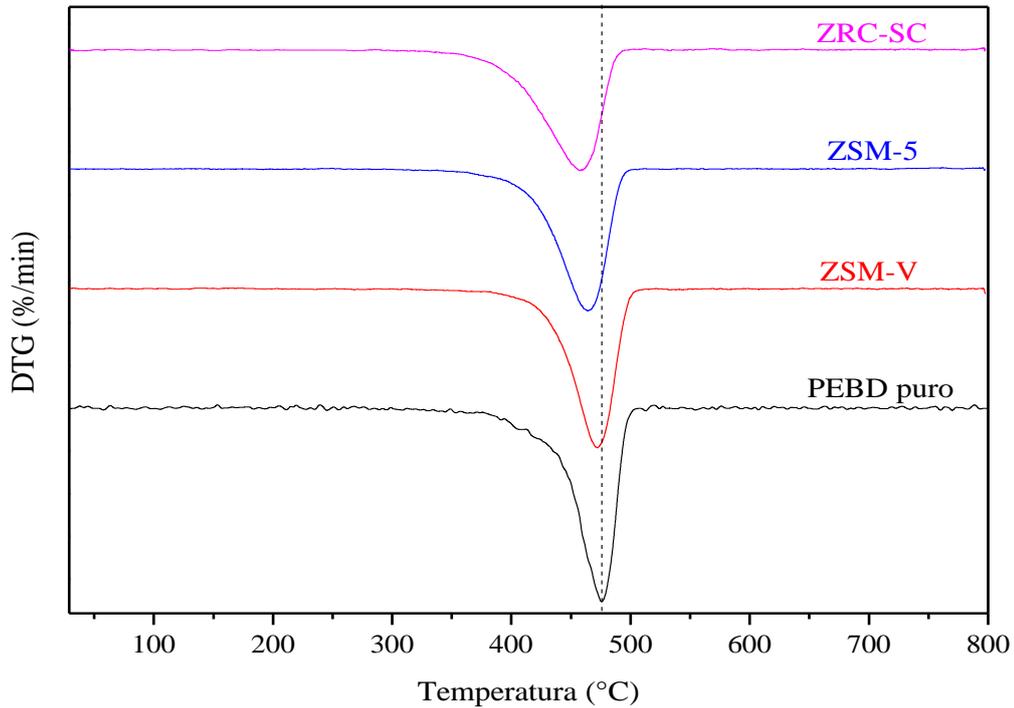


5.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

As zeólitas ZSM-V, ZSM-5 e amostra ZRC-SC previamente caracterizadas foram testadas em reação de craqueamento de polietileno de baixa densidade (PEBD), uma reação que é sensível, tanto a temperatura como a força ácida dos catalisadores. Tal reação foi selecionada devido às espécies macromoleculares poliméricas reagirem principalmente na superfície externa dos catalisadores, pois as severas limitações difusionais dificultam seu acesso aos microporos zeolíticos (CALDEIRA, 2013). Quando esta reação se executa a temperaturas inferiores a 400 °C, as atividades catalíticas da sílica-alumina amorfa, e materiais mesoporosos do tipo Al-MCM-41 e Al-SBA-15 são muito inferiores, se comparadas com zeólitas, devido à baixa acidez desses materiais (AGUADO et al., 1997).

A Figura 53 representa as curvas de DTG da degradação do PEBD puro e as misturas com as zeólitas ZSM-V, ZSM-5 e amostra ZRC-SC (catalisadores). Estas curvas indicam que a degradação do PEBD com e sem catalisador acontece em uma única etapa de perda de massa, conforme a presença de um único pico nas curvas de DTG. A zeólita ZSM-V empregada como catalisador na reação de degradação do PEBD demonstrou apenas uma pequena diferença entre os efeitos de degradação térmica e catalítica. Tal fato, pode estar relacionado ao posicionamento dos centros ativos dessa zeólita, onde as moléculas volumosas do polímero não conseguem ter acesso aos centros ativos localizados no interior dos microporos para reagir. A zeólita ZSM-5 e a amostra ZRC-SC apresentaram resultados eficientes na reação de degradação do PEBD, como pode ser observado na Figura 53. Tal fato está relacionado para ZSM-5 com a sua estrutura tridimensional que pode estar facilitando o contato do polímero com seus centros ativos e para a zeólita reestruturada, além da estrutura tridimensional, a formação de uma porosidade secundária que facilita o acesso (difusão) das moléculas do polímero aos sítios ativos, razão de sua maior eficiência.

