



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LENIVALDO VALÉRIO DE SOUSA JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22 COM DIFERENTES  
PROPRIEDADES TEXTURAIS, APLICADA NO CRAQUEAMENTO DO  
n-HEPTANO**

Recife

2019

## **LENIVALDO VALÉRIO DE SOUSA JÚNIOR**

### **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22 COM DIFERENTES PROPRIEDADES TEXTURAIS, APLICADA NO CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty

Recife  
2019

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S725s Sousa Júnior, Lenivaldo Valério de.

Síntese e caracterização da zeólita ZSM-22 com diferentes propriedades texturais, aplicada no craqueamento do n-Heptano / Lenivaldo Valério de Sousa Júnior. - 2019.  
135 folhas, il., tab.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

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

Coorientador: Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Craqueamento n-Heptano. 3. Cristais nanométricos.
4. Micro-mesoporosos. 5. Zeólita. 6. ZSM-22. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Silva, Antonio Osimar Sousa da (Orientador). III. Fréty, Roger Thomas François (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-3

# **LENIVALDO VALÉRIO DE SOUSA JÚNIOR**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22 COM DIFERENTES PROPRIEDADES TEXTURAIS, APLICADA NO CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO**

**Linha de Pesquisa:** Reatores Químicos e Catálise

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 01 de agosto 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Profº. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE (Orientador)

---

Profº. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva/ DEQ-UFAL (Orientador)

---

Profº. Dr. Roger Thomas François Fréty/DEQ-UFPE (Coorientador)

---

Profª. Drª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa/UAEMa-UFCG (Examinadora Externa)

---

Profº. Drº. João Bosco Paraíso da Silva/DQF-UFPE (Examinador Externo)

---

Profª. Drª. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros/DQ-UFRPE (Examinadora Externa)

---

Profº. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE (Examinador Interno)

---

Profª. Drª. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte DEQ-UFPE (Examinadora Interna)

*Dedico esse trabalho a minha amada namorada;  
Para meus pais e familiares;  
Aos meus orientadores;  
Aos meus amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Muitos me ajudaram a concluir este trabalho, a todos meus sinceros agradecimentos, entre eles:

Aos meus pais, Lenivaldo Valério e Valderez Oliveira, por toda dedicação, amor e compreensão ao longo de toda minha vida.

A minha querida namorada Emanuela Marta, pelo companheirismo, amor e carinho.

Ao professor Dr. José Geraldo, pela orientação e ensinamentos que me acompanharam pelo resto da minha vida.

Ao professor Dr. Antonio Osimar, pela orientação, amizade e apoio demonstrado ao longo da minha vida acadêmica.

Ao professor Dr. Roger Fréty, por suas correções e arguições sempre assertivas.

Aos meus amigos do Laboratório de Tecnologias Limpas - LaTeclim/LITPEG (UFPE) e do Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat (UFAL), pelo auxílio nos experimentos, momentos de alegria, e por proporcionarem um ambiente agradável de se trabalhar.

As professoras Dr<sup>a</sup> Celmy Barbosa e Dr<sup>a</sup> Marta Duarte pela amizade e disposição em ajudar.

Ao meu amigo Bruno Barros pela disposição em ajudar nos experimentos.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE. Em especial a Priscila Macêdo, por sempre receber minhas demandas e esclarecer minhas dúvidas.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho.

## **RESUMO**

A alta demanda por polímeros vem impulsionando o consumo por olefinas leves, principalmente o propeno. Na tentativa de obter propeno, via craqueamento catalítico, com elevado rendimento, foi estudado o catalisador do tipo zeólita ZSM-22. Nesse cenário como um catalisador promissor para proporcionar maiores rendimento na obtenção de propeno via craqueamento catalítico. Nesse sentido, buscou-se determinar qual a melhor rota de síntese para obtenção desse catalisador. A zeólita ZSM-22 foi obtida por meio de rotas convencionais, fazendo uso de um agente direcionador de estrutura e solvente, rotas utilizando sementes de cristalização, polímeros, surfactantes, agentes silanizantes, e também uso de geradores de porosidade secundária removidos com tratamentos pós-síntese. Essas modificações no gel de síntese interferiram diretamente nas propriedades texturais dos materiais, modificando assim suas áreas superficiais específicas, volumes de poros e os tamanhos dos cristais formados. Os difratogramas mostraram que a estrutura da ZSM-22 foi obtida sem contaminações e com cristalinidades relativas variadas. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio juntamente com a distribuição do diâmetro de poros da ZSM-22 apresentaram características, em sua maioria micro-mesoporosas. A morfologia dos cristais de ZSM-22, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, mostraram grandes aglomerados de cristais bastante densos, com cristais em formato de agulha. A acidez do catalisador foi avaliada por dessorção de amônia a temperatura programada, e partindo desses resultados as amostras foram avaliadas na reação de craqueamento do n-heptano a 650, 550 e 450°C, visando obtenção de olefinas leves, preferencialmente uma maior quantidade de propeno sobre eteno. As Razões Propeno/Eteno (P/E) obtidas variaram de 0,5 a 6,0, a depender do catalisador e da temperatura da reação. Resultados de DRX, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e MEV, demonstraram que foram obtidos materiais com tamanhos diferentes de cristais: micrométricos (micro-mesoporoso) e nanométricos, utilizando diversas rotas e técnicas de síntese, para posterior aplicação nas reações de craqueamento, bem como avaliação da energia de ativação para remoção do coque depositado sobre os sólidos.

Palavras-chave: Craqueamento n-Heptano. Cristais nanométricos. Micro-mesoporosos. Zeólita ZSM-22.

## ABSTRACT

The high demand for polymers has been driving the consumption of light olefins, especially propylene. In an attempt to obtain propylene via catalytic cracking in high yield, the zeolite type catalyst ZSM-22 was studied. In this scenario as a promising catalyst to provide higher yield in obtaining propylene via catalytic cracking. In this sense, we sought to determine the best synthesis route to obtain this catalyst. ZSM-22 zeolite was obtained by conventional routes using a structure and solvent directing agent, routes using crystallization seeds, polymers, surfactants, silanizing agents, and also use of secondary porosity generators removed with post-treatment. synthesis. These modifications in the synthesis gel directly affected the textural properties of the materials, thus modifying their specific surface areas, pore volumes and the sizes of the formed crystals. The diffractograms showed that the structure of the ZSM-22 was obtained without contamination and with varying relative crystallinity. The nitrogen adsorption and desorption isotherms along with the pore diameter distribution of the ZSM-22 showed characteristics, mostly micro-mesoporous. The morphology of ZSM-22 crystals, evaluated by scanning electron microscopy, showed large clusters of very dense crystals with needle-shaped crystals. The acidity of the catalyst was evaluated by ammonia desorption at the set temperature, and from these results the samples were evaluated in the cracking reaction of n-heptane at 650, 550 and 450 ° C, aiming to obtain light olefins, preferably a larger amount of propene over ethylene. The propylene / ethylene (P / E) ratios obtained ranged from 0.5 to 6.0, depending on the catalyst and reaction temperature. XRD, N2 and SEM adsorption / desorption results showed that materials with different crystal sizes were obtained: micrometric (micro-mesoporous) and nanometric, using various routes and synthesis techniques, for later application in cracking reactions, as well as evaluation of activation energy to remove coke deposited on solids.

Keywords: N-Heptane Cracking. Nanometric crystals. Micro mesoporous. Zeolite. ZSM-22.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Exemplos de Olefinas.....	19
Figura 2 –	Unidade de FCC.....	21
Figura 3 –	Unidade básica da zeólita.....	23
Figura 4 –	Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em zeólitas.....	24
Figura 5 –	Tipos de seletividade de forma.....	26
Figura 6 –	Ilustração da síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico.....	28
Figura 7 –	Mecanismo geral de formação das zeólitas.....	29
Figura 8 –	Mecanismo de formação das zeólitas induzido por cristais sementes.....	31
Figura 9 –	Estrutura da ZSM-22. ....	32
Figura 10 –	Nucleação e crescimento dos cristais.....	35
Figura 11 –	Classificação das isotermas de adsorção e dessorção.....	39
Figura 12 –	Microscopia de transmissão da ZSM-5.....	41
Figura 13 –	Ilustração do processo de dessilicatação na estrutura da zeólita.....	42
Figura 14 –	Esquema de etapas de síntese de zeólitas mesoporosas utilizando moldes rígidos.....	44
Figura 15 –	Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de iniciação.....	46
Figura 16 –	Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de propagação - transferência de hidrogênio.....	47
Figura 17 –	Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de propagação – cisão $\beta$ .....	48
Figura 18 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-ADE.....	58
Figura 19 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me.....	59

Figura 20 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me-CS.....	60
Figura 21 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional com polímeros, surfactantes e silanizantes.....	61
Figura 22 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Amido.....	63
Figura 23 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da ZSM-22 mesoporosa, amostra Z22-Amido.....	64
Figura 24 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-HS40.....	65
Figura 25 –	Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-CTMABr.....	66
Figura 26 –	Fluxograma do procedimento de dessilicatação da amostra Z22-ADE, gerando a amostra Z22-Des.....	67
Figura 27 –	Difratogramas das amostras micrométricas e o padrão da literatura.....	73
Figura 28 –	Difratogramas das amostras dos géis de síntese envelhecidos a 120°C por 20 horas (Env_20h) e 45 horas (Env_45h).....	75
Figura 29 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de polímeros, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas.....	76
Figura 30 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença dos surfactantes, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas.....	77
Figura 31 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de agentes silanizantes, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas.....	78
Figura 32 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas utilizando geradores de porosidade secundária.....	79

Figura 33 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de CTMABr.....	82
Figura 34 –	Difratogramas comparativos das amostras de ZSM-22 obtidas por dessilicáçāo.....	83
Figura 35 –	Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores micrométricos.....	85
Figura 36 –	Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores nanométricos.....	87
Figura 37 –	Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores mesoporosos.....	89
Figura 38 –	Distribuição de poros dos catalisadores micrométricos.....	91
Figura 39 –	Distribuição de poros dos catalisadores nanométricos.....	92
Figura 40 –	Distribuição de poros dos catalisadores mesoporosos.....	94
Figura 41 –	Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> das amostras das amostras micrométricas...	95
Figura 42 –	Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> das amostras nanométricas.....	96
Figura 43 –	Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> das amostras mesoporosas.....	98
Figura 44 –	Micrografia dos catalisadores sintetizados.....	100
Figura 45 –	Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-Me-CS obtidas a 650, 550 e 450 °C.....	104
Figura 46 –	Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-Brij93 obtidas a 650, 550 e 450 °C.....	106
Figura 47 –	Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-HS40-CAL obtidas a 650, 550 e 450 °C.....	108
Figura 48 –	Retas isoconversionais da cinética de combustão do coque após 180 minutos de reação obtidas pelo modelo cinético não isotérmico de Vyazovkin.....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais metodologias para obtenção das zeólita ZSM-22.....	45
Tabela 2 -	Materiais e reagentes utilizados na preparação dos catalisadores zeóliticos.....	52
Tabela 3 -	Descrição das amostras, códigos, composição, tempo e temperatura de cristalização.....	54
Tabela 4 -	Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras micrométricas.....	74
Tabela 5 -	Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras micrométricas.....	79
Tabela 6 -	Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras micrométricas.....	83
Tabela 7 -	Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-ADE, Z22-Me e Z22-Me-CS.....	86
Tabela 8 -	Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-PEG600, Z22-PEG1023, Z22-PLUR-P123, Z22-PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi.....	88
Tabela 9 -	Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-PEG600, Z22-PEG1023, Z22-PLUR-P123, Z22-PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi.....	90
Tabela 10 -	Densidade de sítios ácidos para as amostras de ZSM-22.....	99
Tabela 11 -	Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-Me-CS.....	105
Tabela 12 -	Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-Brij93.....	107
Tabela 13 -	Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-HS40-CAL.....	109

Tabela 14 -	Valores de coque obtidos após craqueamento catalítico.....	110
Tabela 15 -	Ea da combustão do coque presente nos catalisadores Z22-Me-CS, Z22-Brij93 e Z22-HS40.....	111

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	OLEFINAS LEVES E AS ZEÓLITAS.....	19
2.2	SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	27
2.3	MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	29
2.4	A ZEÓLITA ZSM-22.....	31
2.5	SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 MICROMÉTRICA.....	33
2.6	SÍNTESES DA ZEÓLITA ZSM-22 NANOMÉTRICA.....	34
2.7	SÍNTESES DA ZEÓLITA ZSM-22 MESOPOROSA.....	38
2.8	MECANISMO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBONETOS.....	46
2.9	CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO.....	48
2.10	CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COQUE – MODELO CINÉTICO NÃO ISOTÉRMICO DE VYAZOVKIN.....	50
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>52</b>
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	52
3.2	METODOLOGIAS DE SÍNTESES.....	54
3.3	SÍNTESE DA ZSM-22 MICROMÉTRICA COM AGENTE DIRECIONADOR DE ESTRUTURA.....	57
3.4	DA ZSM-22 MICROMÉTRICA UTILIZANDO METANOL COMO CO-SOLVENTE.....	56
3.5	SÍNTESE DA ZSM-22 MICROMÉTRICA UTILIZANDO METANOL E CRISTAIS SEMENTES.....	59
3.6	SÍNTESE DA ZSM-22 NANOMÉTRICA.....	61
3.7	SÍNTESE DA ZSM-22 MESOPOROSA.....	62
<b>3.7.1</b>	<b>Síntese da ZSM-22 mesoporosa com amido como gerador de</b>	<b>62</b>

	<b>porosidade secundária.....</b>	
<b>3.7.2</b>	<b>Síntese da ZSM-22 mesoporosa com CaCO<sub>3</sub> como gerador de porosidade secundária.....</b>	<b>63</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Síntese da ZSM-22 mesoporosa com sílica silanizada como gerador de porosidade secundária.....</b>	<b>64</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Síntese da ZSM-22 mesoporosa com CTMABr como gerador de porosidade secundária.....</b>	<b>65</b>
<b>3.7.5</b>	<b>Síntese da ZSM-22 mesoporosa obtida por dessilicatação.....</b>	<b>66</b>
<b>3.8</b>	<b>PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....</b>	<b>67</b>
<b>3.9</b>	<b>PROCEDIMENTO DE CALCINAÇÃO E TROCA IÔNICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....</b>	<b>67</b>
<b>3.10</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>68</b>
<b>3.10.1</b>	<b>Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>68</b>
<b>3.10.2</b>	<b>Adsorção e dessorção de nitrogênio.....</b>	<b>69</b>
<b>3.10.3</b>	<b>Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).....</b>	<b>69</b>
<b>3.10.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>70</b>
<b>3.10.5</b>	<b>Análises térmicas (TG/DTG).....</b>	<b>70</b>
<b>3.11</b>	<b>AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....</b>	<b>71</b>
<b>3.12</b>	<b>CINÉTICA LIVRE DE MODELO.....</b>	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Difração de raios X – Amostras micrométricas.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Difração de raios X – Amostras nanométricas.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1.2.1</b>	<b>Envelhecimento do gel de síntese.....</b>	<b>76</b>
<b>4.1.2.2</b>	<b>Síntese da ZSM-22 com polímeros.....</b>	<b>76</b>
<b>4.1.2.3</b>	<b>Síntese da ZSM-22 com surfactantes.....</b>	<b>77</b>

4.1.2.4	Síntese da ZSM-22 com agentes silanizantes.....	78
<b>4.1.3</b>	<b>Difração de raios X – Amostras mesoporosas.....</b>	<b>80</b>
4.1.3.1	Síntese da ZSM-22 mesoporosa utilizando geradores de porosidade secundária.....	80
4.1.3.2	Síntese da ZSM-22 mesoporosa utilizando CTMABr como gerador de mesoporosidade secundária.....	81
4.1.3.3	Síntese da ZSM-22 mesoporosa obtida por dessilicacão.....	82
<b>4.1.4</b>	<b>Medidas de adsorção / dessorção de nitrogênio.....</b>	<b>85</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Dessorção de amônia à temperatura programada.....</b>	<b>94</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Micrografias das ZSM-22.....</b>	<b>100</b>
4.2	CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO.....	103
4.3	CINÉTICA REMOÇÃO DO COQUE.....	110
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS....</b>	<b>113</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	113
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE A - ROTINA ORIGIN.....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial não mudou nos últimos 25 anos, havendo aumento no consumo do petróleo em cerca de 1,1 milhão de barris por dia ( $\text{mb.d}^{-1}$ ) em média todos os anos. A tendência global que molda essa demanda é devida o crescimento populacional, a urbanização e o crescimento econômico, que impulsionam a procura por polímeros, e que por sua vez tem como matéria prima base as olefinas leves (eteno e propeno) obtidas principalmente do nafta do petróleo (IEA, 2018).

As olefinas leves são utilizadas principalmente na produção de poliolefinas, estireno, óxido de etileno, dicloreto de etileno, alfa olefinas, óxido de propileno, acrilonitrila, cumeno e ácido acrílico, que são produtos petroquímicos de alto valor (ALOTAIBI *et al.* 2018; HSU; ROBINSON, 2019). Estima-se que a demanda de mercado pelo eteno e pelo propeno, entre 2016 e 2020, continue em uma crescente entre 4 e 5% ao ano, sendo o crescimento do propeno cerca de 0,7-1% superior ao do eteno (BLAY *et al.* 2017; PARK *et al.* 2010).

O eteno e propeno têm sido tradicionalmente obtidos pelo processo de craqueamento a vapor, da nafta, em atmosfera inerte (pirólise), mas essa tecnologia não se mostra eficiente para atender à crescente demanda de mercado do propeno, visto que o craqueamento a vapor tem uma fração de produto entre o eteno e o propeno, geralmente, não superior a 0,6 (CORMA *et al.* 2017).

O processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) tem sido o segundo maior fornecedor de propeno, e apresenta grande potencial econômico devido sua versatilidade e por utilizar matérias primas residuais (frações pesadas do petróleo) de menor valor, quando comparada à nafta. A quebra dos hidrocarbonetos pesados ocorre por ação de um catalisador à base de alumino-silicato (também conhecidos por zeólitas), em altas temperaturas, possibilitando a formação de hidrocarbonetos leves, principalmente moléculas que possuem de 3 a 12 átomos de carbono, devido à seletividade do catalisador (AL-KHATTAF *et al.* 2018; CORMA *et al.* 2017). Durante a quebra dos hidrocarbonetos há formação de coque, que se deposita na superfície do catalisador e provoca a desativação do mesmo, devido à redução da área disponível para reação. O catalisador desativado é enviado para um reator/regenerador onde o coque é queimado, na presença de ar, restabelecendo a atividade do catalisador. A queima do coque depositado no catalisador fornece todo o calor requerido ao processo de FCC (HSU; ROBINSON, 2019).

Neste cenário, de catalisadores para aplicação no processo do FCC, as zeólitas de poros médios, como a ZSM-22, ganharam destaque por demonstrar alta seletividade para obtenção de olefinas leves, principalmente o propeno (FOLLMANN; ERNST, 2016). Zeólitas possuem muitas aplicações como catalisadores no refino do petróleo, petroquímica, síntese de produtos de química fina e na conversão de biomassa para produção de combustíveis (ABILDSTRØM *et al.* 2016; VALTCHEV *et al.* 2013). Embora existam zeólitas naturais, os estudos para produção desses catalisadores na forma sintética são preferíveis, por se obter materiais com alto grau de pureza, composição química controlada e com possibilidade de sofrer modificações na morfologia durante ou após a síntese (VALTCHEV *et al.* 2013).

A eficiência das zeólitas se deve às características intrínsecas da estrutura do material, tais como: elevada área superficial específica; dimensões moleculares dos poros (menor que 1 nanômetro); canais e cavidades, que lhe conferem diferentes tipos de seletividade de forma; seletividade na adsorção e troca iônica, além de propriedades ácidas e básicas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; JAMIL *et al.* 2018; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; MARTENS *et al.* 2013).

Zeólitas convencionais com tamanho de cristal micrométrico e com sistema de poros unidimensionais, como é o caso da ZSM-22, apresentam baixa taxa de reação, pois sofrem grande limitação difusional e desativação por formação de coque (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013). Como forma de contornar tais problemas, duas abordagens têm sido utilizadas. A primeira consiste na síntese de zeólitas hierarquizadas (microporosas-mesoporosa), que apresenta distribuição de poros bimodal (ou multimodal). A porosidade com características microporosa-mesoporosa, permite maior acessibilidade aos centros ácidos do catalisador, principalmente por moléculas grandes. A segunda linha de pesquisa aborda a síntese de zeólitas com cristais nanométricos. Cristais menores apresentam distâncias mais curtas para o deslocamento das moléculas (menor percurso difusional) e maior área externa, que melhoram a atividade do catalisador e minimizam problemas de desativação causados pelo bloqueio de poros, devido a deposição de coque (JAMIL *et al.* 2014a; KONNO *et al.* 2012). Comportamento semelhante quanto a resistência à desativação devido ao coque, seja por bloqueio dos microporos e/ou deposição sobre a superfície externa, é esperado para zeólitas mesoporosas (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar a zeólita ZSM-22 com diferentes propriedades texturais, com tamanhos de cristais micrométricos e

nanométricos, e com estrutura mesoporosa, fazendo uso de técnicas de síntese convencionais e não convencionais para a estrutura da ZSM-22, para modificar o catalisador visando ao aumento na produção de propeno na reação modelo de craqueamento do n-heptano.

Para alcançar tal objetivo, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar a zeólita ZSM-22 com cristais micrométricos: utilizando agente direcionador de estrutura (ADE); metanol como solvente orgânico e sementes de cristalização;
- Sintetizar a zeólita ZSM-22 com cristais nanométricos utilizando polímeros, surfactantes e agentes silanizantes, no meio reacional;
- Sintetizar a ZSM-22 mesoporosa utilizando técnicas pós-síntese (dessiliculação alcalina) e com adição de geradores de mesoporousidade secundária;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio, determinação de acidez (TPD-NH<sub>3</sub>) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Testar os 3 melhores catalisadores na reação modelo de craqueamento do n-heptano, em três temperaturas distintas (650, 550 e 450 °C), através de sistema de reação acoplado a um cromatógrafo a gás, para avaliar a conversão e seletividade para o propeno;
- Realizar avaliação cinética de remoção do coque gerado nos catalisadores, em uma das três temperaturas testadas na reação modelo, via análises termogravimétrica utilizando o modelo de cinética não isotérmica proposto por Vyzovkin (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999).

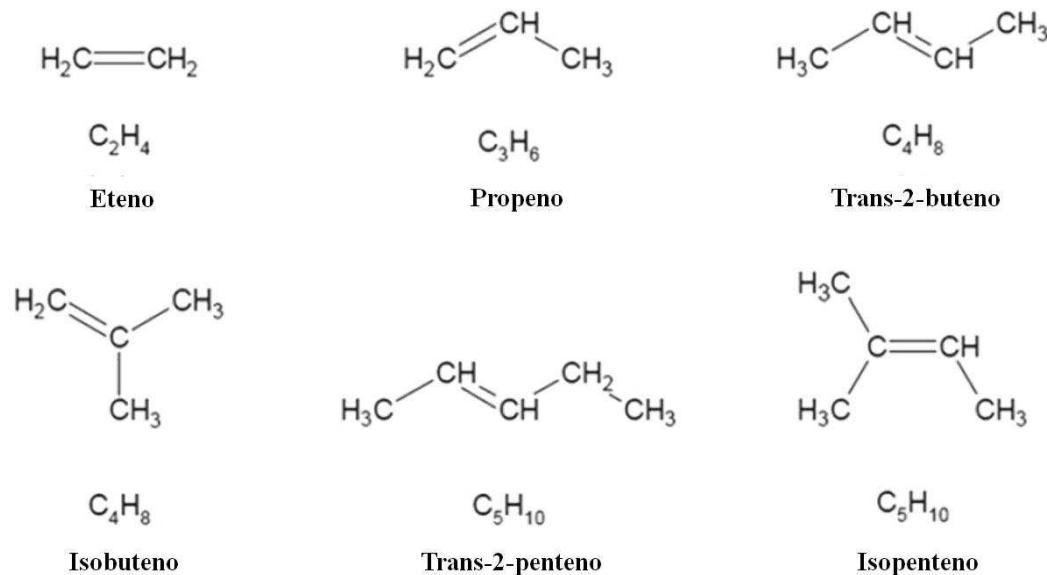
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresenta uma breve revisão dos tópicos que foram usados como marcos teórico, e assim, nortearam o desenvolvimento e execução do presente trabalho.

### 2.1 OLEFINAS LEVES E AS ZEÓLITAS

Olefinas, também conhecidas como alcenos, são hidrocarbonetos alifáticos com uma ou mais ligações duplas ( $C=C$ ), e em sua maioria, durante o refino, são formadas por processos térmicos. Dentre as olefinas podem-se destacar as olefinas leves, eteno e propeno, que são matérias-primas fundamentais para a indústria petroquímica na produção de diversos produtos petroquímicos de alto valor, como: poliolefinas, estireno, óxido de etileno, dicloreto de etileno, alfa olefinas, óxido de propileno, acrilonitrila, cumeno e ácido acrílico (ALOTAIBI *et al.* 2018; HSU; ROBINSON, 2019). A Figura 1 apresenta exemplos de olefinas.

**Figura 1** – Exemplos de olefinas.



**Fonte:** Adaptado de Hsu; Robinson, (2019).

Desde a construção da primeira planta de eteno em 1925, na Virgínia – nos Estados Unidos das Américas (EUA), a produção de olefinas leves cresceu a cada ano (PARK *et al.* 2010), impulsionada pelo desenvolvimento das economias emergentes e pelo crescimento populacional, aumentando principalmente a demanda por polímeros. Entre os anos de 2016 e 2020 é esperado um aumento médio anual na procura por eteno e propeno em torno de 4,5%,

sendo a demanda por propeno 0,7% superior à taxa média anual de crescimento do eteno (BLAY *et al.* 2017).

Industrialmente, as olefinas leves são produzidas principalmente pelo craqueamento a vapor (*Steam Cracker - SC*) de hidrocarbonetos, sendo a principal rota para obtenção do eteno. A alimentação dessas unidades de craqueamento a vapor é principalmente a nafta petroquímica, contudo devido seu alto custo e esgotamento, o petróleo pesado e os resíduos de baixa qualidade vêm sendo reconhecidos como potenciais matérias-primas em substituição a nafta (ALOTAIBI *et al.* 2018; CORMA *et al.* 2017). A demanda por nafta, usada principalmente como matéria-prima petroquímica, continua a crescer mais rapidamente que a demanda de petróleo. Considerando o cenário energético mundial atual, a demanda energética se mantém inalterada nos últimos 25 anos, com o aumento no consumo do petróleo, em média, por ano, de cerca de 1,1 mb.d<sup>-1</sup> até 2040. Estima-se que a participação das olefinas leves no consumo total de petróleo cresça de 18% (2018) para 23% em 2040, enquanto a participação da gasolina e outros combustíveis diminua de 33% para 28% no mesmo período (IEA, 2018).

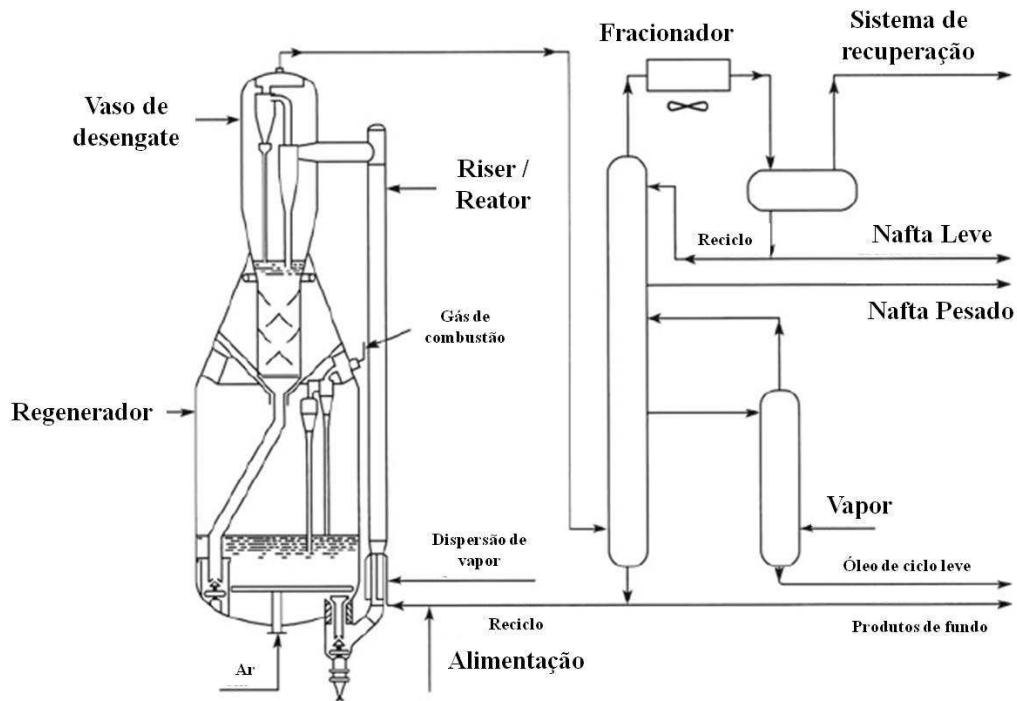
As reações de craqueamento envolvem uma substancial quantidade de energia para promover a quebra das ligações dos hidrocarbonetos, com temperaturas na faixa de 800 °C. Uma planta de olefinas que usa carga como a nafta requer equipamentos adicionais como: mais um forno de pirólise, um trocador de calor e um fracionador primário para separação do óleo combustível dos produtos desejados para produção dos polímeros. O custo de energia no craqueamento a vapor representa cerca de 70% dos custos de produção das olefinas leves, sendo atualmente responsável por milhões de toneladas de emissão de CO<sub>2</sub> em todo o mundo (CORMA *et al.* 2017; HSU; ROBINSON, 2019; REN; PATEL; BLOK, 2006).

O processo de SC não atende à demanda crescente do mercado por propeno, visto que a razão de produtos formados, eteno/propeno, geralmente não é superior a 0,6 (CORMA *et al.* 2017). Em resposta a esse déficit na produção de propeno e em busca por melhor eficiência energética, pesquisas têm sido desenvolvidas para complementar o processo de craqueamento a vapor pela adição de catalisadores seletivos a propeno, principalmente zeóliticas, no processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Desde que foi introduzido em 1900, o FCC com catalisadores à base de zeóliticas, tem sido o segundo maior fornecedor de propeno, possibilitando também o uso de petróleo bruto de baixa qualidade como matéria-prima (PARK *et al.* 2010).

Pode-se dizer que o FCC é um processo largamente difundido em todo o mundo, principalmente por contribuir com a refinaria, no sentido de permitir o ajuste da sua produção às necessidades do mercado consumidor, devido a sua flexibilidade operacional. O processo permite a formação de uma gama completa de moléculas menores a partir da quebra de hidrocarbonetos pesados, em altas temperaturas. A deficiência de hidrogênio leva à formação de quantidades significativas de hidrocarbonetos leves (3 a 12 átomos de carbono), principalmente olefinas, devido à seletividade do catalisador usado. Devido a presença moléculas grandes de aromáticos e naftênicos, com longas cadeias laterais, no processo, é comum a quebra da cadeia lateral, que também pode iniciar a cadeia de reações. As unidades de FCC também geram aromáticos e outros produtos pesados via ciclização, alquilação, polimerização de olefinas intermediárias e desidrogenação sucessivas. Concomitantemente, ocorre a formação de coque, o qual se deposita na superfície do catalisador, provocando a sua desativação devida redução da área superficial disponível para reação dos hidrocarbonetos. O catalisador coqueificado é regenerado por combustão, na presença de ar, restabelecendo sua atividade (AL-KHATTAF *et al.* 2018; CORMA *et al.* 2017; HSU; ROBINSON, 2019).

Uma unidade típica de FCC é formada por três seções principais: *riser / reator*, regenerador, e vaso de desengate, como mostrado na Figura 2.

**Figura 2 – Unidade de FCC.**



**Fonte:** Adaptado de Hsu; Robinson, (2019).

Na seção *riser* / reação, o óleo pré-aquecido é misturado com o catalisador regenerado e quente. O catalisador quente vaporiza o óleo que, vaporizado, carrega o catalisador para cima do *riser* / reator. A reação de quebra é muito rápida, terminando em segundos e produzindo gases leves, gasolina de alta octanagem e produtos mais pesados, chamados óleo de ciclo leve (LCO), óleo de ciclo pesado (HCO), óleo de chorume e óleo de decantação. Na parte superior do *riser*, a temperatura de saída do *riser* (ROT) pode chegar a 549 °C. O ROT determina a conversão e afeta a seletividade do produto; portanto, os operadores da FCC o controlam da maneira mais rigorosa possível. Temperaturas mais altas favorecem a produção de gases leves ricos em olefinas, especialmente propeno, reduzindo a quantidade de gasolina produzida. Temperaturas mais baixas diminuem o rendimento da gasolina e aumentam os produtos mais pesados - óleo de ciclo leve (LCO) e óleo de ciclo pesado (HCO). Na seção de desengate, o vapor ajuda a separar o catalisador desativado dos produtos da reação, que por gravidade segue para o regenerador, onde o coque é queimado por combustão fluidizada na presença de ar ou ar rico em oxigênio com temperaturas que chegam até 732 °C. Para manter a atividade catalítica do processo, cerca de 0,5 a 1% em peso do catalisador utilizado na unidade é substituído diariamente. A depender da quantidade de barris que a unidade processa e da qualidade do óleo utilizado, uma unidade que processa 60.000 barris por dia pode utilizar cerca de 400 a 500 toneladas de catalisador. O catalisador descarregado do processo é resfriado e enviado para um aterro sanitário para descarte, ou para outra unidade de refino, que pode precisar de um catalisador FCC recondicionado (HSU; ROBINSON, 2019).

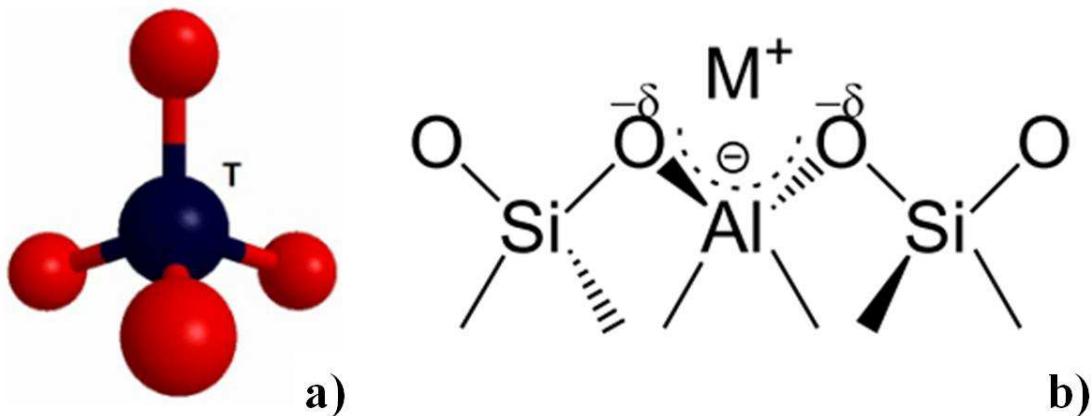
A química do FCC é uma mistura complexa de muitas reações. Os sítios ácidos fortes, tanto Lewis como Brønsted, que são fornecidos pelas zeólicas, são os principais componentes dos modernos catalisadores da FCC. Além da acidez, critérios como alta estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência à desaluminação e seletividade de forma, são essenciais para o sucesso do catalisador (JAMIL *et al.* 2018).

Pela definição clássica, o termo zeólicas é utilizado somente para aluminossilicatos cristalinos hidratados e de estrutura aberta, formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio. Sua estrutura contém canais, interseção entre canais e/ou cavidades ocupadas por moléculas de água e cátions, geralmente da família dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que tem a função de contra íon,平衡ando as cargas residuais dos alumínios da estrutura. Esses contra íons, também chamados de cátions de compensação, se distribuem de forma a estabilizar as cargas estruturais geradas pelos átomos de alumínio, sendo essa distribuição função da temperatura de tratamento térmico, das

espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A Figura 3(a) representa a unidade básica da zeólita, sendo T= Si ou Al; e a Figura 3(b) apresenta um esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura da zeólitas e o cátion  $M^+$  (geralmente pertencente à família dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

**Figura 3** – Unidade básica da zeólita: a) Unidade básica da zeólita; b) Representação da estrutura da zeólita e do cátion  $M^+$  compensando a carga negativa gerado pelo átomo de Al.

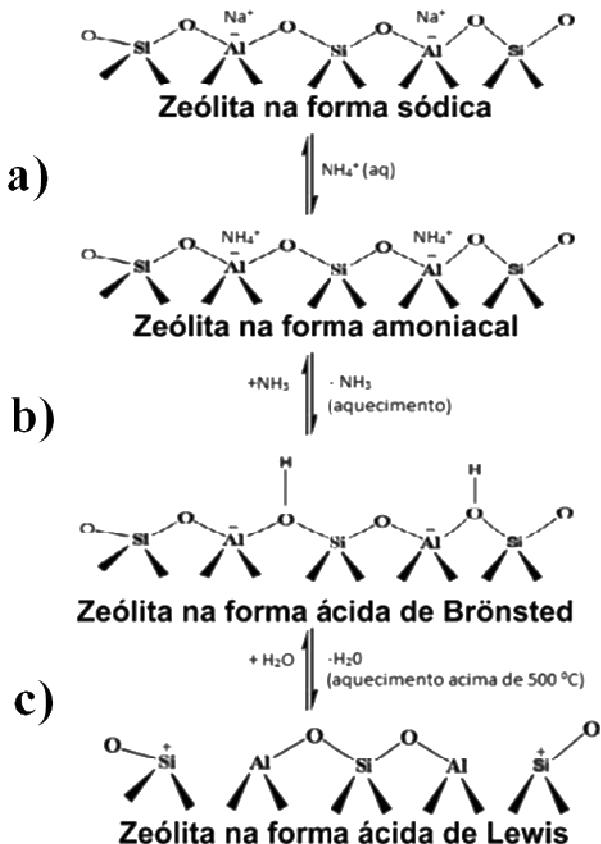


**Fonte:** Martins; Cardoso, (2006); Plotegher; Ribeiro, (2009).

Os sítios ácidos de Brønsted aparecem quando se utiliza prótons ( $H^+$ ) como cátion de compensação. Logo, o aumento do teor de alumínio na zeólita implica no aumento da quantidade de cátions de compensação na estrutura, que podem ser substituídos por prótons ( $H^+$ ), aumentando assim o número dos sítios de Brønsted na estrutura. Por outro lado, a acidez de Lewis é comumente associada a sistemas não próticos e em zeólitas surgem por consequência da saída dos grupos hidroxila na forma de água (desidratação da zeólita). Outros parâmetros, como: ângulo de ligações, proximidade entre os centros protônicos, velocidade de troca iônica e a interação com os sítios ácidos de Lewis ditam a força dos sítios ácidos de Brønsted. A interação entre os sítios de Brønsted e seus vizinhos, principalmente sítios de Lewis, aumentam a força dos sítios de Brønsted e podem até gerar sítios super ácidos (BUSCA, 2017; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A Figura 4 apresenta as reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em zeólitas.

**Figura 4** – Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis em zeólitas:  
a) troca do íon sódio pelo íon amônio; b) decomposição do íon amônio com liberação do amônico, restando o próton H<sup>+</sup>; c) desidratação da zeólita na forma protônica para geração de sítios de Lewis.



**Fonte:** Grecco; Rangel; Urquieta-González, (2013).

A zeólita sintetizada utilizando sódio ( $\text{Na}^+$ ) como cátion de compensação passa por troca iônica com o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (Figura 4a) - essa troca em geral é feita com a imersão da zeólita em soluções de nitrato ou cloreto de amônio. A zeólita, agora na forma amoniacial sofre decomposição, liberando amônia ( $\text{NH}_3$ ), formando a zeólita na sua forma protônica (Figura 4b) e gerando ácidos de Brønsted. Já na forma protônica, após aquecimento (desidratação), ocorre a formação de sítios ácidos de Lewis (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Diversas estratégias de síntese e pós-síntese são comuns para adequação dessas espécies ácidas, dentre elas: variações na composição (razão silício/Alumínio); impregnação de metais, calcinação; redução; entre outras. Essas características garantem às zeólitas um espaço especial na catálise moderna. Mesmo existindo diversas zeólitas naturais, a indústria tem grande interesse nas zeólitas sintéticas devido às propriedades características que podem ser obtidas ajustando as variáveis de processo durante a síntese, como: temperatura,

concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contra íons (DEL CAMPO *et al.* 2018; VALTCHEV *et al.* 2013).

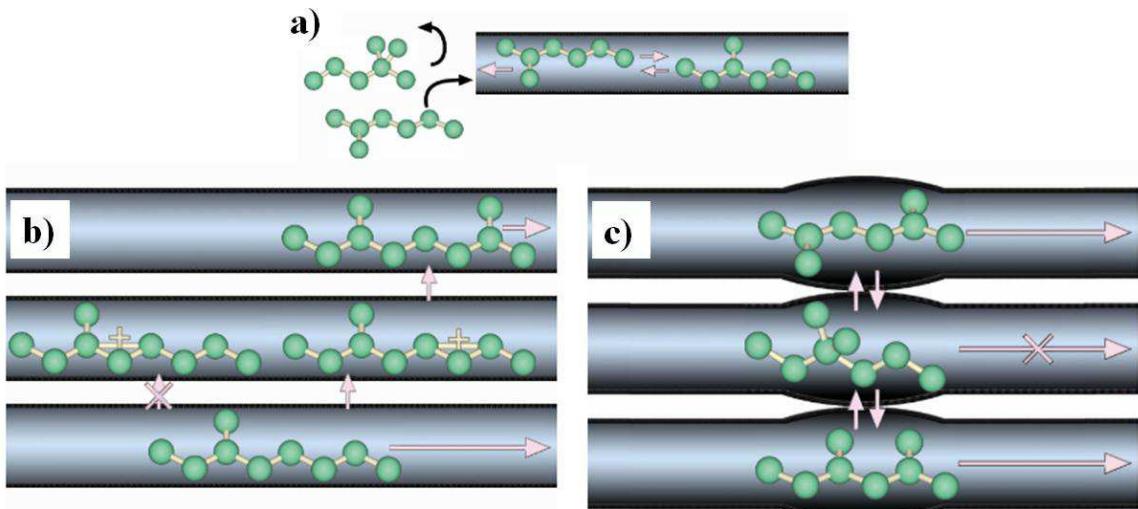
O efeito da influência da estrutura de poro das zeólitas pode ser observado em trabalhos como o de Abrevaya (2007), onde indica que zeólitas de poros médios são mais efetivas para o craqueamento da nafta. Corma; Mengual e Miguel (2013), propõem que zeólitas com poros menores que os da zeólita ZSM-5 são mais eficientes nessa conversão. Já o trabalho de Follmann e Ernst (2016), avalia a seletividade de várias estruturas de zeólitas de poros médios na conversão de eteno para propeno e butenos, com melhor resultado obtido para a zeólita ZSM-22 em sua forma protônica (HZSM-22), que possuía menor dimensão de poros dentre os materiais avaliados.

A seletividade de forma engloba todos os efeitos em que a seletividade de uma reação depende de um formato único, largura ou arquitetura dos poros do sólido. O primeiro exemplo de seletividade de forma relata a desidratação de uma mistura de n-butanol/isobutanol, a 260 °C, utilizando a zeólita A. Devido ao maior diâmetro cinético, o isobutanol não entra nos poros do catalisador, enquanto que o n-butanol se desidrata a buteno (STÖCKER, 2005).

A seletividade devido à limitação do acesso de alguns tipos de reagentes ao interior do poro, fenômeno onde o catalisador funciona como peneira molecular impedindo a entrada de moléculas volumosas nos vazios da estrutura cristalina, é chamada de seletividade de reagente. Enquanto que a limitação da difusão de produtos para o exterior da rede cristalina, produtos moleculares com menor impedimento estereoquímico saem mais facilmente das cavidades das zeólitas, é a seletividade de produto. E quando a limitação da difusão de certos estados de transição reagente/produto ou intermediários de reação, é de tal forma que apenas algumas configurações são possíveis (esticamente limitados pelo espaço disponível perto dos sítios ativos), é chamada seletividade de estado de transição (LI *et al.* 2019b; PAYRA; DUTTA, 2003; STÖCKER, 2005).

A seletividade de estado de transição depende do tamanho e forma das cavidades, canais e interseções entre canais do catalisador, como pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5** – Tipos de seletividade de forma: a) Seletividade de reagente; b) Seletividade de forma de estado de transição; c) Seletividade da forma do produto.



**Fonte:** Smit; Maesen, (2008).

Na seletividade de reagente (Figura 5a), moléculas que são muito grandes para entrar nos poros da zeólita não podem alcançar os sítios ácidos para reação, logo, não são convertidas em produtos. Na seletividade de forma de estado de transição (Figura 5b), moléculas que são muito grandes para caber dentro de um poro não se formam. Para a seletividade da forma do produto (Figura 5c), novas moléculas são formadas na fase adsorvida, mas são muito grandes para desovver como um produto (SAZAMA *et al.* 2018; SMIT; MAESEN, 2008).

Estudos utilizando diversas zeólitas, principalmente a ZSM-5 pura, ou modificada, são relatados devido à sua alta capacidade de produzir olefinas leves em temperaturas de reação mais baixas. Rahimi e Karimzadeh (2011), apresentam uma revisão sobre o craqueamento catalítico da nafta e alcanos –C4 sobre a zeólita ZSM-5. Os autores ressaltam as vantagens deste material que proporciona temperaturas de reação mais baixas, 550-650 °C, (cerca de 200 °C menor que no craqueamento a vapor), maiores rendimentos em olefinas leves, a sinergia entre os sítios de Brønsted e de Lewis e as vantagens típicas de catalisadores com altas razões Si/Al (alta estabilidade da rede cristalina e impedimento das reações bimoleculares).

Resultados obtidos por Abrevaya (2007), do craqueamento de nafta sobre zeólitas, mostraram que os maiores rendimentos de eteno e propeno foram obtidos sobre zeólitas com abertura de canais formadas por anéis de 10 membros tetraédricos  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Al}$  ou  $\text{Si}$ ). As

zeólitas com tipo de canal são denominadas de zeólitas de poros médios. Segundo o atlas de estruturas de zeólitas (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007), são exemplos de zeólitas de poros médios a ZSM-5; IM-5 - esta, apresenta melhor atividade catalítica que a ZSM-5 no FCC - (CORMA; MENGUAL; MIGUEL, 2013), ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, MCM-22, Stilbita (esta é a primeira zeólita descoberta), e ZSM-35 (material sintético similar à zeólita natural ferrierita).

Nesse cenário, em que se deseja a produção de olefinas leves, a zeólita ZSM-22 vem ganhando destaque e o número de trabalhos publicados sobre essa zeólita vem crescendo. Follmann e Ernst (2016), estudaram a influência da arquitetura dos poros de diferentes zeólitas de poros médios (ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-11, EU-1, Beta) na conversão do eteno em propeno e butenos, em que as zeólitas de poros médios, com sistema de canais unidimensionais (ZSM-22, ZSM-23) apresentaram atividade catalítica superiores à ZSM-5 (sistema de canais tridimensional), e a seletividade ao propeno e butenos decresceu na seguinte direção: ZSM-22 > ZSM-23 > EU-1 > ZSM-5 > ZSM-11.

Jamil *et al.* (2014b) também através da conversão de eteno para propeno, obtiveram alta seletividade para olefinas leves (>86%) utilizando a ZSM-22 com tamanhos de cristais entre 100-300 nm. No mesmo ano, os autores publicaram outro estudo da ZSM-22 nanométrica aplicada ao craqueamento da n-hexano, evidenciando as melhorias na atividade catalítica do material com a redução do tamanho do cristal (JAMIL *et al.* 2014a).

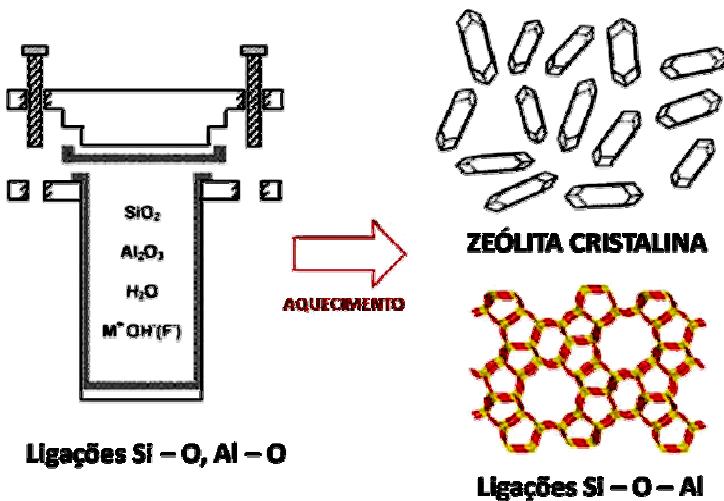
## 2.2 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Em geral, o método hidrotérmico é o mais comum para sínteses de zeólitas. A mistura é constituída por reagentes amorfos contendo silício e alumínio, em conjunto com uma fonte de cátions, normalmente em meio básico ou contendo flúor (capaz de dissolver os agentes amorfos), fazendo uso da água como solvente. A essa mistura inicial, conhecida como gel de síntese, pode-se adicionar os agentes direcionadores de estrutura (ADE), que quando presentes na mistura reacional contribuem para formação da estrutura da zeólita, estabilizando a rede cristalina e controlando a formação de uma topologia particular através de fatores geométricos. O gel de síntese formado é então aquecido, geralmente em temperaturas superiores a 100 °C (a depender da estrutura que se deseje obter) entrando no que é chamado de período de indução, onde são formados os primeiros núcleos dos cristais da zeólita. Com o

passar do tempo de síntese esses núcleos crescem transformando-se na zeólita (GRAND; AWALA; MINTOVA, 2016; YAO *et al.* 2018).