Figura 53- Curvas de DTG das misturas do PEBD com os catalisadores.



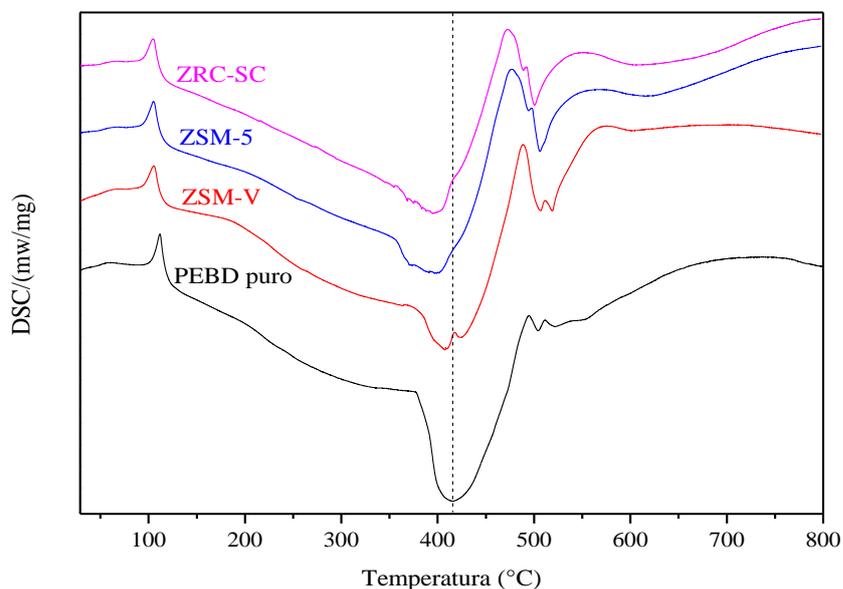
A Tabela 13 demonstra os dados termogravimétricos do PEBD com os catalisadores, é possível perceber que as zeólitas e a amostra reestruturada apresentaram faixas de temperaturas (F. temperatura) iniciais e finais inferiores ao PEBD puro. Outra importante característica observada nestas curvas é a redução da temperatura máxima (Temp. máxima), para a degradação do PEBD puro que foi de cerca de 476 °C e após a adição de 20 % dos catalisadores foi reduzida, como por exemplo na amostra ZRC-SC que apresentou o melhor resultado, a temperatura máxima de degradação foi reduzida para 457 °C, ou seja, houve uma redução na temperatura de degradação de 19 °C. Esse resultado significa que, além de ser inovador, essas amostras demonstraram ser promissoras para aplicação industrial. Também, pode-se observar esses resultados nos valores das massas residuais, que exibem percentuais de 3,2 % para o PEBD puro, que pode ser correspondente a impureza e percentuais de 16,4, 15,2 e 13,1 % referentes a zeólitas ZSM-V, ZSM-5 e amostra ZRC-SC respectivamente. A diferença entre os percentuais obtidos e o percentual de 20 % planejado é devido ao processo de homogeneização, porém tal diferença não inviabilizou a comparação da degradação catalítica entre os catalisadores que indicou que as amostras mais eficientes são as que apresentam maior acessibilidade.

Tabela 13- Dados termogravimétricos das misturas do PEBD com os catalisadores.

Amostra	F. temp. (°C)	Temp. máxima (°C)	Perda de massa (%)	M. residual (%)
PEBD puro	357-515	476	96,7	3,3
PEBD + ZSM-V	312-512	472	83,6	16,4
PEBD + ZSM-5	300-507	464	84,8	15,2
PEBD + ZRC-SC	290-498	457	86,9	13,1

As misturas foram submetidas a análise de DSC para avaliar a variação energética do craqueamento catalítico. As curvas de DSC estão apresentadas na Figura 54, que mostram picos endotérmicos para cima, referentes a temperatura de fusão e os picos exotérmicos para baixo, referentes a degradação/decomposição. Observou-se que na temperatura de fusão ocorreu variações, por exemplo, quando compara-se a amostras ZRC-SC com o PEBD puro tem uma diferença de 7,1 °C (Tabela 13). Na temperatura de degradação/decomposição, também, ocorreu uma redução, quando se compara o PEBD puro com os catalisadores. Houve, também, o aparecimento de picos menores e a origem desses picos pode estar relacionados com a vaporização de componentes das misturas ou de produtos voláteis formados durante as reações induzidas pelo calor. O material de elevada massa molecular vaporiza e depois de passar para o estado gasoso volta a formar compostos com menor massa molecular na região de temperaturas próximas de 380 a 420 °C, antes de se degradarem na região próximas de 550 °C.