A Figura 6 exemplifica a forma mais comum de se realizar sínteses de zeólitas pelo método hidrotérmico, onde a mistura reacional é colocada em um cadiño de teflon, que possua vez é inserido em uma autoclave de aço. Depois de fechada, a autoclave segue para aquecimento, que pode ser em estufa, mufla ou qualquer dispositivo que possua controle de temperatura. A temperatura de cristalização varia de acordo com a estrutura da zeólita e a composição da mistura reacional que se deseja obter, sendo em geral entre 100 e 200 °C. O tempo de cristalização também varia de acordo com a estrutura e composição (CUNDY; COX, 2005).

**Figura 6** - Ilustração da síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico.



**Fonte:** Adaptado de Cundy; Cox, (2005).

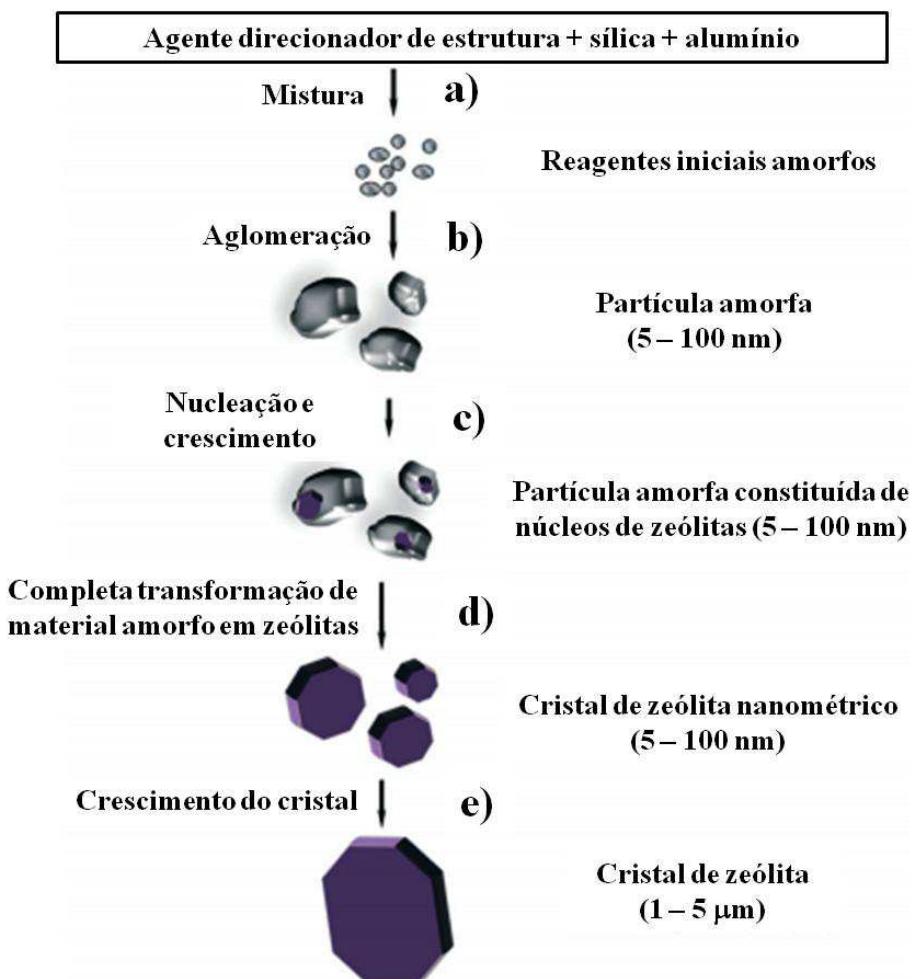
Todos os parâmetros: fontes de silício, fontes de alumínio, uso ou não de ADE, temperatura, alcalinidade, entre outros, influenciam diretamente nas características da zeólita que será cristalizada (LI *et al.* 2019a). Por exemplo, para se obter nanozeólitas deve-se atuar na etapa de nucleação do cristal, submetendo o gel de síntese a condições favoráveis a formação do núcleo, ou métodos que inibam que esses núcleos cresçam. O uso de altas concentrações de direcionadores orgânicos, tempos longos de envelhecimento e baixas temperaturas de cristalização minimizam os tamanhos finais dos cristais (JAMIL *et al.* 2014a; VALTCHEV; TOSHEVA, 2013).

Já, se o objetivo for obter zeólitas contendo poros com maiores diâmetros (na faixa de mesoporos), a adição de polímeros e surfactantes no meio reacional pode ser um método simples para alcançar essa característica (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

## 2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Ainda se discute muito a respeito do mecanismo de formação das zeólitas, mas existe o consenso entre os pesquisadores que os materiais de partida (reagentes utilizados na mistura reacional) têm um papel determinante na cinética de cristalização das zeólitas (GRAND; AWALA; MINTOVA, 2016). A Figura 7 resume o mecanismo geral de formação para zeólitas.

**Figura 7** - Mecanismo geral de formação das zeólitas: a) mistura dos reagentes; b) aglomeração de partículas amorfas; c) nucleação e crescimento das partículas amorfas; d) transformação da partícula amorfa em zeólita; e) crescimento do cristal de zeólita.



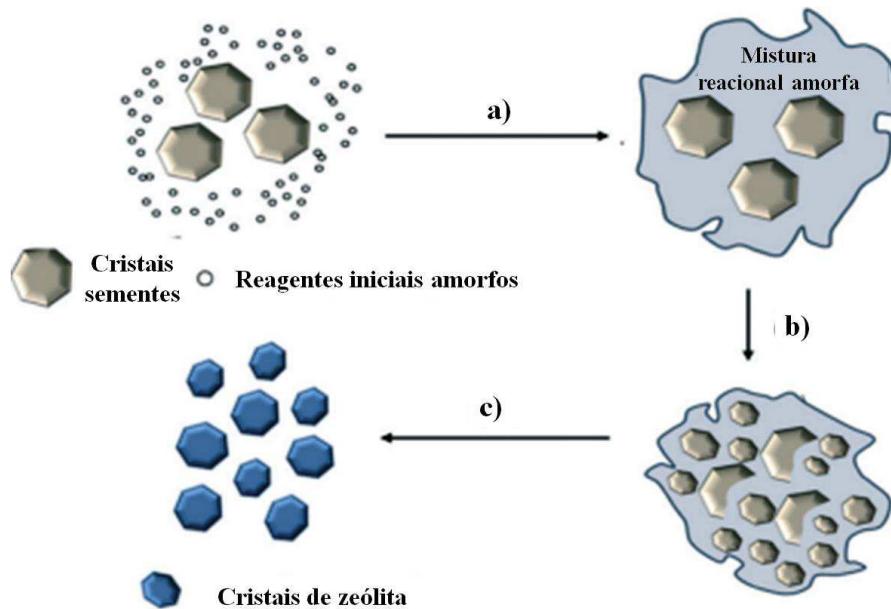
**Fonte:** Adaptado de Grand; Awala; Mintova, (2016).

Inicialmente, os reagentes são misturados formando uma solução de aluminossilicato amorfo (Figura 7a). As espécies de aluminossilicato amorfo se aglomeram em pequenas partículas (Figura 7b) até atingirem o equilíbrio químico. Com o passar do tempo, com a mistura reacional já em equilíbrio químico, inicia-se a etapa de nucleação e crescimento dos núcleos das zeólicas (núcleos ainda amorfos e com tamanhos de 5 a 100 nm), podendo ocorrer a temperatura ambiente ou auxiliada por um pequeno aumento de temperatura (Figura 7c). Com o início da cristalização (temperaturas em geral maiores que 100 °C) os núcleos formados crescem, em tempos que podem variar de minutos a dias, sendo completamente transformados em zeólica (Figura 7d). Esses cristais de zeólicas já formados, permanecendo em condições de cristalização tendem a crescer e formar cristais maiores, em torno de 1 a 5 µm (Figura 7e).

Outro mecanismo bastante útil para promover a redução do tempo de cristalização é através do uso de sementes cristais sementes ou também chamados de sementes. Cristais sementes são o próprio sólido já cristalizado que é adicionado à mistura reacional. A principal função dos cristais semente são fornecer núcleos já formados à mistura reacional, evitando assim a necessidade de geração desses núcleos pelo próprio sistema. Logo, essa etapa de formação é eliminada e os núcleos fornecidos já iniciam seu crescimento para tamanhos macroscópicos. Além da diminuição do tempo de cristalização, a adição de cristais sementes resulta no direcionamento do processo de cristalização, evita a formação de fases contaminantes e possibilita a diminuição ou completa ausência do uso de agentes direcionadores de estrutura (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

A Figura 8 apresenta o mecanismo de formação para sínteses de zeólicas que fazem uso dessa técnica.

**Figura 8** - Mecanismo de formação das zeólitas induzido por cristais sementes: a) Mistura dos cristais sementes e reagentes iniciais amorfos; b) nucleação e crescimento induzido pelos cristais sementes; c) consumo das espécies amorfas formando a zeólita cristalina.



**Fonte:** Adaptado Grand; Awala; Mintova, (2016).

Os cristais sementes, juntamente com espécies de aluminossilicatos amorfos parcialmente depositados em sua superfície, são adicionados à mistura reacional (Figura 8a). Com o aumento da temperatura, ocorre à nucleação e crescimento dos cristais induzido pela presença dos cristais sementes (Figura 8b), e com o passar do tempo, toda a mistura reacional é consumida formando a zeólita cristalina (Figura 8c).

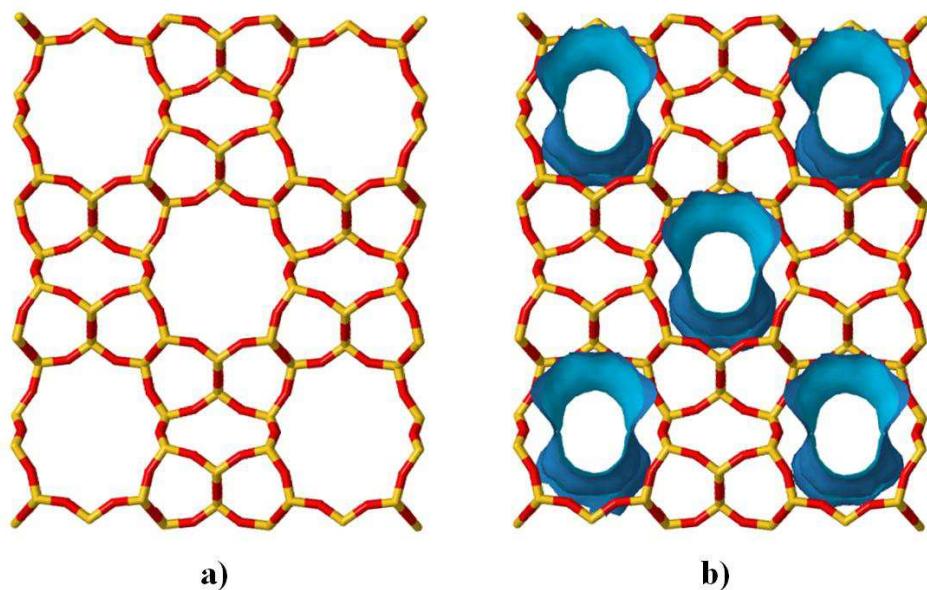
## 2.4 A ZEÓLITA ZSM-22

A zeólita ZSM-22 ainda é pouco estudada quando comparada a outras zeólitas como ZSM-5 ou ZSM-12. Registros de sínteses da ZSM-22 datam no início da década de 1980. Pesquisadores da empresa *Mobil Oil Corporation*, após intensas pesquisas por novos materiais com alta razão Si/Al e estruturas com aberturas de canais maiores que as zeólitas com anéis de 8 membros (por exemplo: zeólita A, chabazita e erionita) induziram a formação da estrutura topológica Theta-one (TON), utilizando agentes direcionadores de estrutura (WEISZ, 1980). Dentre os materiais zeolíticos com a estrutura TON se destacam a ZSM-22 (VALYOCSEK; PA, 1984), Theta-1 (BARRI; HOWARD; TELFORD, 1982), Nu-10

(HOGAN; STEWART; WHITTAM, 1982), KZ-2 (PARKER; BIBBY, 1983) e ISI-1 (TAKATSU; KAWATA, 1983).

A Figura 9 apresenta a estrutura da ZSM-22, evidenciando seus anéis e canais.

**Figura 9** – Estrutura da ZSM-22: a) Mistura dos cristais sementes e reagentes iniciais amorfos; b) nucleação e crescimento induzido pelos cristais sementes; c) consumo das espécies amorfas formando a zeólita cristalina.



**Fonte:** IZA, 2019.

A zeólita ZSM-22, rica em silício, é constituída unicamente de canais de 5, 6 e 10 anéis (Figura 9a). Apresenta um sistema de canais unidimensionais, não comunicantes (Figura 9b), com diâmetros máximo e mínimo livres de 0,57 e 0,46 nm, respectivamente. Os canais formados pelos anéis de 10 membros são menores do que aqueles encontrados nas zeólitas ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-35 (BORADE; ADNOT; KALIAGUINE, 1991; KOKOTAILO *et al.* 1985), apresentando destaque em diversos tipos de reações como a isomerização de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e diesel (CHEN *et al.* 2018; LIU *et al.* 2015; PARMAR *et al.* 2015).

## 2.5 SÍNTESSES DA ZEÓLITA ZSM-22 MICROMÉTRICA

A maioria dos trabalhos recentes com ZSM-22 está focado em sua aplicação (FENG *et al.* 2019; NIU *et al.* 2018), em obter a ZSM-22 nanométrica (JAMIL *et al.* 2018; JAMIL; MURAZA, 2016) ou hierarquizada (SILVA *et al.* 2018).

O procedimento de síntese convencional da zeólita ZSM-22, com tamanho de cristais micrométricos, em sua grande maioria faz uso do ADE 1,6-diaminohexano (DAH), com razão Si/Al em torno de 45, tempos de cristalização a partir de 24h e temperaturas de 160 °C (JAMIL *et al.* 2018; LIU *et al.* 2016), que remetem ao procedimento encontrado na patente US 4.902.406 (VALYOCSEK; PA, 1984).

Wang *et al.* (2014) preparam a ZSM-22 convencional sem a utilização de agentes direcionadores de estrutura. Para tal, fizeram uso de cristais semente e do tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de silício, temperatura de 160 °C e tempo de cristalização de 33 h. Os autores avaliaram o efeito do percentual de sementes no gel de síntese para obtenção da estrutura da ZSM-22 pura, chamada no trabalho de ZJM-4. A estrutura resultante foi obtida com percentuais de sementes entre 5-10% e os cristais apresentaram tamanhos entre 2-4 µm.

Jamil e Muraza (2016) investigaram o efeito da velocidade de agitação, durante a cristalização da ZSM-22, no tamanho do cristal formado. As temperaturas de cristalização variaram entre 160, 180 e 200 °C, os tempos de cristalização variaram de 48, 72 e 96 h, e as velocidades de agitação foram de 0, 10, 30, 50 e 70 rpm, respectivamente. Dependendo da combinação entre esses parâmetros, foram obtidos tamanhos de cristais na faixa de 100 nm a 20 µm. O sistema estático (rotação igual 0 rpm) levou a formação de cristais maiores com fases contaminantes de cristobalita e ZSM-5, enquanto o sistema agitado a 50 rpm formou cristais com 100 nm.

Sousa *et al.* (2017) realizaram estudos visando a redução do tempo de cristalização da ZSM-22. Uma série de experimentos utilizando sementes de cristalização, para acelerar a formação da estrutura foram realizados, com metanol como solvente, em sistema estático e agitados. As temperaturas de cristalização variaram entre 160 e 170 °C. A ZSM-22 microcristalina foi obtida em tempos de cristalização inferiores a 24 horas e com tamanho de cristais de 2 µm, para o sistema estático. Reduzindo a quantidade de metanol na mistura reacional e realizando a cristalização sob agitação de 400 rpm obtiveram a ZSM-22 em apenas 3 horas e cristais com o mesmo tamanho, 2 µm.

Niu *et al.* (2017) sintetizaram a ZSM-22 utilizando sementes de cristalização a temperatura de 150 C°, por 36 h em sistema com agitação de 40 rpm. Após cristalização, por meio de troca iônica com nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), foi obtida a ZSM-22 em sua forma ácida (H-ZSM-22). Em seguida, foi realizada impregnação de platina (cerca de 0,2% em peso de platina) utilizando uma solução de ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a fim de obter um catalisador para aplicação na reação de hidroisomerização de n-dodecano. Como resultado, a conversão de n-dodecano permaneceu estável durante todo o período de reação avaliado (204 h) com seletividade para o isododecano foi de cerca de 89%.

Niu *et al.* (2018), no ano seguinte, sintetizaram a ZSM-22 com boro (B-ZSM-22) nas mesmas condições do trabalho anterior (40 rpm, temperatura de 150 C°, por 36 h) adicionando ácido bórico à mistura reacional. Após cristalização e troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a zeólita preparada foi aplicada na reação de hidroisomerização do n-dodecano. Como resultado, perceberam que a B-ZSM-22 contendo alto teor de boro, exibiu sítios ácidos mais fracos, obtendo a distribuição máxima de isododecano ramificada centralmente em mais de 47%.

Feng *et al.* (2019) preparam a ZSM-22 impregnada com paládio (Pd-ZSM-22) para avaliação na hidroisomerização do n-decano. A mistura reacional da ZSM-22 foi cristalizada sob condições dinâmicas (60 rpm), temperatura de 160 °C e tempo de 34 horas. Após a cristalização e troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a zeólita foi impregnada, via impregnação úmida, com solução de nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) para obter 0,5% em peso de paládio na ZSM-22. Como resultado da reação obteve-se conversões de 77,49% e seletividade a isodecanos de 73,79%, foram obtidos.

## 2.6 SÍNTESSES DA ZEÓLITA ZSM-22 NANOMÉTRICA

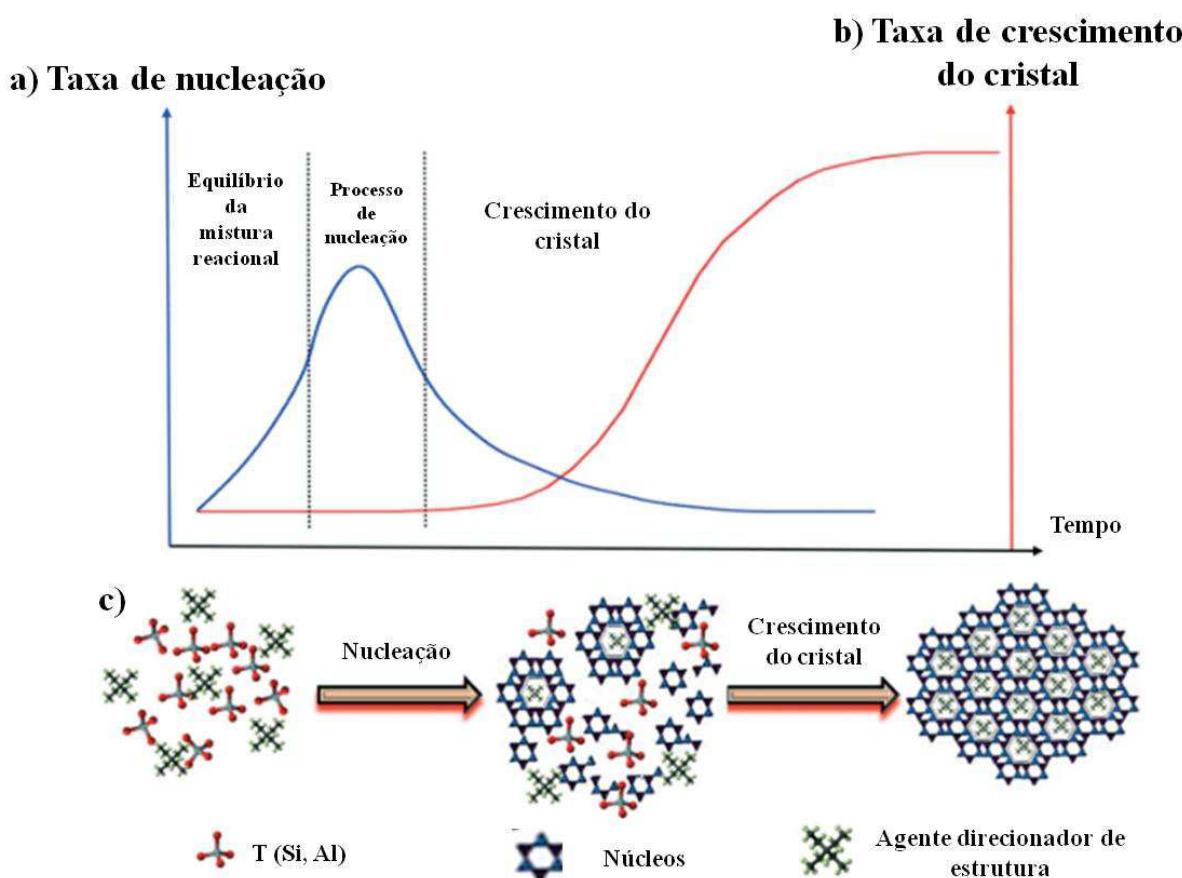
Embora as zeólitas tenham sido extensivamente estudadas durante muitos anos devido às suas propriedades intrínsecas, a capacidade para controlar o tamanho do cristal, materiais com tamanhos de partículas na faixa de nanômetros (usualmente  $\leq 100$  nm), receberam atenção especial somente no final do século XX (GRASSIAN, 2010; MARTENS *et al.* 2011). A nanociência e nanotecnologia têm um grande alicerce baseado no fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual são conhecidas, são fortemente dependentes

do tamanho das partículas do material que o constitui. Sendo assim, é possível modificar as propriedades do material sem que se altere sua composição e/ou estrutura tridimensional, apenas pelo controle do tamanho de suas partículas (ZARBIN, 2007).

Favorecer a etapa de nucleação significa dizer que os reagentes que compõe o gel de síntese (nutrientes) da zeólita estão sendo direcionados para formar uma grande quantidade de pequenos cristais, e como essa reserva de nutrientes é limitada, após a exaustão de um dos componentes da estrutura, o crescimento do cristal para (VALTCHEV; TOSHEVA, 2013).

A Figura 10 apresenta o contraste entre a formação de núcleos e o tamanho final do cristal em um sistema de formação de zeólitas.

**Figura 10** - Nucleação e crescimento dos cristais: a) Curva da taxa de nucleação; b) Curva da taxa de crescimento dos cristais; c) Rearranjo de partículas amorfas em zeólitas cristalinas.



**Fonte:** Adaptado Grand; Awala; Mintova, (2016).

Em um sistema a determinada temperatura, após o equilíbrio da mistura reacional, nos primeiros minutos/horas ocorre à formação de uma grande quantidade de núcleos (Figura 10a). Mantendo esse sistema sem perturbações externas, a taxa de nucleação cai à medida que

os cristais crescem (Figura 10b) até que não existam mais nutrientes no meio reacional. Esses nutrientes podem ser desde as unidades básicas das zeólitas (tetraedros de Si ou Al) ou agentes direcionadores de estrutura presentes na mistura reacional (Figura 10c).

Durante as sínteses nanométricas é comum a obtenção de cristais com tamanhos pequenos, mas que se apresentam como grandes aglomerados e se comportam de forma semelhante aos cristais micrométricos. Logo, para que as vantagens desses materiais sejam mais bem aproveitadas é desejável uma rota de síntese que não gere grandes aglomerados (MINTOVA; JABER; VALTCHEV, 2015).

Baixas temperaturas são importantes na obtenção de zeólitas nanométricas, mas implica em baixos rendimentos de sólidos e não evitam por si só a aglomeração dos cristais (AGUADO *et al.* 2004). Então, estratégias não convencionais foram adotadas para se obter esses materiais, como por exemplo: sínteses assistidas por microondas na presença de um co-solvente, adição de surfactantes, polímeros e/ou silanizantes ao gel de síntese das zeólitas (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016; MINTOVA; JABER; VALTCHEV, 2015).

O efeito da inclusão de aditivos orgânicos, seja ele surfactante, polímero ou silanizante, é de inibir o crescimento do cristal através da funcionalização, encapsulamento ou alteração na disponibilidade dos nutrientes disponíveis para o crescimento do cristal da zeólita. A depender da reatividade, quantidade e o momento em que é adicionado ao gel de síntese, o aditivo orgânico pode inibir inclusive a formação da estrutura da zeólita ou não ser efetivo para formação dos nanocristais (JO *et al.* 2013; TAKAHASHI; KURODA, 2011; VALTCHEV; TOSHEVA, 2013).

Hosokawa; Oki, (2003) sintetizaram a zeólita A com tamanhos de partículas entre 30-40 nm utilizando o surfactante polioxietileno lauril éter e o polímero polietilenoglicol (PEG 600) junto à mistura reacional. Aguado; Serrano; Rodríguez, (2008) utilizaram outra estratégia para dificultar o crescimento dos cristais: após a etapa de envelhecimento, os autores introduziram agentes silanizantes (isobutiltrióxilosilano e fenilamino propiltrimetoxissilano) ao gel de síntese, onde os mesmos teriam a função de formar uma barreira protetora contra o crescimento e agregação dos cristais. Como resultados obtiveram a zeólita Beta nanométrica (partículas com 500-600 nm) com porosidade hierárquica.

Chen *et al.* (2009) conseguiram controlar o tamanho dos cristais e a morfologia da silicata-1 utilizando aquecimento por microondas e etilenoglicol como co-solvente. O gel de

síntese foi envelhecido por 48 horas e em seguida foi cristalizado em duas etapas: a primeira a 80°C por 90 minutos (250W de potência) e a segundo etapa a 180°C por 60 minutos (400W de potência).

Wang *et al.* (2012) utilizando o PEG 600 associado ao brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) sintetizaram a zeólita IM-5 nanométrica, com tamanhos uniformes (cerca de 35 nm) e alta área superficial específica ( $457 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), embora ainda com cristais muito agregados.

Jo *et al.* (2013) utilizaram surfactantes catiônicos diversos para sintetizar as zeólicas faujazita, mordenita, chabazita e ZSM-5 em escala nanométrica. Segundo os autores, os surfactantes teriam um papel secundário, sendo responsáveis de forma passiva na geração dos nanocristais. Logo, o sucesso da síntese dependeria da estrutura da zeólita a ser formada.

Jamil *et al.* (2014a) preparam a ZSM-22 em escala nanométrica (90 – 300 nm), após 72 horas de envelhecimento do gel de síntese (a 50 °C) e aquecimento com microondas por 12 horas a 180°C. Junto ao meio reacional foi adicionado o surfactante não iônico polioxietileno (Brij-76) que reduziu a aglomeração dos cristais e impediu a formação de fases indesejadas. O material foi avaliado no craqueamento a vapor de n-hexano, a 650 °C por até 260 minutos, e a diminuição do tamanho dos cristais de 300 para 90 nm aumentou consideravelmente a atividade catalítica do material, com acréscimo na conversão de 28.3 para 41% e seletividade ao propeno (razão propeno/eteno – P/E) de 1,5 para 2.

Como a zeólita ZSM-22 convencional tem resistência à difusão severa, a redução do tamanho do cristal de micrômetro para a escala nanométrica oferece melhores propriedades catalíticas, devido o encurtamento do caminho difusional, redução do bloqueio de poros (por coque) e aumento da disponibilidade de sítios ácidos (KONNO *et al.* 2012)

Jamil; Muraza; Al-Amer (2016) também estudaram a síntese da zeólita ZSM-22 nanométrica utilizando diversos co-solventes (etanol, propanol, glicerol, etc.) e com aquecimento do meio reacional via microondas para obter cristais nanométricos. Como resultados obtiveram cristais mais alongados de ZSM-22, alguns na faixa nanométrica (500 nm), e o solvente acabou estimulando o crescimento de uma fase contaminante, a zeólita ZSM-5. O trabalho focou apenas nas sínteses dos materiais e não realizou nenhum teste catalítico.

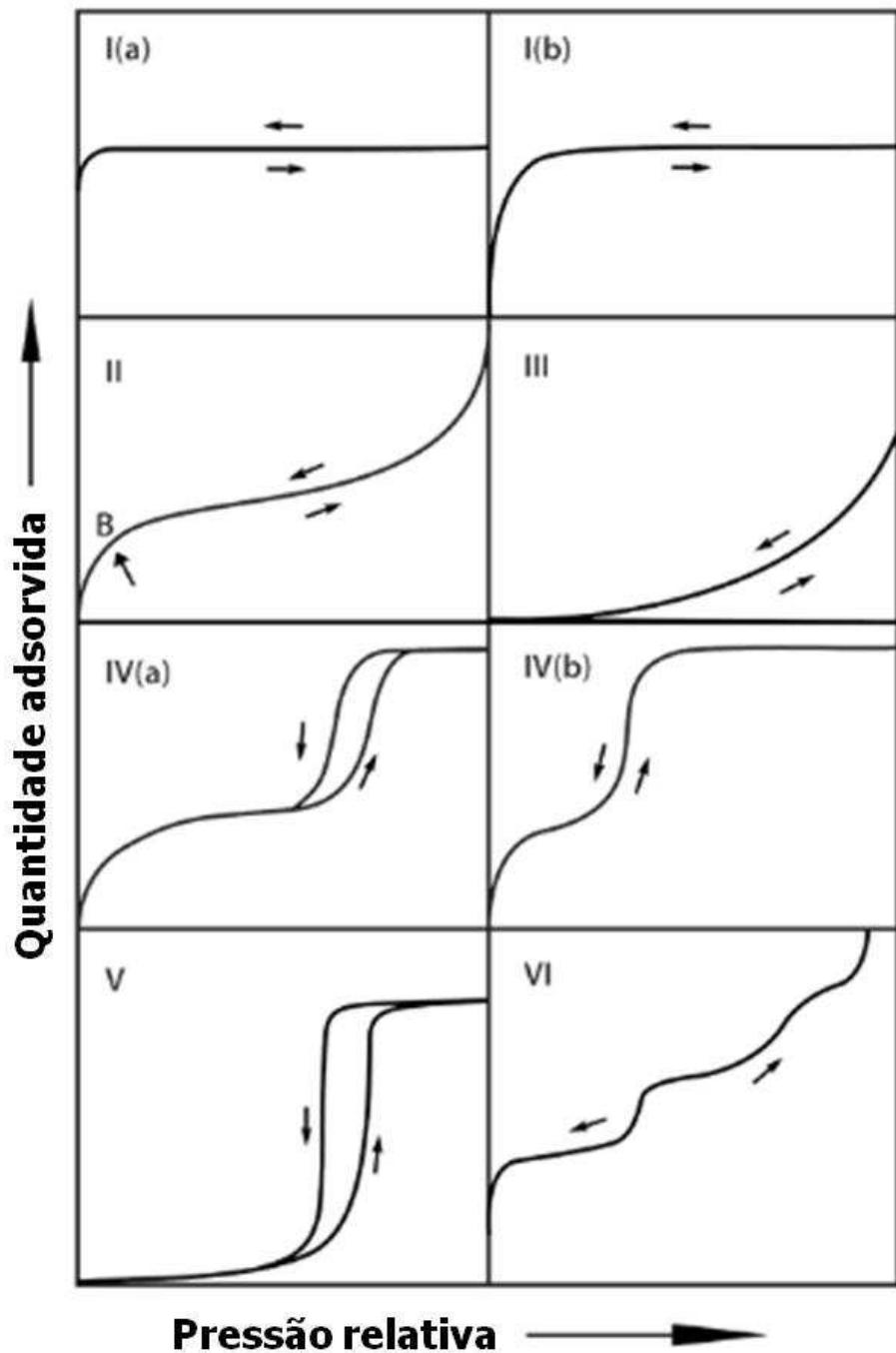
Em um trabalho mais recente, Jamil *et al.* (2018) utilizando a ZSM-22 sintetizada de acordo com o procedimento já citado anteriormente (JAMIL *et al.* 2014a), submeteram a ZSM-22 nanométrica a pós-tratamentos com ácido fluorídrico (HF). Soluções de HF com 0,7, 1,0 e 1,5% em peso foram preparadas diluindo 0,2, 0,3 e 0,4 g de HF (48% em peso) em 12,5 mL de água destilada, respectivamente. As zeólicas modificadas preservaram sua estrutura, embora parte do alumínio tenha sido lixiviado nas concentrações de soluções de HF mais baixas (0,7 e 1,0% em peso), e para a concentração mais alta, de 1,5% em peso, houve remoção das espécies de alumínio e silício. Durante o craqueamento do n-hexano, a 650 °C e tempo de 260 minutos, as amostras tratadas com 0,7 e 1,0% em peso de HF obtiveram maiores valores de conversão durante a reação, menor teor de coque formado (3,1%) e razão P/E igual a 4,4 foram obtidas com as amostras tratadas com 0,7 e 1,0% em peso de solução de HF. Já a amostra modificada com a solução de 1,5% de HF em peso apresentou menor conversão, maior deposição de coque (3,8%) no catalisador e razão P/E igual a 3,9.

Não foram encontrados relatos da utilização de polímeros e silanizantes para gerar a zeólica ZSM-22, o que deixa um amplo espaço para investigação desse tema sobre essa estrutura.

## 2.7 SÍNTESES DA ZEÓLITA ZSM-22 MESOPOROSA

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os sólidos são classificados como microporosos quando possuem um diâmetro de poro menor que 2 nm, mesoporosos para diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporoso para diâmetros maiores que 50 nm. A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio é uma das mais utilizadas para determinação das propriedades texturais dos catalisadores, sendo as isotermas de adsorção e dessorção geradas, classificadas em seis tipos principais (THOMMES *et al.* 2015), conforme apresentado na Figura 11.

**Figura 11.** Classificação das isotermas de adsorção e dessorção.



**Fonte:** Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

As isotermas reversíveis do Tipo I(a) (Figura 11-Ia) são dadas por materiais microporosos com microporos principalmente estreitos (de largura  $<\pm 1$  nm). As isotermas do tipo I(b) (Figura 11-Ib) são encontradas com materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos maiores e possivelmente mesoporos estreitos ( $<\pm 2,5$  nm). Já as isotermas reversíveis do tipo II (Figura 11-II) são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. Uma curvatura mais gradual

(isto é, um ponto B menos distinto) é uma indicação de início da adsorção de multicamadas. No caso de uma isoterma do tipo III (Figura 11-III) as interações adsorvente-adsorvido são relativamente fracas, e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvente e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. No caso de uma isoterma do tipo IVa (Figura 11-IVa), a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que depende do sistema e temperatura de adsorção. Com adsorventes com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IVb (Figura 11-IVb). As isotermas do tipo IVb também são fornecidas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica. As isotermas do tipo V (Figura 11-V) são observadas para adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos, enquanto que as isotérmicas reversíveis e progressivas do tipo VI representam a adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES *et al.* 2015).

Os tamanhos dos microporos das zeólicas limitam suas aplicações em reações catalíticas que envolvem moléculas grandes. Já os materiais mesoporosos mostram potencial para esse tipo de aplicação, no entanto, suas características amorfas possuem acidez fraca e baixa estabilidade hidrotérmica. Para aliar a alta acidez, estabilidade hidrotérmica das zeólicas convencionais (microporosas), com o transporte eficiente de reagentes e produtos, diversas estratégias foram desenvolvidas para obtenção dos materiais hierarquizados contendo mesoporosos (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Verboekend; Pérez-Ramírez, (2011) definem materiais hierarquizados e mesoporosos como sendo iguais, visto que a principal técnica para obtenção dos materiais hierarquizados é através da geração de mesoporos na estrutura por dessilicatação (tratamento em meio alcalino), e porque o principal impacto da porosidade auxiliar na catálise decorre da porosidade nesta região de tamanho. Independente da definição correta sobre como chamar a estrutura, o que nenhum autor contesta é a importância desses materiais nas reações catalíticas.

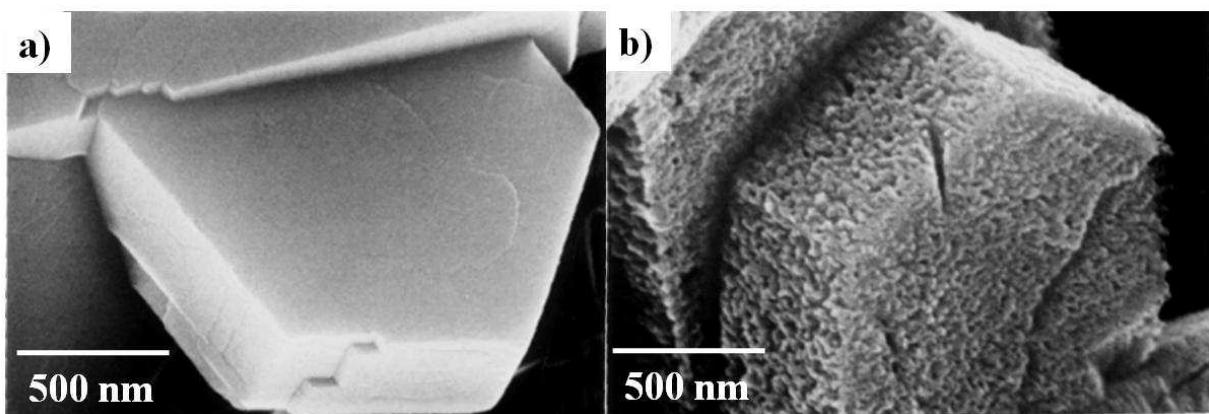
Holm *et al.* (2011) apontaram, em uma revisão sobre a catálise e o uso de zeólicas hierárquicas, a dificuldade em rastrear a origem das zeólicas hierarquizadas, uma vez que se encontram escondidas nas patentes. Também há dificuldade em encontrar caracterizações que forneçam evidências diretas da formação desses materiais. Os estudos fazendo uso de técnicas

como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), buscam métodos melhorados de visualização e relações entre a estrutura e o desempenho catalítico.

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas com a finalidade de obter essas zeólitas hierarquizadas, dentre as quais se destacam: a dessilicatação, o uso de surfactantes, silanizantes e agentes geradores de porosidade secundária.

A dessilicatação consiste em tratar os cristais das zeólitas em meios alcalinos sob condições controladas. Nessas condições a sílica é preferencialmente removida da estrutura cristalina, dando origem à mesoporosidade e consequente redução da razão Si/Al (SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013). A Figura 12 apresenta a microscopia de transmissão de uma zeólita ZSM-5 antes (Figura 12a) e depois da dessilicatação (Figura 12b) em solução  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH, a  $80^\circ\text{C}$ , por 5 horas (OGURA *et al.* 2000).

**Figura 12** - Microscopia de transmissão da ZSM-5: (a) como sintetizada; (b) após dessilicatação.

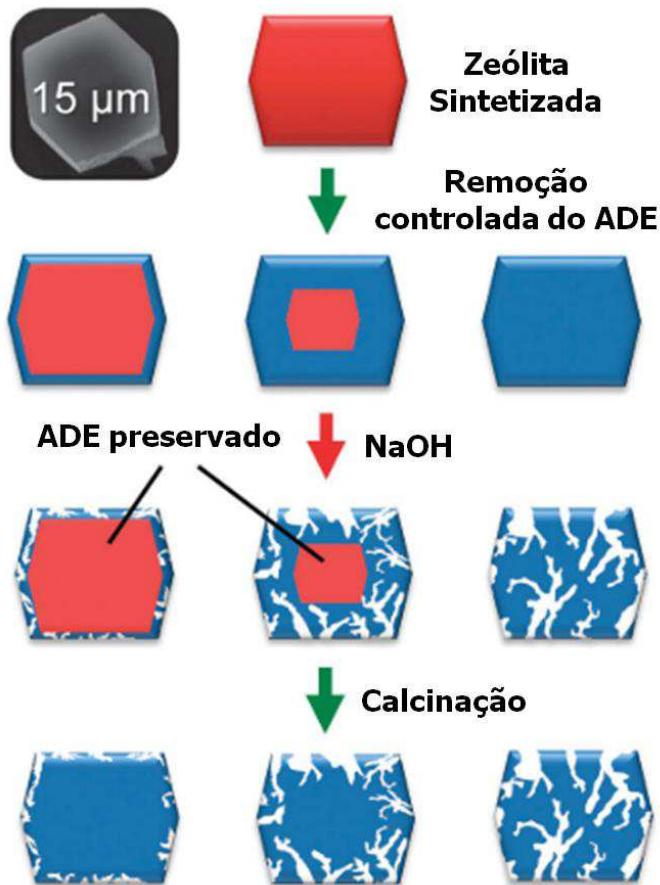


**Fonte:** Adaptado de Ogura *et al.* (2000).

Três parâmetros controlam o processo de dessilicatação que leva à mesoporosidade: 1) Alcalinidade, 2) estrutura da zeólita e 3) agente direcionador de estrutura (ADE) utilizado. A alcalinidade é a responsável por atacar a sílica, provocando a dissolução da espécie e gerando as fraturas na zeólita, a depender da concentração, tempo de exposição e temperatura utilizados. A estrutura da zeólita é importante porque algumas estruturas, como a ferrierita são mais difíceis de quebrar. Já o agente direcionador de estrutura deve ter uma afinidade correta com a superfície da zeólita e ser adequado ao direcionamento dos poros, estando preferencialmente na sua parte externa (VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011a).

A Figura 13 mostra algumas representações de como as dessilicações podem ocorrer partindo de uma zeólita após cristalização, seguida por uma remoção controlada do agente direcionador de estrutura.

**Figura 13 - Ilustração do processo de dessilicáçao na estrutura da zeólita.**



**Fonte:** Adaptado de Verboekend; Pérez-Ramírez, (2011b).

Verboekend; Pérez-Ramírez, (2011b) preparam a ZSM-22 hierárquica por dessilicáçao, utilizando solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em diversas concentrações ( $0,1 - 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), tempo ( $30 - 360 \text{ min}$ ) e temperatura ( $65-85^\circ\text{C}$ ). Após a dessilicáçao, os autores ainda submeteram as amostras de ZSM-22 a um tratamento com solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ,  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para restabelecer a microporosidade do catalisador através da remoção das espécies de alumínio que ficaram depositadas na superfície da zeólita bloqueando seus poros.

Dyballa *et al.* (2016) além da dessilicáçao utilizando solução de  $\text{NaOH}$ , preparam amostras de ZSM-22 por dessilicáçao utilizando solução de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) para posterior aplicação na conversão de metanol para olefinas (MTO). Concluíram que o melhor

desempenho no tempo de campanha do catalisador não é devido apenas à introdução dos mesoporos na estrutura, e sim devido à diminuição da densidade dos sítios ácidos de Brønsted.

O uso de surfactantes, silanizantes e agentes geradores de porosidade secundária em zeólitas, em geral estão associados à junção de metodologias de sínteses. Liu *et al.* (2016) conseguiram gerar mesoporos na ZSM-22 após submeter a zeólita a tratamento térmico na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) em soluções concentrações variadas de NaOH, a 100 °C, e por 24 horas. O efeito dessa dissolução e recristalização introduziram uma camada mesoporosa na superfície externa da ZSM-22 com poros de cerca de 3 nm.

Campo *et al.* (2018) estudaram a ZSM-22 resultante de três dessilicações em meios alcalinos diferentes: tratamento com NaOH ( $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 80 °C, 2h, 33g de zeólita por litro de solução); tratamento com NaOH e CTMABr ( $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH,  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  CTMABr, 65 ou 80 °C, 24h, 50g de zeólita por litro de solução); e NaOH e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) ( $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH,  $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  CTMABr, 65 ou 80 °C, 0,5h, 30g de zeólita por litro de solução). Os catalisadores foram testados na conversão de metanol para gasolina (MTG), onde a amostra tratada com NaOH e CTABr apresentou melhoria no tempo de campanha em 17 vezes, quando comparado a amostra sem tratamento. Logo, a dessilicação resolveu o problema difusional do catalisador microporoso, mas essa melhoria ainda é atribuída ao efeito sinérgico entre microporos, mesoporos, acidez de Brønsted, acidez de Lewis, e diminuição do tamanho do cristal.

Silva *et al.* (2018) obtiveram a ZSM-22 hierárquica adicionando sílica nanométrica, previamente silanizada com trimetoxifenilsilano, a mistura reacional, e submetendo o catalisador a posterior processo de dessilicação. A sílica nanométrica (20% do total da sílica requerida para síntese) foi adicionada a uma solução de água e trimetoxifenilsilano (2g de sílica para 50mL de água e 0,5g de trimetoxifenilsilano). A mistura foi seca a 100 °C por 12 horas. Por fim, a sílica silanizada foi posta em contato com a mistura reacional da ZSM-22 para processo de cristalização a 160 °C, por 20 horas. O material foi submetido a processo de dessilicação em varias concentrações de NaOH ( $0,2$ ;  $0,4$  e  $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a 70°C por 1 hora, sob agitação de 200 rpm. As amostras finais apresentaram o dobro de volume de poros e três vezes mais volume mesoporoso, com a maior parte da distribuição dos tamanhos de poros entre 40 e 60 nm.

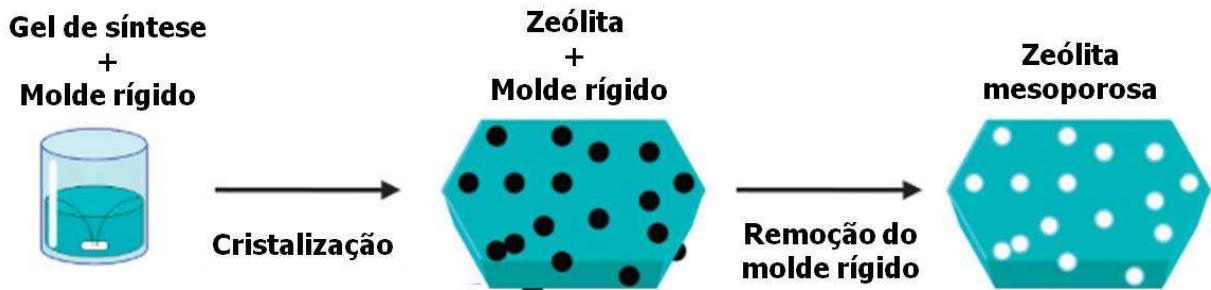
Wang; Zhang; Wang, (2019) sintetizaram a ZSM-22 mesoporosa com morfologia similar à de uma esfera oca, na presença de CTMABr. Primeiramente os autores sintetizaram a ZSM-22 de forma convencional, utilizando o ADE (100 °C, 300 rpm, 24h). A ZSM-22 cristalizada foi então submetida a tratamento com uma solução de CTMABr e fluoreto de potássio (KF), ajustando o pH até 8. Por fim, a mistura foi submetida a tratamento térmico a 110 °C por até 24 h.

O CTMABr, assim como os polímeros, quando adicionados à cristalização de zeólitas, também são chamados de agentes geradores de porosidade secundária, sendo eles um molde flexível que formam micelas no meio reacional e geram os mesoporos após sua remoção (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; GU *et al.* 2010; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013). Um exemplo é a zeólita 13X sintetizada por Koohsaryan; Anbia, (2019), junto ao gel de síntese do material foi adicionado o polímero polietilenoglicol (PEG 400) e cristais sementes da zeólita 13X (para cada 0,1g de zeólita foram utilizados 0,3g de PEG 400) em um autoclave de aço. A mistura foi então submetida a tratamento térmico em estufa a 100 °C por 6 horas. Posteriormente, o catalisador obtido foi calcinado a 550 °C por 6 horas, para remoção do polímero. Como resultado os autores produziram a zeólita mesoporosa, via método hidrotérmico, com distribuição de tamanhos de poros de 2 a 10 nm.

Zhu *et al.* (2008) sintetizaram a silicalita-1 hierárquica usando CaCO<sub>3</sub> nanométrico, como molde rígido, o qual foi inserido no gel de síntese. Após cristalização (140 °C por 7 dias) o material foi lavado com solução de HCl para remoção do CaCO<sub>3</sub> e consequente geração de mesoporos.

A Figura 14 apresenta um esquema de etapas de síntese de zeólitas mesoporosas utilizando moldes rígidos.