Figura 54- Curvas DSC para as misturas do PEBD com os catalisadores.



6 CONCLUSÕES

Os métodos de síntese empregados para obtenção das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 foram adequados, pois as amostras obtidas demonstraram cristalinidade significativa pertinente às suas estruturas zeolíticas. Foi possível a síntese da ZSM-V (ausente de AODE) com picos referentes à ZSM-12 e a ZSM-5, utilizando a ZSM-12 como semente, tornando o processo ambientalmente correto, quando comparado ao método de síntese padrão.

Os resultados obtidos para a zeólita ZSM-5 submetida ao processo de dessilicação com o tratamento alcalino com NaOH, usando aquecimento convencional e micro-ondas demonstraram-se eficientes no desenvolvimento de uma porosidade secundária. As amostras C-5 e M-5 apresentaram formação de mesoporos com ampla distribuição de tamanho de poros. Através da análise de MEV foi possível notar mudanças na morfologia das amostras C-5 e M-5, quando comparadas com a zeólita ZSM-5 padrão, em que ocorreram o aparecimento de rachaduras, rugosidades e vacâncias, indicando que o processo de dessilicação ocorre do exterior da zeólita para o interior, promovendo a criação de fissuras por onde os reagentes terão maior facilidade de acesso aos centros ativos.

A dessilicação para a zeólita ZSM-12 pelo método de aquecimento convencional promoveu o aparecimento de uma porosidade secundária. Enquanto, o aquecimento por micro-ondas não foi eficiente para gerar mesoporos. As amostras C-V e M-V apresentaram todos os valores de suas caracterizações próximos aos da zeólita ZSM-V padrão, comprovando que não ocorreu dessilicação. A zeólita ZSM-V possui uma estrutura rígida, precisando de condições mais rigorosas para ser dessilicada.

A reestruturação realizada na zeólita ZSM-5 pelo aquecimento convencional com e sem CTABr foi eficiente, gerando uma porosidade secundária ordenada na faixa inicial dos mesoporos. Por meio das micrografias foi possível observar mudanças na morfologia da amostra reestruturada sem CTABr, em que ocorreram o aparecimento de rugosidade na superfície e principalmente na lateral. Comprovando que realmente ocorreu uma modificação na estrutura da amostra, não chegando a ser uma dessilicação, pois não aconteceu perda de silício durante o processo. Esses resultados obtidos na reestruturação são promissores e inovadores, pois não foram encontrados na literatura resultados semelhantes.

Para as amostras reestruturadas pelo aquecimento no micro-ondas não ocorreu nenhuma modificação na estrutura, indicando que esse método precisar ser aperfeiçoado.

As curvas de DTG indicam que a degradação do PEBD com e sem catalisador acontece em uma única etapa de perda de massa. A zeólita ZSM-V demonstrou apenas uma

pequena diferença entre os efeitos de degradação térmica e catalítica. A zeólita ZSM-5 e a zeólita reestruturada pelo aquecimento convencional sem CTABr apresentaram resultados eficientes na reação de degradação do PEBD, proporcionando uma redução na temperatura máxima de degradação de até 19 °C. Esses resultados estão corroborando com os de DSC. Tais materiais demonstraram ser promissores para aplicação industrial.

O objetivo do trabalho foi alcançado com sucesso, gerando mesoporos nas zeólitas ZSM-12 e ZSM-5, hierarquizadas por dessilicação, e na zeólita ZSM-5 hierarquizada por reestruturação. Bem como, verificou-se que a amostra reestruturada pelo aquecimento convencional sem surfactante (CTABr) torna-se um catalisador de grande interesse para a comunidade científica e promissor para a reação de degradação catalítica de polímeros.

REFERÊNCIAS

ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1-2, p. 191-198, 2009.

ABELLÓ, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Accelerated generation of intracrystalline mesoporosity in zeolites by microwave-mediated desilication. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 16, p. 2959-2963, 2009.

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico: Produção de transformados plásticos cai 2,7% em 2014. 08 de dezembro de 2014. Disponível em: <www.abiplast.org.br/noticias/consumo-deplastico>. Acesso em: 25 mai. 2016.

AGUADO, J. et al. Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41. Comparison with ZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Energy Fuels**, v.11 n. 6, p.1225-1231, 1997.