**Figura 14** - Esquema de etapas de síntese de zeólitas mesoporosas utilizando moldes rígidos.



**Fonte:** Adaptado Serrano; Escola; Pizarro, (2013).

Também é comum o uso de carbono como molde rígido, como geradores de mesoporosidade secundária. Inagaki *et al.* (2016) fizeram uma revisão sobre carbono mesoporoso, dando ênfase para rotas de síntese e aplicações. Zhang; Liu; Yan, (2016) sintetizaram a ZSM-5 mesoporosa partindo de amido solúvel carbonizado. A zeólita apresentou boa estabilidade térmica e hidrotérmica, com distribuição de mesoporos irregulares, visto que não houve controle dos carbonos formados a partir do amido. Após cristalização (170 °C por 5 dias) o carbono foi removido por calcinação a 800 °C.

Com exceção do trabalho de Silva *et al.* (2018) que utilizaram sílica como molde rígido, não foram encontrados artigos aplicando essa metodologia para obtenção da ZSM-22 mesoporosa. A Tabela 1 resume as principais metodologias para obtenção da ZSM-22.

**Tabela 1** – Principais metodologias para obtenção das zeólita ZSM-22.

<b>Principais metodologias para obtenção da zeólita ZSM-22</b>		
Cristais formados	Metodologia	Literaturas de Referência
Micrométrica	Hidrotérmico	Sousa <i>et al.</i> (2017)
Nanométrica	Envelhecimento da mistura reacional Utilização de inibidores de crescimento	Wang <i>et al.</i> (2014) Valyocsik; Pa, (1984) Takatsu; Kawata, (1983)
Mesoporosa	Dessilicificação Agentes geradores de mesoporosidade secundária	Jamil; Muraza, (2016) Jamil <i>et al.</i> (2014a) Verboekend <i>et al.</i> (2011)
	Sílica Carbono CTMABr	Silva <i>et al.</i> (2018) Não encontrado Não encontrado

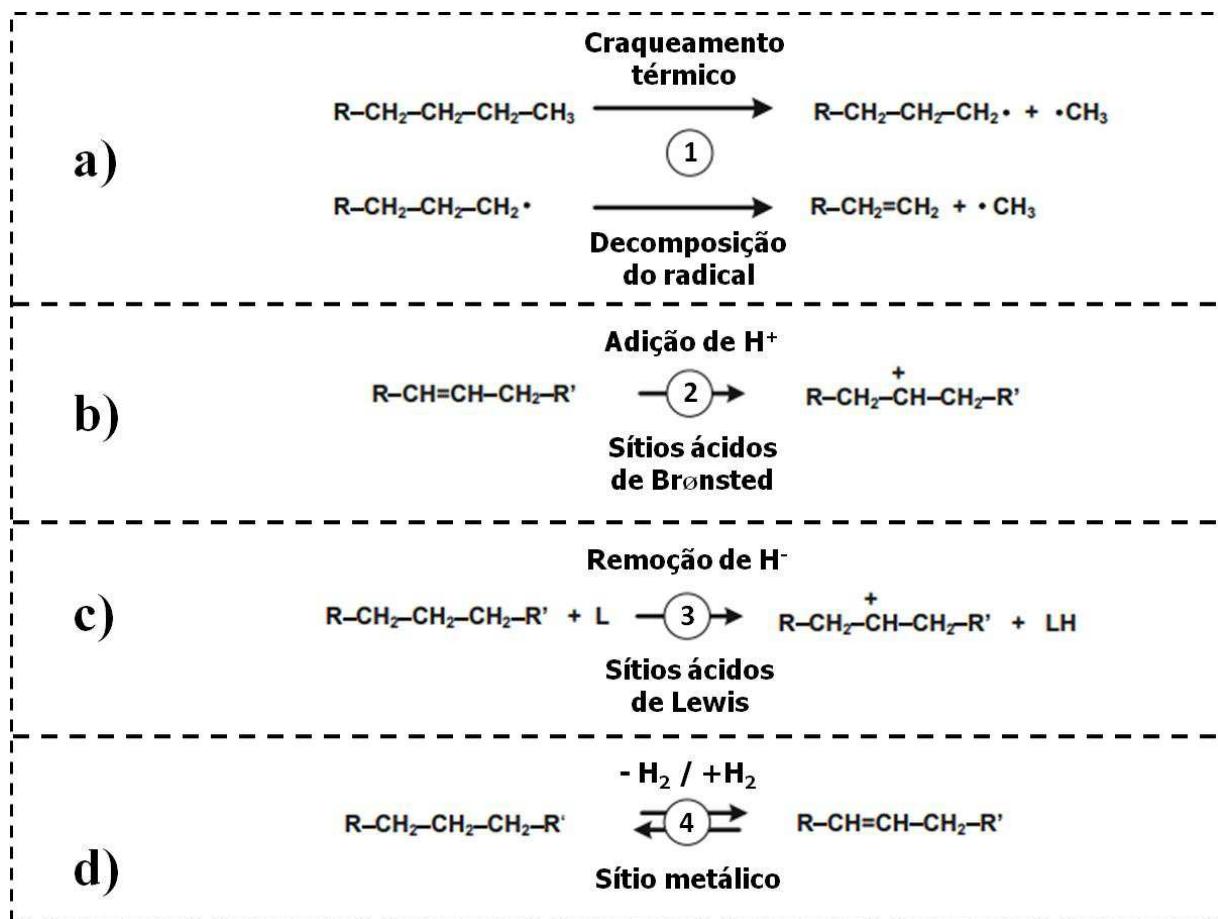
**Fonte:** O autor, 2019.

## 2.8 MECANISMO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBONETOS

A química do craqueamento do FCC é uma mistura complexa de reações que está ligada diretamente aos equipamentos do FCC, ao catalisador, e ao hidrocarboneto utilizado. O craqueamento de hidrocarbonetos envolve basicamente mecanismos compostos por três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação (BLAY *et al.* 2017; HSU; ROBINSON, 2019).

Na etapa iniciação vários mecanismos são possíveis dentre os quais quatro são os mais aceitos e estão exemplificados na Figura 15.

**Figura 15** - Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de iniciação: a) Craqueamento térmico e decomposição do radical; b) Protonação na presença de ácidos de Brønsted; c) Remoção de hidreto; d) Desidrogenação reversível na presença de sítios metálicos.



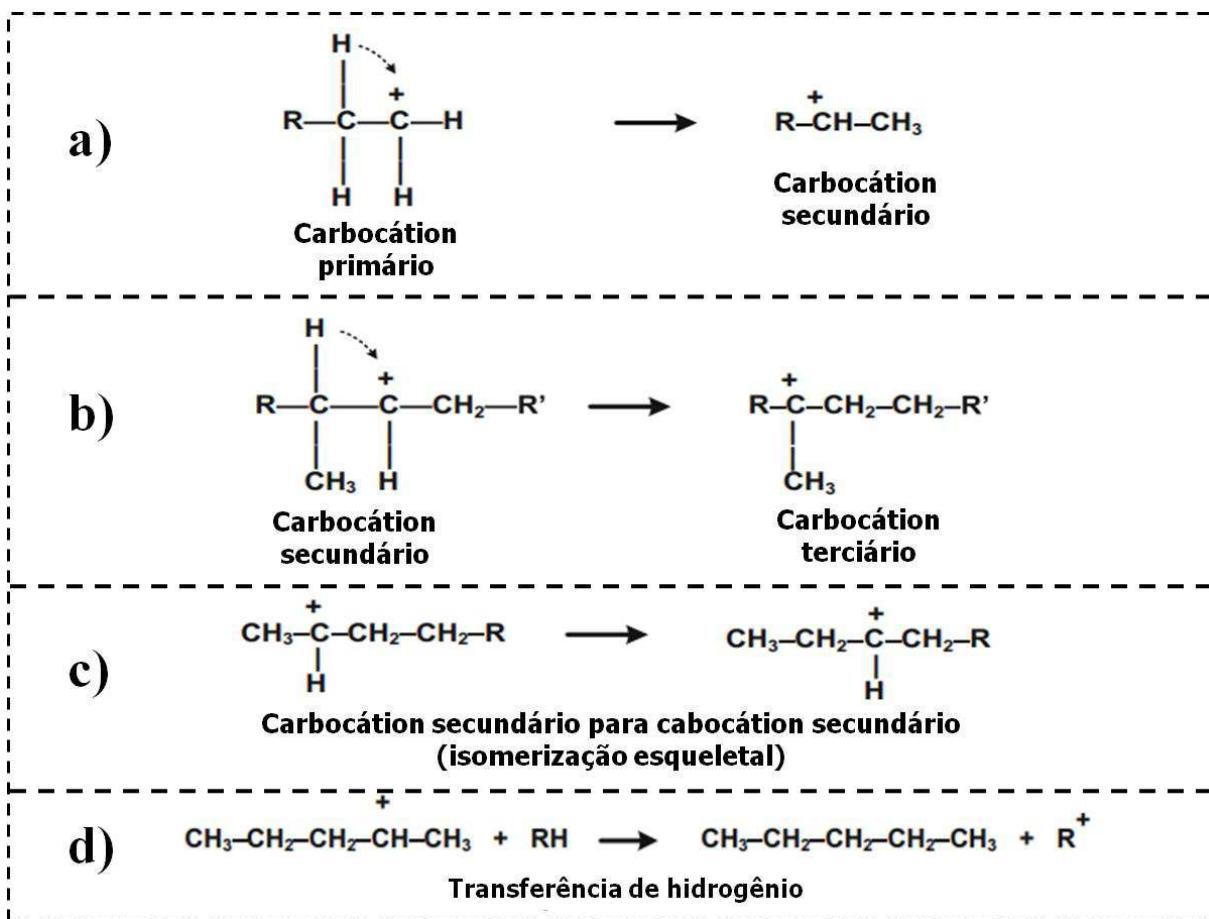
**Fonte:** Adaptado de Hsu; Robinson, (2019).

Primeiramente, pode ocorrer um leve craqueamento térmico que gera radicais livres, seguido de uma decomposição para gerar olefinas (Figura 15a). O segundo mecanismo é a adição de um próton a uma dupla ligação levando a formação de carbocátions (Figura 15b). O

terceiro mecanismo propõe que um sítio de Lewis se liga a um hidreto dando origem a carbocátons (Figura 15c). Por fim, o último mecanismo se refere à desidrogenação reversível de alcanos em catalisador contendo metais (Figura 15d).

A etapa de propagação é caracterizada pela transferência de hidrogênio, que pode ser observada no rearranjo dos carbocátons ou pela transferência de um hidreto proveniente de outra molécula de hidrocarboneto para um dos carbocátons (BLAY *et al.* 2017; HSU; ROBINSON, 2019), conforme representado na Figura 16.

**Figura 16** - Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de propagação - transferência de hidrogênio:  
a) Carbocáton primário para carbocáton secundário; b) Carbocáton secundário para carbocáton terciário; c) Carbocáton secundário para outro carbocáton secundário; d) Transferência de hidreto entre carbocáton e outra molécula de hidrocarboneto.



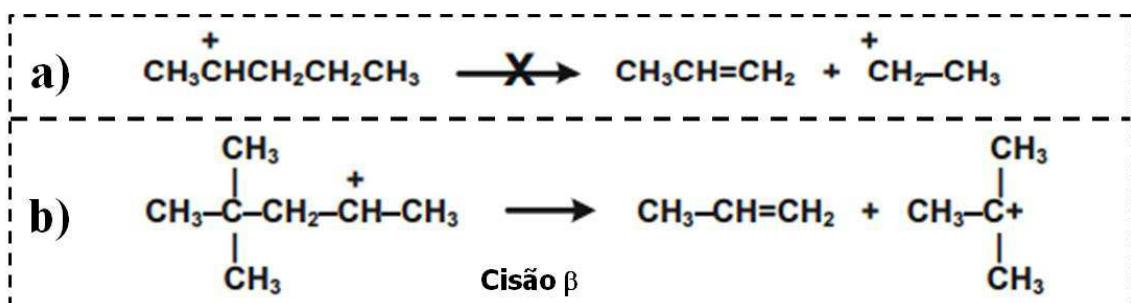
**Fonte:** Adaptado de Hsu; Robinson, (2019).

Os carbocátons podem se rearranjar de diversas formas via transferência de hidrogênio. Carbocátons primários podem formar carbocátons secundários (Figura 16a). Carbocátons secundários podem formar carbocátons terciários, que são mais estáveis (Figura

16b). Carbocátons secundários podem formar outro carbocátons secundário, via isomerização esqueletal (Figura 16c). Carbocátons podem receber o hidreto proveniente de outra molécula de hidrocarboneto, via reação bimolecular, formando um novo hidrocarboneto (Figura 16d).

Ainda na etapa de propagação ocorre o craqueamento dos carbocátons através de uma cisão beta ( $\beta$ ), que envolve a quebra de ligações carbono-carbono (C-C) na posição beta para o átomo que carrega a carga positiva. As cisões  $\beta$  é a principal reação do FCC, sendo ela endotérmica, e favorecida por altas temperaturas. Essas reações dão origem a um carbocáton e uma olefina (BLAY *et al.* 2017; HSU; ROBINSON, 2019). A Figura 17 apresenta reações de cisão  $\beta$  características de carbocátons intermediários, onde na Figura 17a) ocorre a formação de uma olefina e um carbocáton menos estável e na Figura 17b) há formação da olefina e um carbocáton mais estável.

**Figura 17** - Mecanismos de craqueamento catalítico: etapa de propagação – cisão  $\beta$ : a) Formação de olefina e carbocáton menos estável; b) Formação de olefina e carbocáton mais estável.



**Fonte:** Adaptado de Hsu; Robinson, (2019).

A etapa de terminação pode ocorrer devido a transferência de prótons para a superfície do catalisador, e consequente dessorção de uma olefina, enquanto ocorre a regeneração de sítios ácidos de Brønsted, ou através da transferência de um próton para um carbocáton, a partir de uma molécula de coque, que gera uma parafina enquanto ocorre a regeneração dos sítios ácidos de Lewis (HSU; ROBINSON, 2019).

## 2.9 CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO

O craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular para formar menores frações com alto valor agregado é um dos maiores processos químicos nas refinarias de petróleo. O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre catalisadores sólidos ácidos

envolve uma grande quantidade de parâmetros e variáveis de processos, que vão desde as propriedades físico-químicas dos catalisadores e das moléculas de hidrocarbonetos processadas, até as condições reacionais utilizadas. As dificuldades surgem quando se pretende ajustar e/ou otimizar os processos de craqueamento catalítico, para obtenção de produtos específicos devido principalmente a: (i) desativação dos catalisadores com o tempo de residência, via formação de coque, e (ii) a presença de um grande número de etapas reacionais e produtos, sendo que essas etapas reacionais dão lugar a formação de múltiplos ciclos catalíticos interligados (CORMA *et al.* 2005, 2017; RAHIMI; KARIMZADEH, 2011).

Torna-se necessário o estudo da natureza superficial dos catalisadores (volume e distribuição de poros, composição química, fases cristalinas, sítios ácidos, etc.) através de técnicas de caracterização físico-química de sólidos (adsorção-dessorção de nitrogênio, DRX, TPD-NH<sub>3</sub>, etc.) e do estudo das taxas, seletividades e energias de ativação das etapas de reação de hidrocarbonetos, preferencialmente das etapas elementares através de moléculas modelo (KOMVOKIS *et al.* 2016). No estudo sistematizado do craqueamento catalítico sobre zeólitas em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como o n-heptano, têm sido utilizados como representativos da nafta (carga inicial do processo de craqueamento catalítico fluidizado – FCC), possibilitando a determinação de parâmetros cinéticos, desenvolvimento de mecanismos reacionais, projetos de catalisadores e validação, ajuste e/ou otimização de unidades de craqueamento (AFROUKHTEH-LANGAROUDI; TARIGHI; KHONAKDARA, 2018; BLAY *et al.* 2017; XU *et al.* 2018).

Especificamente para o craqueamento catalítico da molécula modelo n-heptano, não foram encontrados artigos que estudaram o desempenho da ZSM-22 como catalisador.

Zhang *et al.* (2017) investigaram o efeito da estrutura de poros da ZSM-5 mesoporosa no craqueamento do n-heptano, a 650 °C, para obtenção de eteno e propeno. Ao fim da reação constataram que o aumento do volume de mesoporos pode melhorar o processo de transferência de massa e reduzir a resistência de difusão do catalisador. Logo, a seletividade de eteno e propeno foi bastante aprimorada, devido uma desativação 8% menor que a ocorrida no catalisador micrométrico.

Xu *et al.* (2018) também partindo de uma ZSM-5 mesoporosa com agregados nanocristalinos observaram que os efeitos difusionais no craqueamento do n-heptano, a 650 °C, reduzem com a diminuição do tamanho dos cristais e com a maior abertura de poros,

implicando em uma difusão mais rápida pelos poros do catalisador, melhorando assim a seletividade para olefinas em torno de 11% e reduzindo a formação de coque em torno de 2%.

Afroukhteh-Langaroudi; Tarighi; Khonakdara, (2018) avaliaram duas zeólitas ZSM-5 com diferentes razões silício/alumínio (50 e 500) em três temperaturas de reações distintas (500, 550 e 600 °C, respectivamente). Ao final do trabalho, concluíram que a ZSM-5, com razão silício/alumínio = 50 e temperatura de reação de 600 °C, apresentaram as melhores taxas de conversão do heptano (93,8%), enquanto que a ZSM-5 com razão silício/alumínio = 300 favorecia maior seletividade a olefinas leves, com proporção máxima propeno/eteno = 2,7, a temperatura de 500°C.

## 2.10 CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COQUE – MODELO CINÉTICO NÃO ISOTÉRMICO DE VYAZOVKIN

Vyazovkin (2017) reportou vários trabalhos no que diz respeito a estimar os parâmetros cinéticos para degradação, principalmente de polímeros via análise termogravimétrica. Mas a cinética do modelo não isotérmico de Vyazovkin (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999) é adequada para simular a remoção do coque presente no catalisador uma função da temperatura sem requerer um modelo matemático explícito (SILVA *et al.* 2004).

O método integral da cinética de Vyazovkin (VYAZOVKIN; LESNIKOVICH, 1988) foi desenvolvido considerando que a energia de ativação pode ser constante para uma isoconversão. Desta forma, a energia de ativação e conversão, são determinadas em função do tempo e temperatura de reação, através de dados experimentais da degradação do coque, usando a Equação 1:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left( \frac{Rk_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right) - \frac{E_\alpha}{R} \chi \frac{1}{T_\alpha} \quad (1)$$

Sendo  $\alpha$  a conversão da reação de remoção do coque,  $T_\alpha$  é a temperatura (em Kelvin) de reação em uma determinada isoconversão;  $\beta$  a taxa de aquecimento  $\left( \frac{dT_\alpha}{dt} \right) (K/s)$ ,  $t$  o tempo (s),  $R$  a constante universal dos gases ( $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $k_0$  o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (constante da taxa de reação  $x s^{-1}$ ),  $E_\alpha$  a energia de ativação para uma

determinada isoconversão ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $g_{(\alpha)}$  uma forma integrada do modelo cinético da taxa de reação em função da conversão.

Uma vantagem desse modelo é que para cada conversão ( $\alpha$ ),  $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$  é plotado em função de  $\frac{1}{T_\alpha}$ , dando uma reta cuja inclinação corresponde a  $-\frac{E_\alpha}{R}$ . Assim, pode-se calcular a energia de ativação pelo coeficiente angular, isolando a função  $g_{(\alpha)}$  no coeficiente linear, visto que essa função, principalmente para eventos complexos, é difícil determinar.

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre zeólitas envolve uma grande quantidade de parâmetros e variáveis de processos. As dificuldades surgem quando se pretende otimizar os processos de craqueamento catalítico para obtenção de produtos específicos, principalmente devido à desativação dos catalisadores, e o grande número de etapas reacionais e produtos gerados. Logo, diante da importância da obtenção de zeólitas com características específicas, utilizando várias metodologias de síntese, materiais com propriedades diferenciadas podem ser formados e que podem apresentar bons resultados para uma determinada reação.

Por sua vez, os objetivos desse trabalho são sintetizar a zeólita ZSM-22 em diferentes condições de síntese (sendo que em sua maioria, metodologias inéditas para esse catalisador), visando à obtenção de materiais micrométricos (convencional), nanométricos, e com mesoporos, que aplicados em catálise na reação modelo de FCC de craqueamento do n-heptano apresentem maior seletividade ao propeno.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os métodos de preparação dos catalisadores e suas respectivas caracterizações.

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes na tentativa de obtenção da ZSM-22. A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados de acordo com o tipo de ZSM-22 que se pretendia obter, bem como os equipamentos utilizados nas sínteses.

**Tabela 2** – Materiais e reagentes utilizados na preparação dos catalisadores zeóliticos.

<b>ZSM-22 Micrométrica com agente direcionador de estrutura</b>		
<b>Função</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Equipamento</b>
Agente direcionador de estrutura	1,6-diaminohexano (98%, Sigma-Aldrich)	
Fonte de sílica	Sílica coloidal Ludox-AS-40 (40%, Sigma-Aldrich)	Reator Parr modelo 4520
Fonte de Alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)	
Cátion de compensação	Hidróxido de potássio (85%, Sigma-Aldrich)	
Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)	
Solvente	Água destilada	

<b>ZSM-22 Micrométrica utilizando metanol como co-solvente</b>		
<b>Função</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Equipamento</b>
Fonte de sílica e cátion de compensação	Silicato de sódio (10,07% Na <sub>2</sub> O, 32,22% SiO <sub>2</sub> , Pernambuco Química PQ-40)	
Fonte de alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)	Reator Parr modelo 4520
Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)	
Solvente	Água destilada e metanol (>99%, Synth)	

<b>ZSM-22 Micrométrica utilizando metanol e cristais sementes</b>		
<b>Função</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Equipamento</b>
Fonte de sílica e cátion de compensação	Silicato de sódio (10,07% Na <sub>2</sub> O, 32,22% SiO <sub>2</sub> , Pernambuco Química PQ-40)	
Fonte de alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)	Reator Parr modelo 4520

**Tabela 2** – Materiais e reagentes utilizados na preparação dos catalisadores zeólíticos (continua).

Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)	
Solvente	Água destilada e metanol (>99%, Synth)	
<b>ZSM-22 Micrométrica utilizando metanol e cristais sementes</b>		
Função	Reagentes	Equipamento
Fonte de sílica e cátion de compensação	Silicato de sódio (10,07% Na <sub>2</sub> O, 32,22% SiO <sub>2</sub> , Pernambuco Química PQ-40)	
Fonte de alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)	Reator Parr
Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)	modelo 4520
Solvente	Água destilada e metanol (>99%, Synth)	
Cristais sementes	Z22-ADE (sintetizada anteriormente)	
<b>ZSM-22 Nanométrica</b>		
Função	Reagentes	Equipamento
Agente direcionador de estrutura	1,6-diaminohexano (98%, Sigma-Aldrich)	
Fonte de sílica	Sílica coloidal Ludox-AS-40 (40%, Sigma-Aldrich)	
Fonte de alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)	
Cátion de compensação	Hidróxido de potássio (85%, Sigma-Aldrich)	
Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)	Reator Parr
Solvente	Água destilada	modelo 4566
Polímeros	Polietilenoglicóis: PEG 1023; PEG 600; Pluronic-(Sigma-Aldrich);	
Surfactantes	P123; Pluronic F-127	
(Sigma-Aldrich):	Polioxietilenos: Brij 93; Brij O20	
Silanizantes	Trimetoxifenilsilano; (3-aminopropil)	
(Sigma-Aldrich):	triethoxsilano; vinyltrimetoxsilano	
<b>ZSM-22 Mesoporosa</b>		
Função	Reagentes	Equipamento
Agente direcionador de estrutura	1,6-diaminohexano (98%, Sigma-Aldrich)	Reator Parr
Fonte de sílica	Sílica coloidal Ludox-AS-40 (40%, Sigma-Aldrich)	modelo 4566

**Tabela 2** – Materiais e reagentes utilizados na preparação dos catalisadores zeólíticos (continua).

Fonte de alumínio	Sulfato de alumínio hidratado (>99%, Merck)
Cátion de compensação	Hidróxido de potássio (85%, Sigma-Aldrich)
Ajuste de alcalinidade	Ácido sulfúrico (98%, J.T Baker)
Solvente	Água destilada
Gerador de mesoporosidade	Amido solúvel (>99%, Sigma-Aldrich); Carbonato de cálcio (>99%, Éxodo); CTMABr (>99% Vetec)
Gerador de mesoporosidade – Sílica silanizada	Sílica coloidal HS-40 (40%, Sigma-Aldrich) e Trimetoxifenilsilano (>99%, Sigma-Aldrich)
Dessilicização	NaOH (>99%, Sigma-Aldrich)

**Fonte:** O autor, 2019.

### 3.2 METODOLOGIAS DE SÍNTESES

Algumas metodologias aqui adotadas são baseadas em trabalhos e patentes já publicados, e estão respectivamente referenciados. Vale ressaltar que é comum, em trabalhos de síntese de zeólicas, a apresentação da composição da mistura reacional na forma de óxido para os reagentes inorgânicos, e que a alteração de uma das fontes reagentes pode provocar a não formação da estrutura da ZSM-22. A Tabela 3 apresenta a descrição das amostras, geradas, seus respectivos códigos base, composição da mistura reacional, tempo e temperatura de cristalização.