AGUADO, J. et al. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and polyolefins. **Journal of Analytical and Applied Pvolysis**, v 78, p. 153-161, 2007.

AGUADO, J. et al. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 21, p. 7982-7992, 2008.

AHMADPOUR, J.; TAGHIZADEH, M. Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 8, p. 834-847, 2015.

ANIS, S. F. et al. A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 176-192, 2016.

ARAUJO, A. S. et al. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, v. 11, n. 2, p. 159-165, 2005.

AUERBACK, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, 2003.

AUTOSORB-1 AS1Win Version 1.51. Operating manual, P/N 05061 Rev A, Quantachrome Instruments (2005).

BARRER, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. **Journal of the Chemical Society**, p. 127-132, 1948.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

- BERNASCONI, S. et al. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the (0 0 1) plane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 1 p. 21-26, 2003.
- BERTRAND-DRIRA, C. et al. Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 142-149, 2015.
- BONILLA, A.; BAUDOIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p.170-180, 2009.
- BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C. Properties and catalytic applications of carbon nanotubes. **Current Topics in Catalysis**, v. 10, p. 57-73, 2012.
- BOVERI, M. et al. Steam and acid dealumination of mordenite: Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis. **Catalysis Today**, v. 114, n. 2-3, p. 217-225, 2006.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.178-188, 2007.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Robert E. Krieger Publishing Company: Malabar, 1984.
- CALDEIRA, V. P. S. et al. Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 187-196, 2017.
- CALDEIRA, V. P. S. **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD**. 2013. 143f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- CARVALHO, K. T. G. **Zéolitas ZSM-12 mesoporosas - textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano**. 2013. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- CHAL, R. et al. Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals. **Chemical Communications**, v. 46, n. 41, p. 7840-7842, 2010.
- CHEN, N. Y.; GARWOOD, W. E.; DWYER, F. G. Shape selective catalysis in industrial applications, 2 ed., Chemical Industries, 65, 1996.
- CHEN, L. H. et al. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17381-17403, 2012.
- CHRISTENSEN, C. H. et al. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13370-13371, 2003.

CHO, H. S.; RYOO, R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, n. 15, p. 107-112, 2012.

CHOI, M. et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718-723, 2006.

CHUNG, K. H. et al. Dealumination of mordenites with acetic acid and their catalytic activity in the alkylation of cumene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 544-550, 2008.

CORMA, A. Solid acid catalysts. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 2, n. 1, p. 63-75, 1997.

CORMA, A. State of the art future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 298-312, 2003.

CSICSERY, S. M. Shape-selective catalysis in zeólitas. **Zeolites**, v. 4, n. 3, p. 202-213, 1984.

DAVIS, M. E. Introduction to large pore molecular sieves. **Catalysis Today**, v. 19, n. 1, p. 1-5, 1994.

DEROUANE, E. G. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolite I: physico-chemical properties of precursors and intermediates. **Applied Catalysis**, v. 1, n. 3-4, p. 201-224, 1981.

EGEBLAD, K. et al. Mesoporous Zeolite Crystal. In: CEJKA, J.; PERÉZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Zeolites: from model materials to industrial catalysts. Kerala: Transworld Research Network, 2008. p. 391-422.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2 ed, 2007.

FONSECA, J. D. S. L. et al. Ethylbenzene production over platinum catalysts supported on modified KY zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, n. 1-2, p. 201-210, 2010.

GARCÍA, J. R. et al. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. **Applied Catalysis A: General**, v. 503, p. 1-8, 2015.

GIANNETTO, G. P. *Zeólitas - Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, 1990. 170.

GIL, B. et al. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. **Catalysis Today**, v.152, n. 1-4, p. 24-32, 2010.

GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 278-287, 2004.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GROEN, J. C. et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21-27, 2007.

GROEN, J. C. et al. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline médium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1, p. 53-58, 2004.

GROEN, J. C. et al. Optimal aluminium-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062-13065, 2004.

GROEN, J. C. et al. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005.

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, n. 22, p. 2121-2131, 2006.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination 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.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HASAN, Z. et al. Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 469-474, 2015.

HOFF, T. C. et al. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 68-78, 2017.

HOLM, M. S.; HANSEN, M. K.; CHRISTENSEN, C. H. "One-Pot" Ion-exchange and mesopore formation during desilication. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 9, p. 1194-1198, 2009.

IYOKI, K. et al. Synthesis of MTW-type zeolites in the absence of organic structure-directing agent. **Chemistry Letters**, v. 39, n. 7, p. 730-731, 2010.