**Tabela 3** – Descrição das amostras, códigos, composição, tempo e temperatura de cristalização.

Nº	Descrição da síntese	Código da amostra	Composição da mistura reacional	Tempo / Temperatura de cristalização
1	Síntese da ZSM-22 micrométrica com agente direcionador de estrutura	Z22-ADE	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O	17h / 160°C

**Tabela 3** – Descrição das amostras, códigos, composição, tempo e temperatura de cristalização (continua).

Síntese da ZSM-22				
2	micrométrica utilizando metanol como co-solvente	Z22-Me	9 CH <sub>3</sub> OH : 0,3 Na <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 20 H <sub>2</sub> O	20h / 170°C
3	ZSM-22 micrométrica utilizando metanol e cristais sementes	Z22-Me-CS	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O + 10% cristais sementes (percentual em massa, em relação a SiO <sub>2</sub> )	3h / 170°C
4	ZSM-22 nanométrica (mistura reacional envelhecida)	Z22-Env20h Z22-Env45h	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O	20 ou 45h / 120°C
5	ZSM-22 nanométrica com polímeros, surfactantes e agentes silanizantes	Z22- PEG1023;  Z22- PEG600;  Z22-PLUR- P123;	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O : 2,5 x (onde x representa os polímeros)	20h/ 160°C
6	ZSM-22 nanométrica com surfactantes	Z22-PLUR- F127  Z22-Brij93;  Z22-Brij020	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O : 2,5 y (onde y representa os surfactantes)	22h/ 160°C

**Tabela 3** – Descrição das amostras, códigos, composição, tempo e temperatura de cristalização (continua).

	Z22-	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O:		
	Trimetoxi;	1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
7	ZSM-22 nanométrica com silinizantes	Z22- 3aminoPro; Z22-vinil	: 3600 H <sub>2</sub> O : 2,5 z (onde z representa os agentes silinizantes)	20h/ 160°C
8	ZSM-22 mesoporosa com amido como gerador de porosidade secundária	Z22-Amido	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O : + 1,5 Amido/ SiO <sub>2</sub> (proporção de amido 1,5 vezes a quantidade de sílica, em massa)	18h / 160°C
9	ZSM-22 mesoporosa com CaCO <sub>3</sub> como gerador de porosidade secundária	Z22-CaCO <sub>3</sub>	9 CH <sub>3</sub> OH : 0,3 Na <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 20 H <sub>2</sub> O : : + 0,16 CaCO <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> (proporção de CaCO <sub>3</sub> 0,16 vezes a quantidade de sílica, em massa)	20h / 170°C
10	ZSM-22 mesoporosa com sílica silanizada como gerador de porosidade secundária	Z22-HS40	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O : + 20% de sílica silanizada (percentual em massa, em relação a SiO <sub>2</sub> )	20h / 160°C
11	ZSM-22 mesoporosa com CTMABr como gerador de porosidade secundária	Z22- CTMABr	27 NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> : 13,5 K <sub>2</sub> O: 1,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 90 SiO <sub>2</sub> : 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3600 H <sub>2</sub> O : w CTMABr (onde w representa as razões molares SiO <sub>2</sub> /CTMABr = 50,100 ou 200)	24 e 44h / 160°C

**Tabela 3** – Descrição das amostras, códigos, composição, tempo e temperatura de cristalização (continua).

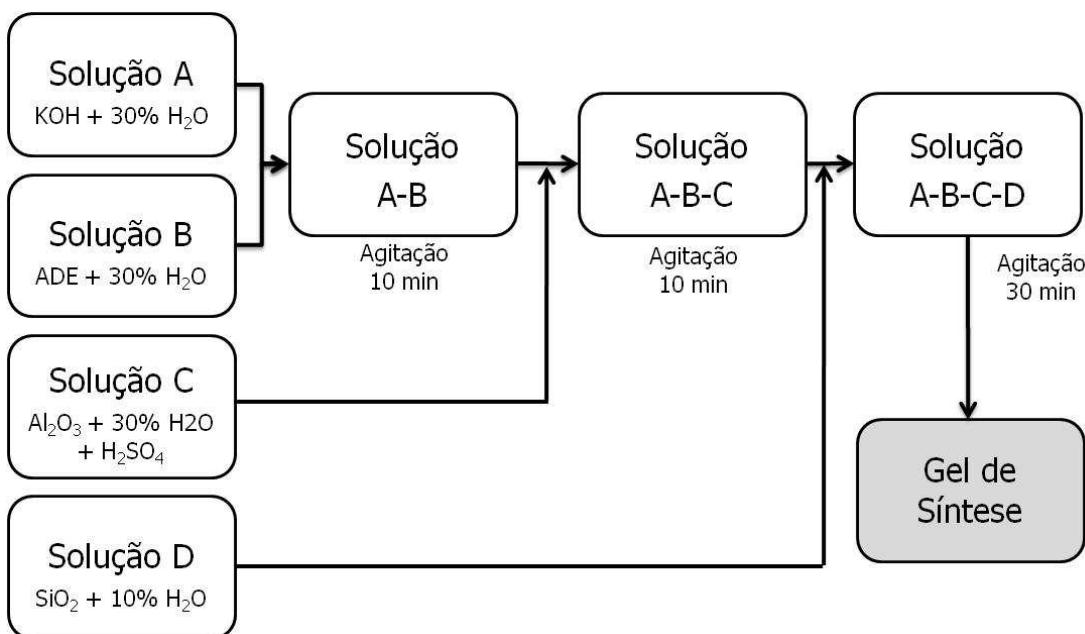
	ZSM-22 mesoporosa		Amostra Z22-ADE submetida à dessilicatação	2 ou 20h / 80 ou 100°C
12	obtida por dessilicatação	Z22-Des		

**Fonte:** O autor, 2019.

### 3.3 SÍNTESE DA ZSM-22 MICROMÉTRICA COM AGENTE DIRECIONADOR DE ESTRUTURA

A composição molar utilizada para essa síntese foi similar a encontrada na patente US 4.902.406 (VALYOCISIK; PA, 1984). Inicialmente foram pesadas as quantidades em massa de cada reagente, conforme composição (item 1 - Tabela 3), para obtenção da amostra Z22-ADE. Em um bêquer contendo 30% do valor total da massa de água querida para síntese foi solubilizado KOH (Solução A). Em outro bêquer, o agente direcionador de estrutura 1,6 - diaminohexano foi solubilizado em 30% da água requerida para síntese (Solução B). Em um terceiro bêquer, o sulfato de alumínio foi solubilizado em mais 30% da água requerida para síntese. Nesse terceiro bêquer adicionou-se a solução de ácido sulfúrico (Solução C). Por fim, em um quarto bêquer, a sílica foi dispersa nos 10% restante da água requerida para síntese (Solução D). De posse dessas 4 soluções, adicionou-se a solução B ao bêquer da solução A, sob agitação mecânica, permanecendo por 10 minutos, antes da adição da nova solução. Em seguida, adicionou-se a solução C ao bêquer da mistura das soluções A e B, sob agitação, por 10 minutos. Por fim adicionou-se a solução D ao bêquer que continha a mistura das soluções A, B e C, mantendo sob agitação por 30 minutos para homogeneização. A Figura 18 ilustra o fluxograma para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-ADE.

**Figura 18** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-ADE.



**Fonte:** O autor, 2019.

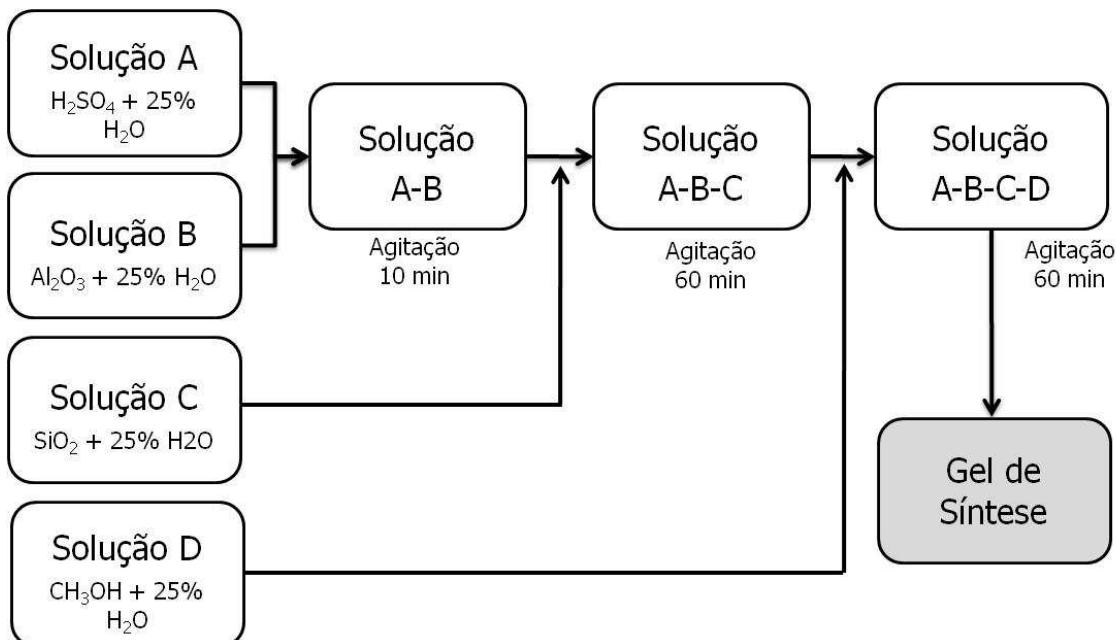
Passados os 30 minutos, o gel de síntese foi transferido para um vaso de teflon (volume de 700 mL). Este recipiente é colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 1L) de um reator Parr, modelo 4520. A cristalização foi feita sob agitação de 400 rpm a temperatura de 160 °C por 17 horas.

### 3.4 SÍNTESE DA ZSM-22 MICROMÉTRICA UTILIZANDO METANOL COMO CO-SOLVENTE

A composição molar utilizada para essa síntese foi similar a encontrada na patente EP 0.087.017 (TAKATSU; KAWATA, 1983). Foram pesadas, inicialmente, as quantidades em massa de cada reagente, conforme composição (item 2 - Tabela 3). Em um bêquer contendo 25% do valor total da água requerida para síntese, o ácido sulfúrico foi diluído, cuidadosamente (Solução A). Em outro bêquer o sulfato de alumínio foi solubilizado em 25% da água requerida para síntese (Solução B). No terceiro bêquer o silicato de sódio foi diluído em 25% da água requerida para síntese (Solução C). Por fim, nos últimos 25% de água restantes o metanol foi diluído (Solução D). De posse dessas 4 soluções, adicionou-se a solução B ao bêquer da solução A, sob agitação mecânica, por 10 minutos para homogeneização. Em seguida, adicionou-se a solução C ao bêquer da mistura das soluções A e B, sob agitação, por 60 minutos. Para finalizar, a solução D foi misturada ao bêquer que

continha a mistura das soluções A, B e C, mantendo sob agitação por 60 minutos para homogeneização. A Figura 19 ilustra o fluxograma para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me.

**Figura 19** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me.



**Fonte:** O autor, 2019.

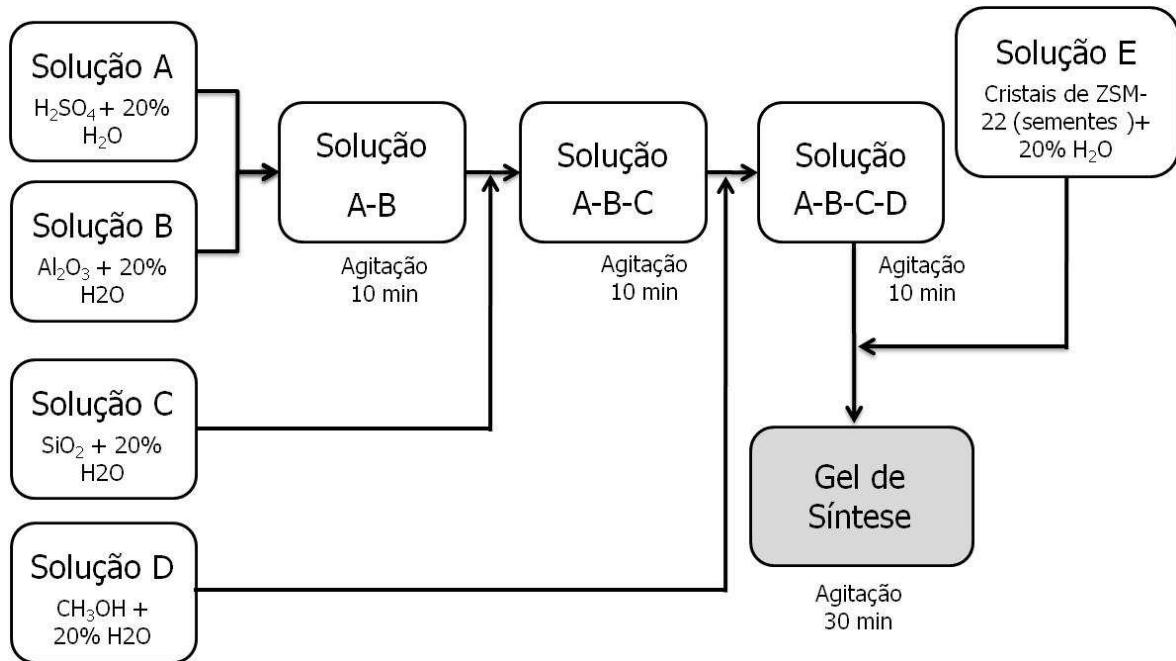
Passados os últimos 60 minutos, o gel de síntese foi transferido para um vaso de teflon (volume de 700 mL). Este recipiente foi colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 1L) de um reator Parr, modelo 4520. A cristalização foi feita sob agitação de 400 rpm a temperatura de 170 °C por 20 horas.

### 3.5 SÍNTESE DA ZSM-22 MICROMÉTRICA UTILIZANDO METANOL E CRISTAIS SEMENTES

A composição molar utilizada para essa síntese foi similar a uma das amostras sintetizadas por Sousa *et al.* (2017). Depois de pesadas às quantidades em massa de cada reagente, conforme composição (item 3 - Tabela 3). Em um bêquer o ácido sulfúrico foi diluído em 20% do valor total da água requerida para síntese (Solução A). Em um segundo bêquer o sulfato de alumínio foi solubilizado em 20% da água requerida para síntese (Solução B). No terceiro bêquer o silicato de sódio foi diluído em 20% da água requerida para síntese

(Solução C). No quarto béquer o metanol foi diluído em mais 20% da água requerida para síntese (Solução D). Finalmente, no quinto béquer, os cristais sementes de ZSM-22 (amostra previamente sintetizada Z22-ADE) foram dispersos nos 20% de água requerida para síntese restante. De posse das 5 soluções, adicionou-se a solução B ao béquer da solução A, sob agitação mecânica, permanecendo por 10 minutos, antes da adição da nova solução. Em seguida, adicionou-se a solução C ao béquer da mistura das soluções A e B, sob agitação, por 10 minutos. A solução D foi adicionada ao béquer que continha a mistura das soluções A, B e C, mantendo sob agitação por 10 minutos para homogeneização. Por fim, a solução E, contendo os cristais sementes, foi adicionada ao béquer que continha a mistura das soluções A, B, C e D, sendo mantido sob agitação mecânica por 30 minutos para homogeneização. A Figura 20 ilustra o fluxograma para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me-CS.

**Figura 20** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Me-CS.



**Fonte:** O autor, 2019.

Passados os últimos 30 minutos de homogeneização entre o gel de síntese e os cristais sementes, o conteúdo do béquer foi transferido para um vaso de teflon (volume de 700 mL). Este recipiente é colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 1L) de um reator Parr, modelo 4520. A cristalização foi feita sob agitação de 400 rpm a temperatura de 170 °C por 3 horas.

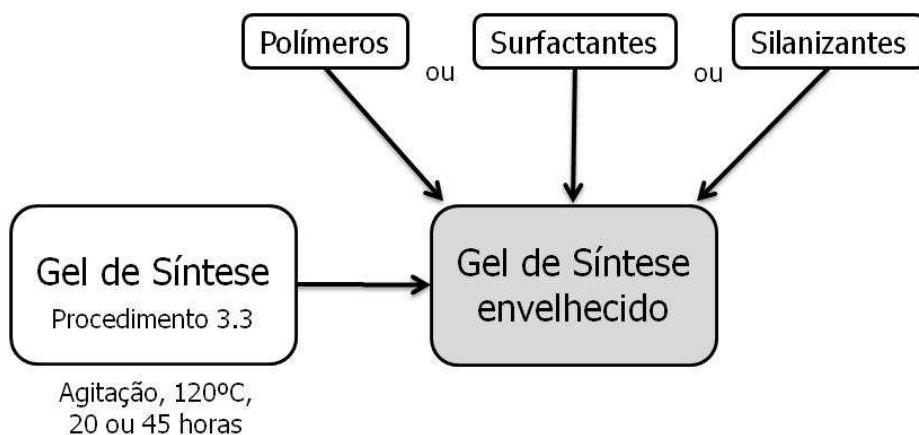
### 3.6 SÍNTESE DA ZSM-22 NANOMÉTRICA

As sínteses das amostras da ZSM-22 nanométrica foram realizadas através de um procedimento em duas etapas, sendo a primeira etapa de envelhecimento, e a segunda etapa de cristalização.

A composição molar utilizada para produzir o gel de síntese nessa primeira etapa de envelhecimento foi à mesma utilizada para a amostra Z22-ADE, seguindo a mesma metodologia de preparo apresentada na Figura 18. Com o gel de síntese pronto, o mesmo foi separado em duas porções, sendo uma parte envelhecida por 20 horas (Z22-Env20h) e a outra parte envelhecida por 45 horas (Z22-Env45h), ambas a 120° C, sob agitação, em reator Parr modelo 4566. A cada um desses géis envelhecidos foram adicionados os seguintes compostos: polímeros, surfactantes ou agentes silanizantes. Os polímeros testados foram os polietilenoglicóis: PEG 1023 (Z22-PEG1023); PEG 600 (Z22-PEG600); Pluronic P123 (Z22-PLUR-P123); Pluronic F-127 (Z22-PLUR-F127). Os surfactantes testados foram os polioxietilenos: Brij 93 (Z22-Brij93) e Brij O20 (Z22-Brij020). Os agentes silanizantes testados foram: Trimetoxifenilsilano (Z22-Trimetoxi); (3-aminopropil) trietoxisilano (Z22-3AminoPro) e o viniltrimetoxisilano (Z22-VinilTrimetoxi).

A Figura 21 ilustra o fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional com polímeros, surfactantes e silanizantes.

**Figura 21** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional com polímeros, surfactantes e silanizantes.



**Fonte:** O autor, 2019.

A segunda etapa do processo, cristalização foi realizada com os géis de síntese, já com seus respectivos aditivos. Cada gel de síntese foi transferido para um vaso de teflon (volume

de 100 mL). Este recipiente foi colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 300 mL) de um reator Parr, modelo 4566. A cristalização foi feita sob agitação de 400 rpm a temperatura de 160 °C por 20 horas.

### 3.7 SÍNTESE DA ZSM-22 MESOPOROSA

Nesta seção estão descritos os métodos de preparação dos catalisadores mesoporosos.

#### **3.7.1 Síntese da ZSM-22 mesoporosa com amido como gerador de porosidade secundária**

Nessa síntese, foi utilizado amido solúvel como fonte de carbono para gerar porosidade secundária na zeólita, seguindo um procedimento similar ao utilizado para uma zeólita ZSM-5 (ZHANG; LIU; YAN, 2016). A composição molar utilizada para essa síntese foi similar à da amostra Z22-ADE acrescida de um percentual em massa de amido (Z22-Amido), conforme item 8 - Tabela 3.

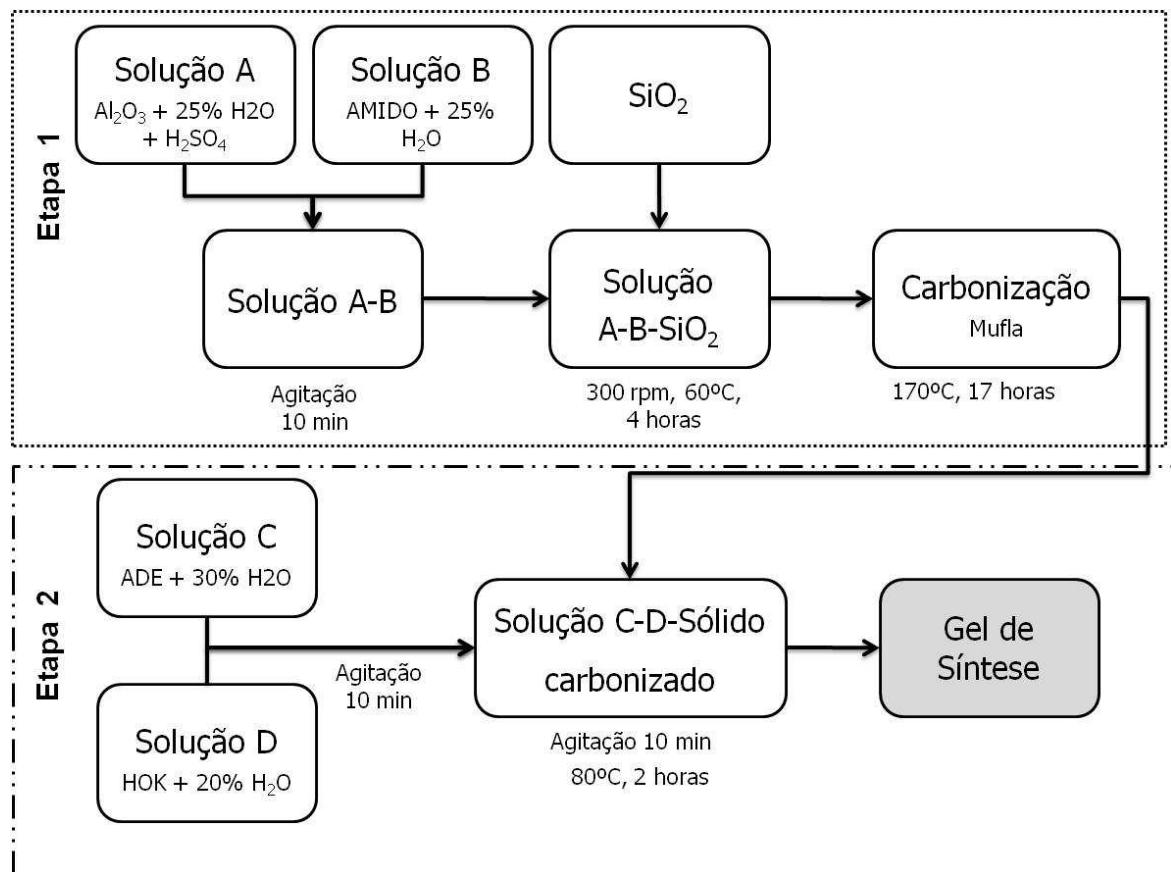
O procedimento de preparação do gel de síntese foi realizado em duas etapas, na primeira etapa gerou-se um gel amorfo contendo silício, alumínio e amido, que em seguida foi carbonizado. A segunda etapa refere-se à adição do agente direcionador de estrutura, cátion de compensação e processo de cristalização.

Na primeira etapa, em um bêquer, dissolveu-se a fonte de alumínio em 25% da água requerida na síntese, sendo adicionado em seguida, gota a gota, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (Solução A). Em um segundo bêquer, o amido foi disperso em 25% da água requerida para síntese (proporção de amido 1,5 vezes a quantidade de sílica) (Solução B). A solução A foi então misturada com a solução B e misturada agitada por 10 min para homogeneização. Em seguida, adicionou-se a sílica à mistura anterior. Esse gel amorfo produzido foi transferido para um vaso de teflon (volume de 100 mL) que foi colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 300 mL) de um reator Parr, modelo 45666, sendo aquecido a 60 °C por 4 horas com agitação de 300 rpm. Após esse tratamento térmico de 4 horas, o material resultante foi carbonizado em forno mufla a 170 °C por 17 horas. O sólido resultante da carbonização foi macerado para homogeneização de granulometria.