IZA-International Zeolite Association. Disponível em: <www.iza-structure.org>. Acesso em: 5 dez. 2016.

JACOBSEN, C. J. H. et al. Mesoporous zeolite single crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7116-7117, 2000.

JANSEN, J. C. et al. Advanced zeolite science and applications, studies in surface science and catalysis, v. 85, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 43.

JUNG, J. et al. Acid catalytic function of mesopore walls generated by MFI zeolite desilication in comparison with external surfaces of MFI zeolite nanosheet. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 68-75, 2015.

JUÁREZ-HERNÁNDEZ, L. et al. Mesoporous materials with enhanced porosity and acidity to obtain clean fuels from low-density polyethylene (LDPE) cracking. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 1, p. 269-281, 2015.

KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and "Green MTW" from sodium aluminosilicate gel systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 149-156, 2012.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemistry: Strategies, Instruments and Protocols, Wiley-VCH, Weinheim 2009.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Manual of Mineralogy, 21st ed., John Wiley & Sons: New York, 1977.

KOO, J. B. et al. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 327-334, 2010.

KUMAR, S., P, ACHYUT K., SINGH, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p. 893-910, 2011.

LI, J. et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions Original Research Article. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 115-122, 2014.

LI, X. et al. Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 1, p. 22-47, 2013.

LIU, M. et al. Alkylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 molecular sieve synthesized by different crystallization methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 132-140, 2013.

LIU, Z. W. Syngas to iso-paraffins over Co/SiO₂ combined with metal/zeolite catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 2, p. 165-170, 2007.

LU, A. H.; SCHUTH, F. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3-4, p. 609-620, 2005.

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

LYNCH, J.; RAATZ, F.; DUFRESNE, P. Characterisation of the textural properties of dealuminated HY forms. **Zeolites**, v. 7, n. 4, p. 333-340, 1987.

- MASOUMIFARD, N.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 258-271, 2016.
- MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F. S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, v. 4, n. 4, p. 292-301, 2009.
- MILTON, R. M. Molecular sieve adsorbents. Patent US 2882243, 1959.
- MISTRY, S. R.; MAHERIA, K. C. Synthesis of diarylpyrimidinones (DAPMs) using large pore zeólitas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 210-215, 2012.
- MITRA, A. et al. Synthesis of pure silica MTW powder and supported films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, n. 1-2, p. 175-186, 2002.
- MONTEIRO, A. R. C. **Aplicação de Zeólitos Modificados por Dessilicação à Catálise Bifuncional**. 2010. 204f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- MURAZA, O. et al. Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite. **Fuel**, v.135, p. 105-111, 2014.
- NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3-19, 2013.
- NA, K. et al. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures. **Science**, v. 333, n. 6040, p. 328-332, 2011.
- NUR, H. et al. Synergistic role of Lewis and Brønsted acidities in Friedel-Crafts alkylation of resorcinol over gallium-zeolite beta. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 9, p. 822-825, 2011.
- OGURA, M. et al. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 8, p. 882-883, 2000.
- PACE, G. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2. ed. Caracas: EdIT- Editora Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV. 2000. 351p.
- PAIXÃO, V. et al. Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating. **Applied Catalysis A, General**, v. 402, n.1, p. 59-68, 2011.
- PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer, In: AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolites Science and Technology, New York: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 1.

PARK, J. W.; KIM, J. H.; 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.

PATNI, N. et al. Métodos alternativos transformam rejeitos plásticos em combustíveis. **Revista** v.190, p. 58-69, 2014.

PAVLAČKOVÁ, Z. et al. Formation of mesopores in ZSM-5 by carbon templating. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 905-912, 2006.

PÉREZ-PARIENTE, J. Em *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*. Martínez, J. G.; Pérez-Pariente, J., eds.; Universidad Alicante: San Vicente, 2002, cap. 1.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 2530-2542, 2008.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. Tailored mesoporosity development in zeolite crystals by partial detemplation and desilication. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 1, p. 164-172, 2009.

QI, R. et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 191-199, 2017.

RITSCH, S. et al. High resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW). **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 3958-3965, 1998.

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Crystalline zeolite ZSM-12. Patent US 3832449, 1974.

ROY, G. K.; BIPIN, K.; JHA, S. Chromatographic study of the recovered gases from hydrolytic de-polymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene. **Applied Petrochemical Research**, v. 6, n. 1, p. 65-72, 2016.

SADOWSKA, K. et al. Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 82-88, 2013.

SADOWSKA, K.; GORA-MAREK, K.; DATKA, J. Hierarchic zeolites studied by IR spectroscopy: Acid properties of zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 63, p. 418-425, 2012.

SANHOOB, M. A. et al. Development of mesoporous ZSM-12 zeolite and its application in alkylation of 2-methylnaphthalene. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 7, p. 6437-6448, 2016.

SANTOS, E. L. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

- SARSHAR, Z. et al. MTW zeolites for reducing cold-start emissions of automotive exhaust. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1, p. 37-45, 2009.
- SCHMIDT, I. et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4416-4418, 2001.
- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, v.2, p. 1924-1941, 2012.
- SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.
- SERRANO, D. P. et al. Molecular and meso and macroscopic properties of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite prepared by seed silanization. **Chemistry of Materials**, v.21, n. 4, p. 641-654, 2009.
- SERRANO, M. L. **Materiales zeolíticos de elevada accesibilidad: propiedades catalíticas en reacciones de química fina**. 2011. 413 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Química y Ambiental) - Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, 2011.
- SHETTI, V. N. et al. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 296-303, 2008.
- SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- SILVA, C. R. **Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem - avaliação no craqueamento de n-decano**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v 93, n. 3, p. 561-584, 2008.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.; CORREA, R. J. Principios de La Catálisis por Zeolitas, In: PÉREZPARIENTE, J.; MARTÍNEZ, J. G. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. San Vicente: Universidad Alicante, 2002. Cap. 6.
- SOUZA, M. J. B. et al. Selective cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 819-827, 2008.
- SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, v. 43, n. 43, p. 4489-4491, 2006.
- SU, L. et al. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 3-4, p. 155-168, 2003.

- SUN, C. et al. A facile route to synthesize durable mesopore containing ZSM-5 catalyst for methanol to propylene reaction. **Chemical Communications**, v. 46, n. 15, p. 2671-2673, 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.
- TAO, Y. et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.
- TARACH, K. et al. Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 46-57, 2014.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. **Chemical Communications**, v. 17, n. 10, p. 2494-2513, 2005.
- TRONG ON, D. et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 545-602, 2003.
- TRONG ON, D.; ZAIDI, S. M. J.; KALIAGUINE, S. Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment, acidic and basic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 1-3, p. 211-224, 1998.
- VAN STATEN, R. A.; KRAMER, G. J. Reactivity theory of zeolitic brønsted acidic sites. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 637-660, 1995.
- VERBOEKEND, D. et al. Hierarchical zeolites by desilication: Occurrence and catalytic impact of recrystallization and restructuring. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 11, p. 5025-5035, 2013.
- VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication mechanism revisited: Highly mesoporous all-silica zeolites enabled through pore-directing agents. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 4, p. 1137-1147, 2011.
- VERBOEKEND, D.; VILE, G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesopore formation in USY and beta zeolites by base leaching: Selection criteria and optimization of pore-directing agents. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 6, p. 3123-3132, 2012.
- VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014.
- WANG, S. et al. A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve. **Catalysis Communications**, 2005, v. 6, n. 1, 87-91, 2005.

WATANABE, G. et al. Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 288-295, 2017.

WEI, X.; SMIRNIOTIS, P. G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 97-106, 2006a.

WEI, X.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, n. 1-3, p. 170-178, 2006b.

WEI, Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, n. 20, v. 44, p. 7234-7261, 2015.

XU, B. et al. Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of γ zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. n. 2, p. 245-253, 2007.

XUE, C. et al. Vapor assisted "in situ" transformation of mesoporous carbon-silica composite for hierarchically porous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 495-500, 2012.

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

YING, J. Y.; GARCIA-MARTINEZ, J. Mesostructured zeolitic materials and methods of making and using the same. Patent US 8835342, 2005.

YOO, K. S.; GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Enhancement of n-hexane cracking activity over modified ZSM-12 zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 13, p. 4562-4568, 2005.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

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

ZHANG, L. et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 117-126, 2012.

ZHANG, W. E.; SMIRNIOTIS, P. G. On the exceptional time-on-stream stability of HZSM-12 zeolite: relation between zeolite pore structure and activity. **Catalytic Letters**, v. 60, n. 4, p. 223-228, 1999.

ZHU, H. et al. Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, n. 44, p. 17257-17264, 2008.

ZSIGRAIOVA, Z.; TAVARES, G.; CARVALHO, M. G. Integrated waste-to-energy conversion and waste transportation within island communities. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 623-635, 2009.