Na segunda etapa do processo de síntese, em um bêquer, dissolveu-se o 1,6-diaminohexano em 30 % da água requerida para síntese (Solução C). Em outro bêquer,

dissolveu-se o KOH em 20% da água requerida para síntese (Solução D). A solução D foi adicionada à solução C e mantida sob agitação por 10 minutos para homogeneização. Adicionou-se o sólido carbonizado à mistura anterior e essa nova mistura foi submetida a tratamento térmico, no reator Parr a 80 °C por 2 horas. A Figura 22 ilustra o fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Amido.

**Figura 22** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-Amido.  
Etapa 1 – gel amorfó carbonizado; Etapa 2 – Preparação do gel de síntese para cristalização.



**Fonte:** O autor, 2019.

Passadas às 2 horas de tratamento térmico, a temperatura do reator foi elevada para 160 °C e mantida por 18 horas para cristalização do material.

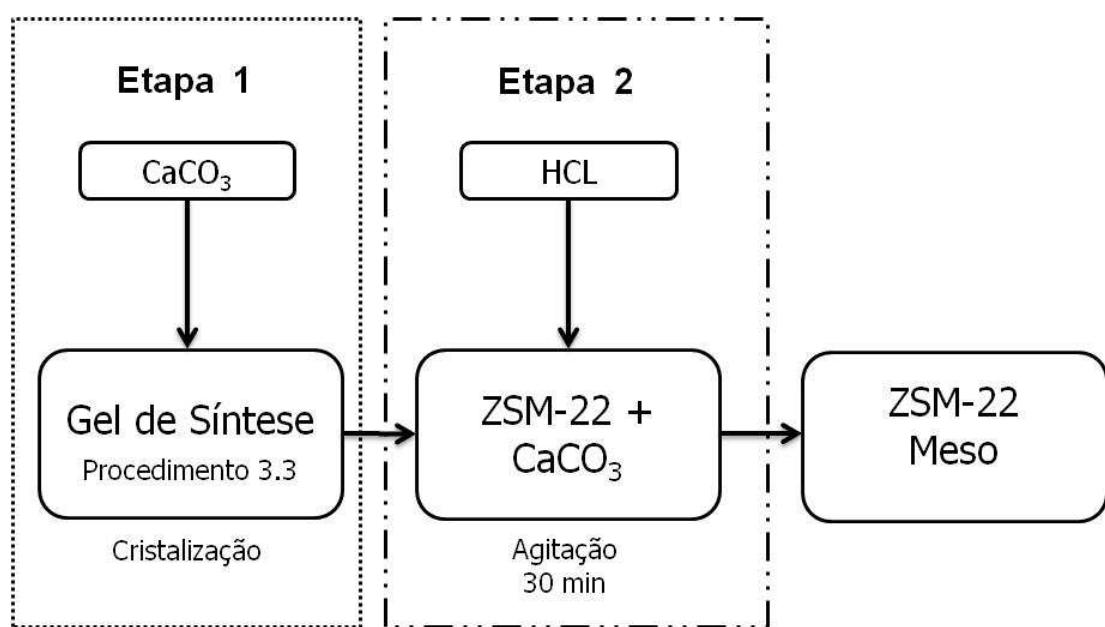
### 3.7.2 Síntese da ZSM-22 mesoporosa com CaCO<sub>3</sub> como gerador de porosidade secundária

Carbonato de cálcio foi adicionado ao gel de síntese, conforme item 9 da Tabela 3 (Z22-CaCO<sub>3</sub>), na razão molar de CaCO<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> = 0,16. O procedimento de síntese foi igual ao

descrito para a amostra Z22-Me (Figura 18), com a adição do carbonato ao fim da preparação da mistura reacional. A cristalização do material ocorreu a 170°C, por 20h.

Para a obtenção da zeólita mesoporosa, após a primeira etapa de cristalização, se fez necessária uma segunda etapa com tratamento ácido para remoção do CaCO<sub>3</sub>. Após o material cristalizado, preparou-se, em um balão volumétrico, uma solução 0,5 mol·L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl, 37% Neon). Em um bêquer, a ZSM-22 contendo CaCO<sub>3</sub> (Z22-CaCO<sub>3</sub>) foi hidratada (para cada 3 gramas catalisador contendo CaCO<sub>3</sub> foram misturadas 30 mL de água destilada). A solução contendo ácido clorídrico (100 mL) foi misturada a Z22-CaCO<sub>3</sub> hidratada e mantida por 30 minutos para remoção do CaCO<sub>3</sub>. Em seguida, o material foi lavado por filtração a vácuo e seco a 120 °C por 12 horas. A Figura 23 descreve o procedimento para gerar a ZSM-22 mesoporosa, amostra Z22-CaCO<sub>3</sub>.

**Figura 23** - Fluxograma do procedimento para obtenção da ZSM-22 mesoporosa, amostra Z22-Amido.  
Etapa 1 – Cristalização na presença do CaCO<sub>3</sub>; Etapa 2 – Remoção do CaCO<sub>3</sub> da estrutura da zeólita.



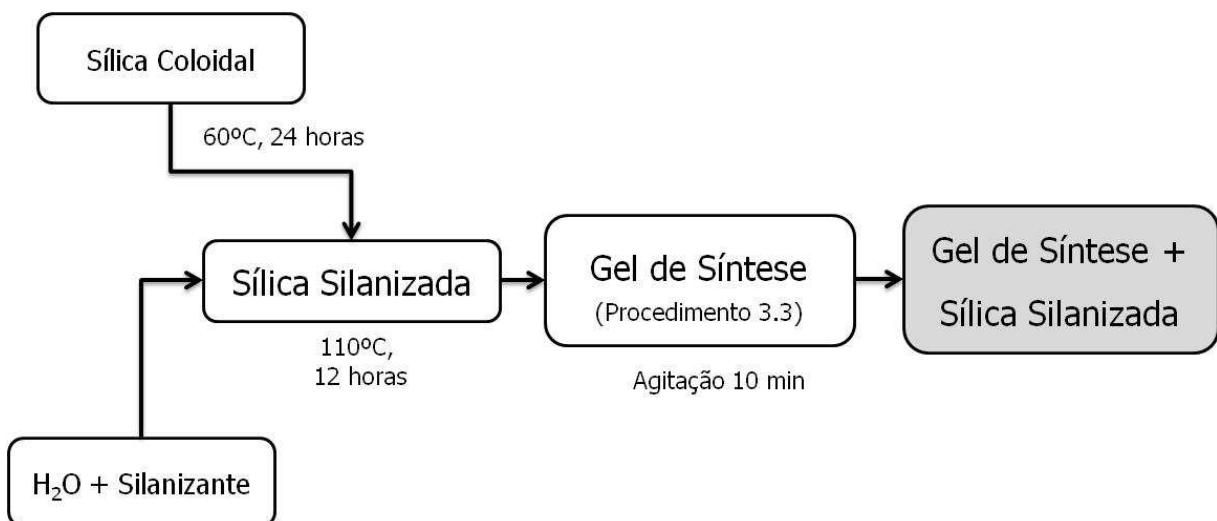
**Fonte:** O autor, 2019.

### 3.7.3 Síntese da ZSM-22 mesoporosa com sílica silanizada como gerador de porosidade secundária

Sílica com tamanho de partículas nanométricas foram utilizadas como gerador de mesoporosidade secundária. O princípio da ideia de geração de mesoporos é similar à utilização do carbonato de cálcio (item 3.7.2), mas sílica é solúvel em meio básico. Ou seja, a

remoção da sílica silanizada presente na estrutura da zeólita foi feita por dessilicacão. As partículas de sílica foram obtidas a partir da secagem da sílica coloidal HS-40 (seca em estufa a 60°C por 24 horas). Antes de misturar a sílica HS-40 seca (20% em massa do SiO<sub>2</sub> utilizado na síntese) ao gel de síntese, a sílica teve sua superfície silanizada com trimetoxifenilsilano. Uma solução de água destilada (40 mL) e trimetoxifenilsilano (2,5 gramas) foi preparada. Dois gramas (2g) de sílica HS-40 seca foram misturados à solução água/silanizante e a mistura colocada para secar em estufa por 12 horas a 110 °C. Decorrido esse tempo, o material seco, agora denominado sílica silanizada, foi adicionado a um gel de síntese de ZSM-22 conforme procedimento do item 3.3. A Figura 24 apresenta o fluxograma para obtenção do gel de síntese da amostra Z22-HS40.

**Figura 24** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-HS40.



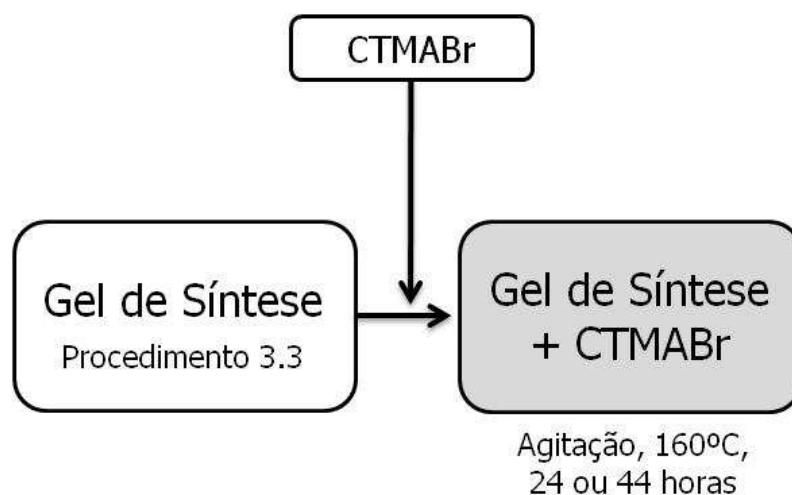
**Fonte:** O autor, 2019.

O gel de síntese juntamente com a sílica silanizada, após homogeneização por 10 minutos, seguiu para cristalização por 20 horas a 160°C. Após cristalização, o material final (Z22-HS40) foi submetido ao processo de dessilicacão, que consiste em tratar o catalisador com solução alcalina a uma determinada temperatura. Neste caso, tomando como base os trabalhos de pesquisadores especialistas no assunto (VERBOEKEND *et al.* 2011; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011b), optou-se por realizar a dessilicacão da Z22-HS40 em solução de NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, temperatura de 80°C e tempo de 2 horas (80 mL de solução de NaOH para cada 1g de Z22-HS40).

### 3.7.4 Síntese da ZSM-22 mesoporosa com CTMABr como gerador de porosidade secundária

O CTMABr, que é um surfactante catiônico, foi adicionado ao gel de síntese nas seguintes razões molares  $\text{SiO}_2 / \text{CTMABr} = 50, 100$  ou  $200$ . O procedimento de síntese foi análogo ao descrito no item 3.6, sendo que ocorreu adição do CTMABr no gel de síntese. A Figura 25 apresenta o fluxograma do procedimento de obtenção da mistura reacional para as amostras Z22-CTMABr.

**Figura 25** - Fluxograma do procedimento para obtenção da mistura reacional da amostra Z22-CTMABr.



**Fonte:** O autor, 2019.

O gel de síntese com CTMABr foi transferido para um vaso de teflon (volume de  $100$  mL) que foi colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de  $300$  mL) de um reator Parr, modelo 4566. A cristalização foi feita sob agitação de  $400$  rpm a temperatura de  $160$  °C por  $24$  ou  $44$  horas.

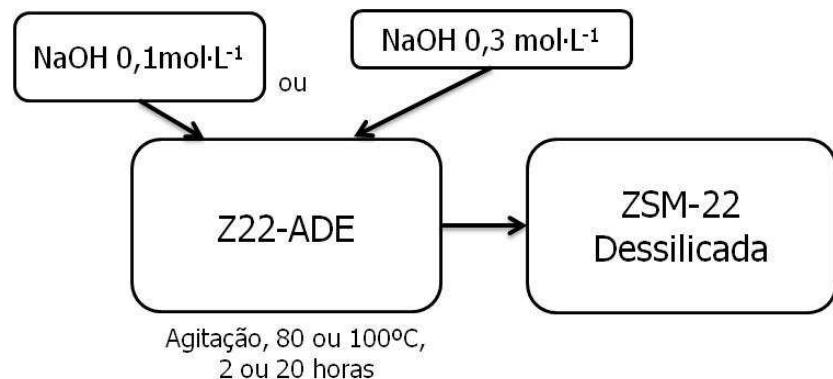
### 3.7.5 Síntese da ZSM-22 mesoporosa obtida por dessilicatação

A partir da amostra de Z22-ADE foram realizados dois procedimentos de dessilicatação, baseados nos trabalhos de Verboekend *et al.* (2011). O primeiro foi considerado como sendo em condições brandas de tratamento, com solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , durante  $2$  ou  $20$  horas de tratamento. No segundo tratamento, com condições mais severas de tratamento, o catalisador foi submetido à dessilicatação com solução de  $\text{NaOH}$   $0,3$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperatura de 100°C, durante 2 ou 20 horas de tratamento. Para ambos os casos, foram utilizados para cada grama de catalisador (1g), 80 mL de solução de NaOH. A dessilicização foi realizada com auxílio chapa de aquecimento com agitação magnética.

A Figura 26 apresenta o fluxograma do procedimento de dessilicização da amostra Z22-ADE, formando a amostra Z22-Des.

**Figura 26** - Fluxograma do procedimento de dessilicização da amostra Z22-ADE, gerando a amostra Z22-Des.



**Fonte:** O autor, 2019.

### 3.8 PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Após a cristalização de cada amostra, o reator foi resfriado com auxílio de um béquer contendo água fria, até a temperatura ambiente. O reator foi parcialmente inserido dentro do béquer (béquer de 4L) e a água foi trocada diversas vezes até atingir a temperatura ambiente. O reator foi então aberto e seu conteúdo foi transferido para um béquer. O sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor ~ 7,0) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

### 3.9 PROCEDIMENTO DE CALCINAÇÃO E TROCA IÔNICA DOS MATERIAS SINTETIZADOS

Todas as amostras após procedimento de lavagem foram calcinadas a 550°C durante 6 horas, em forno mufla, a uma taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de ar de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O sólido calcinado foi submetido à troca iônica, em solução de nitrato de amônio

0,5 mol·L<sup>-1</sup>, a 60 °C, por 2 horas, para gerar o catalisador na sua forma amoniacal. Para cada 1g de amostra de sólido calcinado foram utilizados 75 mL de solução de nitrato de amônio. Após troca iônica, o sólido foi novamente seco e calcinado para obter a forma ácida da zeólita, usando o mesmo procedimento descrito acima.

### 3.10 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção estão descritas todas as caracterizações utilizadas para caracterizar os catalisadores sintetizados.

#### 3.10.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é a mais importante técnica utilizada na determinação do tipo de estrutura e da pureza de fase. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (BROACH *et al.* 2012).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° min<sup>-1</sup> e passo de 0,02°, com aquisição dos dados no intervalo do ângulo 2 $\theta$  entre 3 e 40°. As fendas de divergência, espalhamento e recepção utilizadas foram as de 1,0, 1,0 e 0,3 mm, respectivamente.

A partir dos difratogramas de raios X obtidos foram calculadas as cristalinidades relativas dos materiais sintetizados utilizando os picos na região 2 $\theta$  entre 19,7-10,9 e 23,6-25, empregando-se a Equação 2.

$$\text{Crist.(%)} = \left( \frac{\sum \text{Áreas dos picos das amostras}}{\sum \text{Áreas dos picos da amostra padrão}} \right) \quad (2)$$

Para determinação da cristalinidade das amostras, considerou-se como padrão o material sintetizado que apresentou o maior somatório das áreas para os picos selecionados. Todas as amostras foram caracterizadas por essa técnica e foram realizadas no laboratório de síntese de catalisadores (LSCAT) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

### **3.10.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio**

Através da análise de adsorção e dessorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e as áreas superficiais específicas. Os principais gases utilizados nessas medidas são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio. A textura de um catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos cristais do material, sendo que as principais informações sobre as propriedades texturais das zeólitas são geralmente obtidas por isotermas de adsorção (SING, 2001).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram utilizadas para determinar a área superficial específica ( $A_{BET}$ ), área externa ( $A_{Ext}$ ) e volumes de poros dos materiais. As medidas foram realizadas no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, na temperatura de ebulação do nitrogênio (77 K). As amostras foram tratadas por 12 horas, sob vácuo a 350 °C, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos e posteriormente analisados na faixa de pressão ( $P/P_0$ ) entre 0,01-0,98. As áreas superficiais específicas foram calculadas com base no modelo de Brunauer-Emett-Teller (BET), enquanto que os volumes de microporos foram estimados pelo método t-plot. As distribuições de tamanhos de poros foram examinadas usando o modelo Barrett, Joyner e Halenda (BJH) derivado do ramo de adsorção da isotermia.

Todas as amostras que formaram a estrutura da zeólita ZSM-22, sem a presença de contaminações (de acordo com resultados obtidos da caracterização de DRX) foram caracterizadas por adsorção e dessorção de nitrogênio. As análises de caracterização foram realizadas no laboratório de síntese de catalisadores (LSCAT) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

### **3.10.3 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)**

A densidade e a força dos sítios ácidos das amostras sintetizadas foram determinadas via dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) por se tratar de um dos métodos mais utilizados para medir acidez na superfície de zeólitas (GUISNET; GILSON, 2002). As medidas foram realizadas utilizando um sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica (TCD). Aproximadamente 100 mg de amostra foram submetidos a um pré-tratamento a 400 °C, sob atmosfera de hélio com vazão de 30 mL·min<sup>-1</sup> por 40 minutos. Em seguida, o reator com amostra foi resfriado até 100 °C e a amostra submetida à corrente de amônia por 45 minutos, para assegurar completa saturação de todos

os centros ácidos da estrutura. Passados os 45 minutos, o fluxo de gás foi trocado novamente para hélio, para remoção das moléculas de NH<sub>3</sub> fisiossilvidas na amostra, por 1 hora. As curvas de dessorção foram obtidas através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> sob vazão de hélio de 30 mL·min<sup>-1</sup>. Todas as análises foram realizadas no laboratório de síntese de catalisadores (LSCAT) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

### **3.10.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia e tamanho dos cristais foram observados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com auxílio do equipamento Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan, e do equipamento Tescan, modelo MIRA3. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em 1 mL de acetona, seguida de 30 minutos em banho ultrassônico, para melhorar a dispersão dos cristais. A amostra foi metalizada durante 4 minutos com alvo de platina e mais 6 minutos com alvo de ouro, ambas com corrente de 10 mA. O metalizador utilizado foi da *Sanyu Electron*, modelo QuickCoater SC-701. As análises foram realizadas nos laboratórios de caracterização e microscopia de materiais - Grupo de óptica e nanoscopia – UFAL, e no Departamento de física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

### **3.10.5 Análises térmicas (TG/DTG)**

Neste trabalho, as análises térmicas foram utilizadas para determinar o teor de coque formado nas amostras após craqueamento catalítico, permitindo assim a determinação da cinética de degradação do coque depositado sobre eles. As análises térmicas são amplamente utilizadas como técnica de caracterização de zeólitas. Baseiam-se no estudo da variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura sob atmosfera controlada, em geral oxidante ou inerte. Seu uso é comum para avaliar o coqueamento dos catalisadores após craqueamento catalítico e permite a determinação da energia de ativação (E<sub>a</sub>), via modelo cinético pré-determinado (para este trabalho, modelo não isotérmico proposto por Vyazovkin), do processo de remoção de coque, indicando a relativa facilidade ou dificuldade da remoção desse material do catalisador (FILHO *et al.* 2005; GUISNET; MAGNOUX, 2001).

As análises térmicas (TG/DTG) foram realizadas em termobalança Shimadzu DTG-60H, onde foram utilizados cadiinhos de platina, atmosfera oxidante de ar sintético com vazão

de 50 mL·min<sup>-1</sup> e massas de amostra de aproximadamente 6 mg. Para determinar o teor de coque nas amostras, a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C·min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 30 a 800 °C. Para a cinética de degradação, os catalisadores foram pré-tratados por 1 horas, a 100 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio. Em seguida, as análises foram realizadas em taxas de aquecimento variadas, de 5, 10 20 e 30 °C·min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>.

### 3.11 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, Termolab TCAT-3. As amostras de ZSM-22 que apresentaram maiores densidades de sítios ácidos (TPD-NH<sub>3</sub>) foram avaliadas utilizando-se a reação modelo de craqueamento do n-heptano (n-heptano 99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados com 100 mg de zeólita em um microreator tubular de leito fixo a 650 °C, 550 °C e 450 °C, pressão atmosférica e velocidade espacial mássica (WHSV - *weight hourly space velocity*) de 2 h<sup>-1</sup>. O fluxo de gás de arraste na unidade catalítica (nitrogênio) foi de 30 mL·min<sup>-1</sup> e o reagente n-heptano foi enviado ao vaporizador por meio de uma válvula dosadora e arrastado para o reator pelo fluxo de nitrogênio. Os produtos formados foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014, equipado com FID e uma coluna capilar RT-Alumina BOND/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da RESTEK (30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e filme de espessura de 10 µm).

As conversões obtidas foram expressas em percentagem (%) considerando o número de moles inicial de reagente ( $n_0$ ) em relação ao número de moles de produtos formados, em um determinado tempo ( $n_f$ ) de reação, conforme a Equação 3:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_f}{n_0} \times 100 \quad (3)$$

A seletividade foi expressa através do número de moles de propeno ( $n_p$ ) em relação ao número de moles de eteno ( $n_e$ ), conforme a Equação 4:

$$\text{Seletividade} = \frac{n_p}{n_e} \times 100 \quad (4)$$

As distribuições dos produtos (DistP.) obtidos foram expressas em percentagem (%) pela relação entre o número de moles de um determinado produto ( $n_i$ ) e o número de moles de produtos formados ( $n_f$ ), conforme Equação 5:

$$DistP (\%) = \frac{n_i}{n_f} \times 100 \quad (5)$$

### 3.12 CINÉTICA LIVRE DE MODELO

Para obtenção da cinética livre de modelo de Vyazovkin, uma rotina foi criada no programa Origin 2015 64Bit (rotina Apêndice). A mesma permite realizar cálculos para até 4 diferentes taxas de aquecimento e gera automaticamente os gráficos de conversão para decomposição do coque.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho: caracterização dos catalisadores, craqueamento do composto modelo para FCC (n-heptano) na presença dos catalisadores, bem como a cinética de degradação do coque formado sob o catalisador.

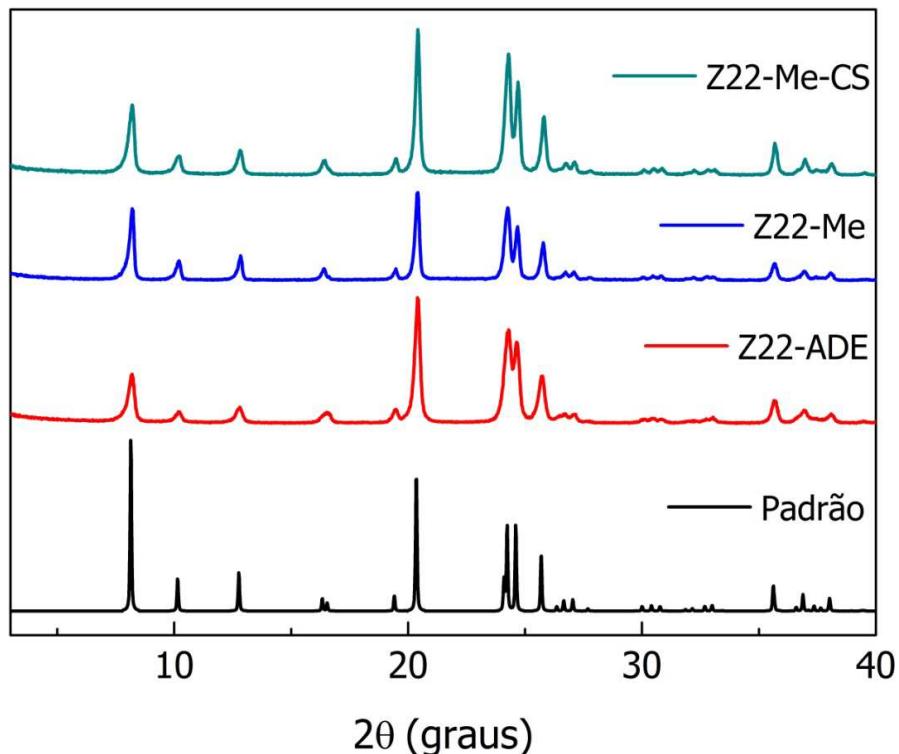
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta são apresentadas todas as caracterizações realizadas nos catalisadores sintetizados.

#### 4.1.1 Difração de raios X – Amostras micrométricas

Inicialmente foram realizadas as sínteses da ZSM-22 convencionais, com cristais micrométricos. A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas Z22-ADE, Z22-Me e Z22-Me-CS, em comparação com o padrão obtido na coleção de padrões de DRX simulados para zeólitas, relatado por Treacy; Higgins, (2007).

**Figura 27.** Difratogramas das amostras micrométricas e o padrão da literatura.



**Fonte:** O autor, 2019.

Como podem ser observadas na Figura 27, as três amostras sintetizadas apresentaram os picos de difração pertencentes à estrutura da ZSM-22, sem a presença de impurezas, segundo comparação com o difratograma padrão simulado. Os difratogramas das amostras sintetizadas com 1,6-diaminohexano (Z22-ADE) e com a utilização dos cristais sementes (Z22-Me-CS) demonstraram comportamentos similares, em relação à definição e intensidade dos picos de difração, denotando uma maior influência desses dois componentes na obtenção da ZSM-22. O uso do agente direcionador de estrutura 1,6-diaminohexano já é bem conhecido, como descrito pela maioria dos autores que desejam obter a ZSM-22, seja para modificação do catalisador (LIU *et al.* 2015) ou para sua aplicação (NIU *et al.* 2017). A amostra Z22-Me-CS obteve o resultado esperado para sínteses de zeólitas que fazem uso de cristais sementes. Neste caso, foi possível cristalizar a estrutura da ZSM-22 em baixos tempos de cristalização e na ausência de agentes direcionadores de estrutura. Wang *et al.* (2014) reportaram em seu trabalho efeito similar para adição de cristais sementes na mistura reacional.

A amostra Z22-Me apresentou menor intensidade dos picos de difração quando comparada as demais. Esse resultado provavelmente está associado à quantidade de metanol utilizado na mistura reacional. Jamil; Muraza; Al-Amer, (2015) descreveram a importância da do álcool como co-solvente, sendo ele responsável por controlar o crescimento dos cristais, bem como inibir a formação de fases contaminantes.

As cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras micrométricas de ZSM-22 sintetizadas estão resumidas na Tabela 4.

**Tabela 4** – Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras micrométricas.

Amostra	Tempo de Cristalização (h)	Cristalinidade Relativa(%)
Z22-ADE	17	93
Z22-Me	20	52
Z22-Me-CS	3	75

**Fonte:** O autor, 2019.

A amostra Z22-ADE apresentou maior cristalinidade relativa (93%), dentre as amostras micrométricas, após cristalização de 17 horas. O uso de álcool na mistura reacional provocou uma redução na cristalinidade da amostras Z22-Me (52%), mesmo após 20 horas de

cristalização. Para o caso da amostra Z22-Me-CS, os cristais sementes reduziram consideravelmente o tempo de síntese do material, efeito já verificado por Thompson (2001), e a cristalinidade relativa obtida foi de 75%.

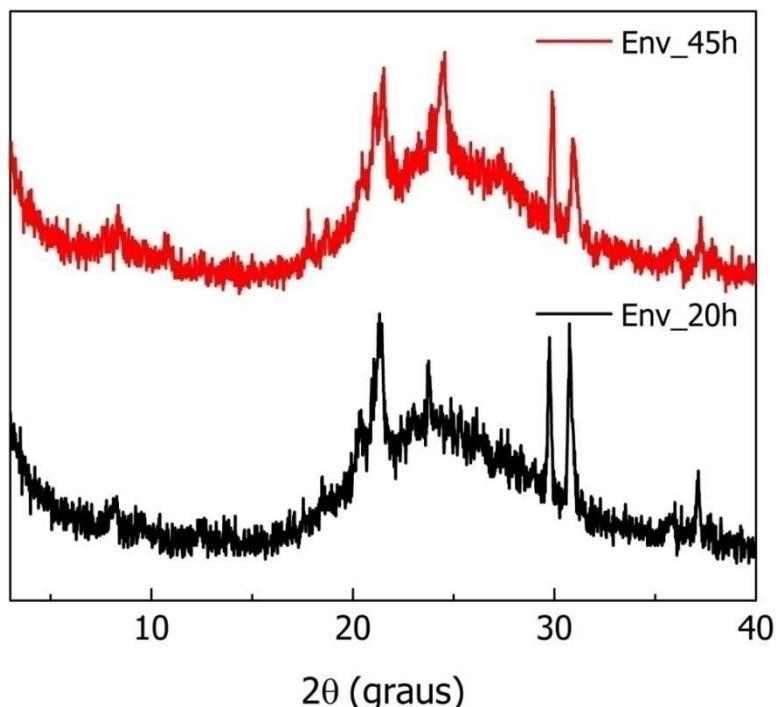
#### 4.1.2 Difração de raios X – Amostras nanométricas

##### 4.1.2.1 Envelhecimento do gel de síntese

As sínteses para obtenção das amostras nanométricas foram realizadas em duas etapas: envelhecimento do gel de síntese e cristalização na presença de polímeros, surfactantes e agentes silanizantes.

Na Figura 28 são exibidos os difratogramas da etapa de envelhecimento do gel de síntese que posteriormente foi submetido à cristalização na presença dos polímeros, surfactantes ou silanizantes. Alguma organização cristalina junto à fase amorfã já pode ser observada, e com o passar do tempo de envelhecimento ocorreu o acréscimo no pico localizado no ângulo de varredura de 24°, que não coincide com nenhum dos picos característicos da zeólita ZSM-22.

**Figura 28.** DRX das amostras dos géis de síntese envelhecidos a 120°C por 20 horas (Env\_20h) e 45 horas (Env\_45h).

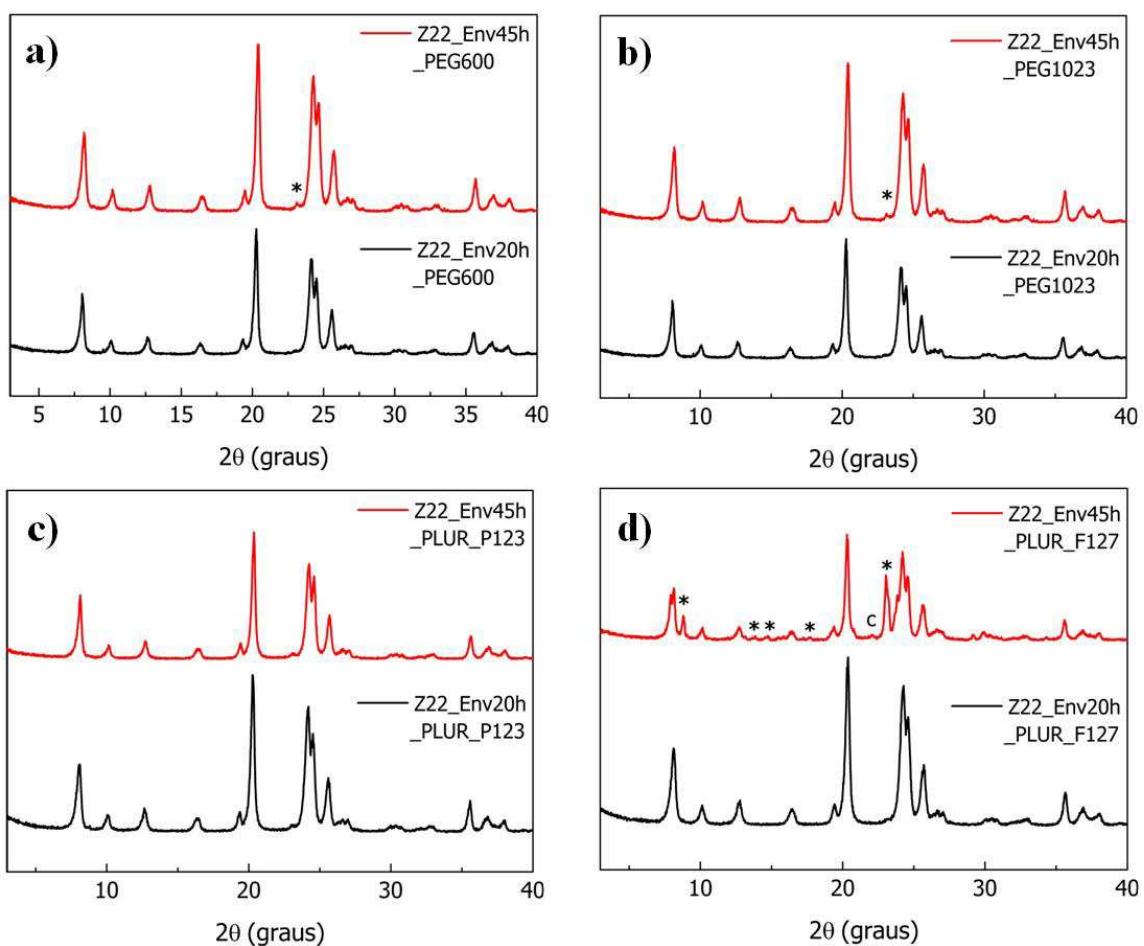


**Fonte:** O autor, 2019.

#### 4.1.2.2 Síntese da ZSM-22 com polímeros

O efeito do uso de polímeros, junto ao meio reacional, está diretamente relacionado à funcionalização dos cristais pré-formados, promovendo a formação de uma barreira orgânica protetora contra a aglomeração dos cristais. Assim, diferentes tipos de polímeros (PEG600, PEG1023, PLURONIC-123, PLURONIC-127) foram investigados, e os difratogramas de raios X são apresentados nas Figuras 29.

**Figura 29** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de polímeros, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas. a) PEG 600; b) PEG 1023; c) Pluronic P123 e d) Pluronic F127.



\* Contaminação por zeólita ZSM-5. <sup>c</sup> Contaminação por zeólita cristobalita.

**Fonte:** O autor, 2019.

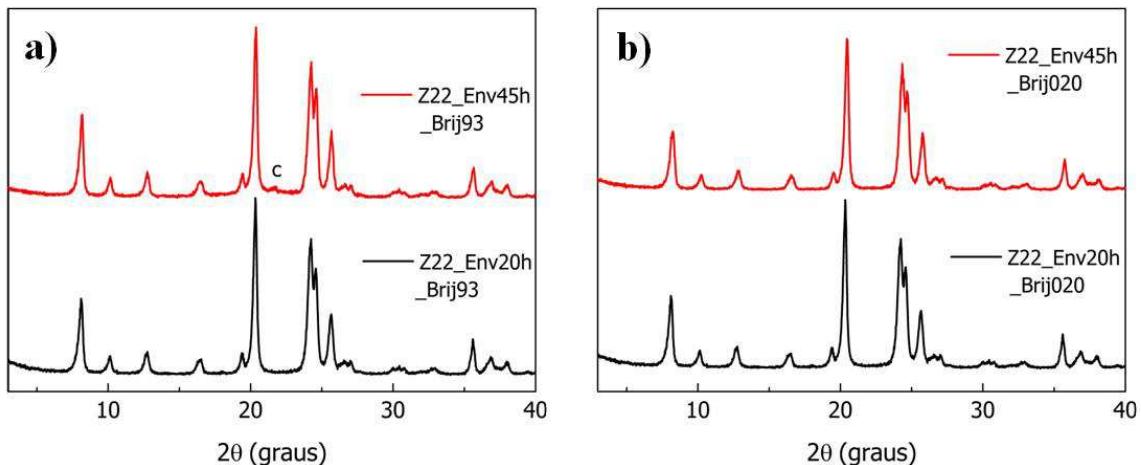
Como se pode observar na Figura 29, todas as amostras apresentam difratogramas típicos da estrutura da zeólita ZSM-22. Em todos os casos onde se fez uso do gel envelhecido por 20 horas a zeólita ZSM-22 foi obtida sem a presença de fases contaminantes, e essas amostras foram utilizadas para as demais caracterizações deste trabalho.

Para o gel envelhecido por 45 horas, as amostras que continham o PEG 600 e o PEG 1023 apresentaram uma pequena contaminação por ZSM-5 após 20 horas de cristalização. Já a mostra com o Pluronic-127, passadas às 20 horas de cristalização, apresentaram contaminações por ZSM-5 e cristobalita. Tanto a ZSM-5 como a cristobalita são contaminantes comuns da ZSM-22, e autores como Jamil; Muraza, (2016) já apontaram que esses contaminantes podem ser evitados com a melhoria da agitação do meio recacional durante a cristalização. O efeito do aparecimento de contaminações nos géis de síntese envelhecidos por longos tempos de cristalização foram relatados na literatura por Alfaro *et al.* (2007).

#### 4.1.2.3 Síntese da ZSM-22 com surfactantes

O efeito do uso de surfactantes, Brij-93 e Brij-020, assim como nos polímeros, visaram perturbar o crescimento dos cristais e evitar seu crescimento/agregação. A Figura 30 apresenta os difratogramas para os dois surfactantes avaliados.

**Figura 30** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença dos surfactantes, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas. a) Brij 93 e b) Brij 020.



<sup>c</sup> Contaminação por zeólita cristobalita.

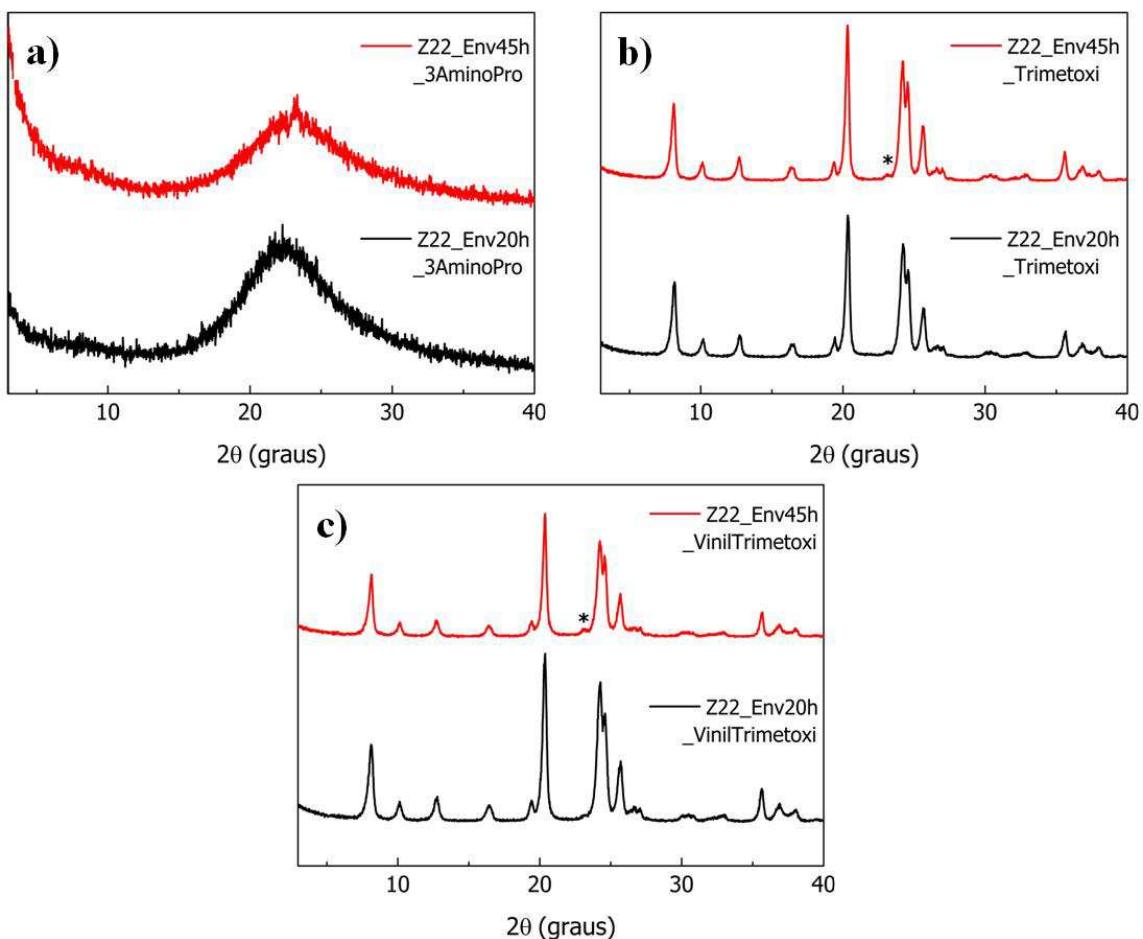
**Fonte:** O autor, 2019.

Os difratogramas da Figura 30 mostram que se obteve a estrutura da ZSM-22 para a cristalização na presença dos dois surfactantes avaliados. Novamente, o gel envelhecido por 20 horas se mostrou menos favorável à contaminação. Para a cristalização que ocorreu na presença do Brij 93 com o gel de síntese envelhecido por 45 horas (Figura 30a), após 22 horas de cristalização começou a se formar a zeólita cristobalita.

#### 4.1.2.4 Síntese da ZSM-22 com agentes silanizantes

Foram realizadas as silanizações dos géis de síntese envelhecidos com o (3-aminopropil) trietoxisilano, o trimetoxifenilsilano e o viniltrimetoxisilano, para posterior cristalização por 20 horas. Os difratogramas resultantes são apresentados na Figura 31.

**Figura 31** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de agentes silanizantes, utilizando géis de síntese envelhecidos por 20 e 45 horas. a) (3-aminopropil) trietoxisilano; b) o trimetoxifenilsilano e c) o viniltrimetoxisilano.



\* Contaminação por zeólita cristobalita.

**Fonte:** O autor, 2019.

Conforme pode ser observado na Figura 31, as amostras cristalizadas na presença do (3-aminopropil)-etrioxisilano (Figura 31a) não apresentaram os picos característicos da ZSM-22 nos tempos de envelhecimento e tempos de cristalizações estudados. O material obtido ficou totalmente amorfizado, inclusive com o desaparecimento dos picos presentes quando o gel de síntese foi envelhecido. Os demais silanos (trimetoxifenilsilano e o viniltrimetoxisilano) formaram a estrutura da ZSM-22, sendo que para o gel envelhecido por 45 horas, ambos os casos, apresentaram contaminação por ZSM-5.

De maneira geral, todas as amostras do grupo nanométrico, independente se foram sintetizadas com polímeros, surfactantes ou agentes silanizantes, que formaram a ZSM-22 livre de contaminações, apresentaram um melhor comportamento na cristalização realizada com o gel de síntese envelhecido por 20 horas. Considerando essa informação, todas as amostras do grupo nanométrico citadas nas demais caracterizações deste trabalho, se referem às amostras cristalizadas com gel de síntese envelhecido por 20 horas.

A Tabela 5 sumariza as cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras nanométricas de ZSM-22 sintetizadas.

**Tabela 5** – Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras nanométricas.

Amostra	Tempo de Cristalização (h)	Cristalinidade Relativa(%)
Z22-PEG600	20	100
Z22-PEG1023	20	69
Z22-PLUR-P123	20	96
Z22-PLUR-F127	20	98
Z22-Brij93	22	50
Z22-Brij020	22	52
Z22-Trimetoxi	20	100
Z22-VinilTrimetoxi	20	99

**Fonte:** O autor, 2019.

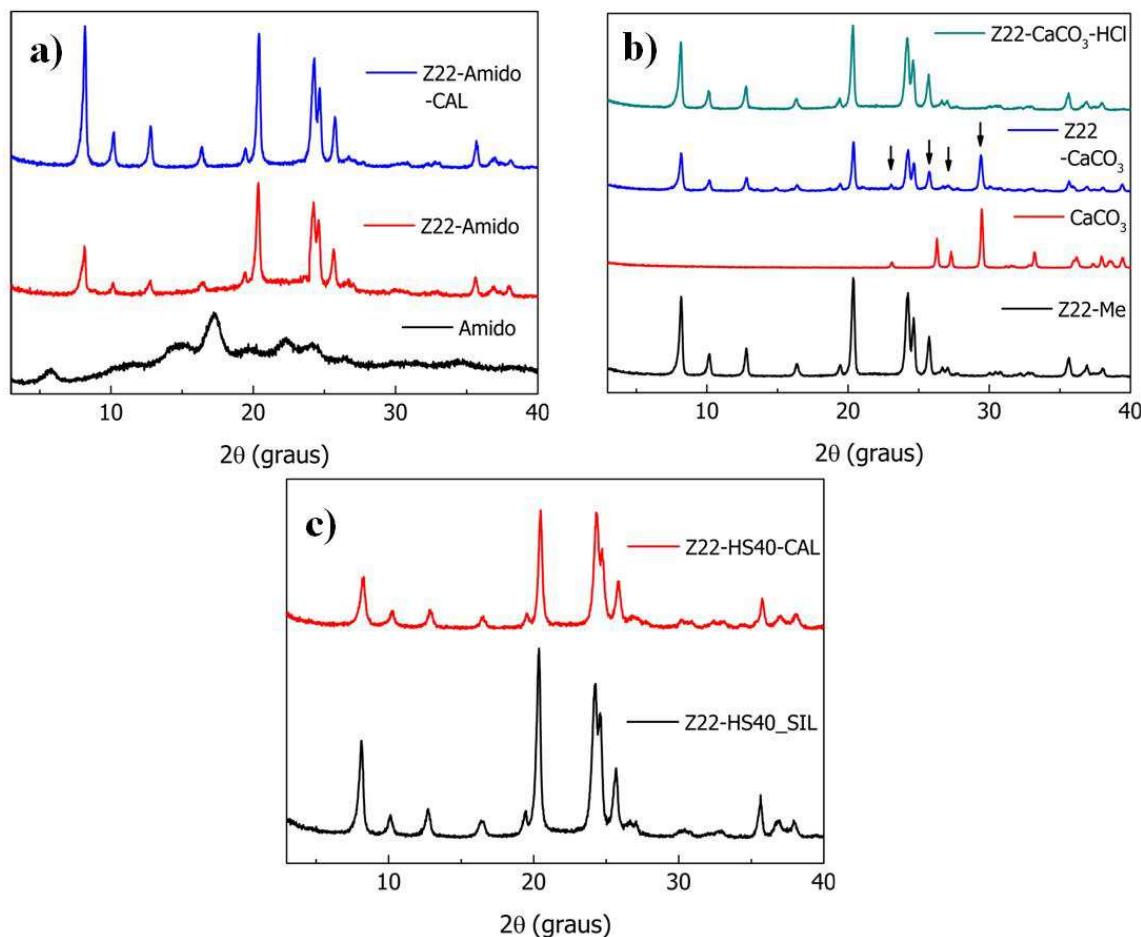
Conforme Tabela 5, as maiores cristalinidades relativas obtidas (100%) foram para as amostras com o polímero PEG 600 e com o agente silanizante trimetoxifenilsilano, após 20 horas de cristalização. Os resultados obtidos das cristalinidades dos surfactantes foram bem menores que os demais, 52% para o Brij93 e 50% para o Brij020. Como o objetivo dessas sínteses foi gerar materiais nanométricos, espera-se que ocorra diminuição dos cristais, como já relatado por Song *et al.* (2004). Logo, dentre esse grupo de síntese, podemos inferir que a amostra mais promissora foi a Z22-Brij93.

#### 4.1.3 Difração de raios X – Amostras mesoporosas

##### 4.1.3.1 Síntese da ZSM-22 mesoporosa utilizando geradores de porosidade secundária

Como geradores de porosidade secundária nas sínteses da ZSM-22 foram utilizados: o amido carbonizado, carbonato de cálcio, sílica silanizada e CTMABr, sendo que cada um possui uma característica específica para formação dos mesoporos. A Figura 32 apresenta os difratogramas com os resultados obtidos para as sínteses realizadas na presença dos geradores de mesoporosidade secundária.

**Figura 32** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas utilizando geradores de porosidade secundária. a) amido carbonizado; b) carbonato de cálcio e c) sílica silanizada.



↓ Picos característicos do carbonato de cálcio.

**Fonte:** O autor, 2019.

Na Figura 32a o difratograma do amido puro apresenta picos característicos para o material, com regiões cristalinas (picos mais agudos) e amorfas (picos mais dispersos) (KUMAR *et al.* 2016). Após ser adicionado ao gel de síntese e posterior cristalização, o difratograma da amostra de ZSM-22 que continha amido (Z22-Amido) apresenta os picos

cristalográficos da estrutura da ZSM-22, mas com uma base sugerindo a presença de material amorfó, neste caso o amido. Após processo de calcinação, para remoção do amido, a estruturada da zeólita se mostra com picos cristalográficos mais definidos, sugerindo a efetiva remoção do amido da estrutura da ZSM-22 (Z22-Amido-CAL).

Pode-se observar na Figura 32b que o material preparado com adição do carbonato de cálcio, apresentam picos bem cristalinos e em ângulos de difração diferentes da ZSM-22, que são os picos característicos do carbonato de cálcio, destacados (↓) na amostra Z22-CaCO<sub>3</sub>. Da mesma forma que o exemplo da amostra Z22-Amido-CAL, também ficou evidente a remoção do carbonato de cálcio após o tratamento ácido (Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl).

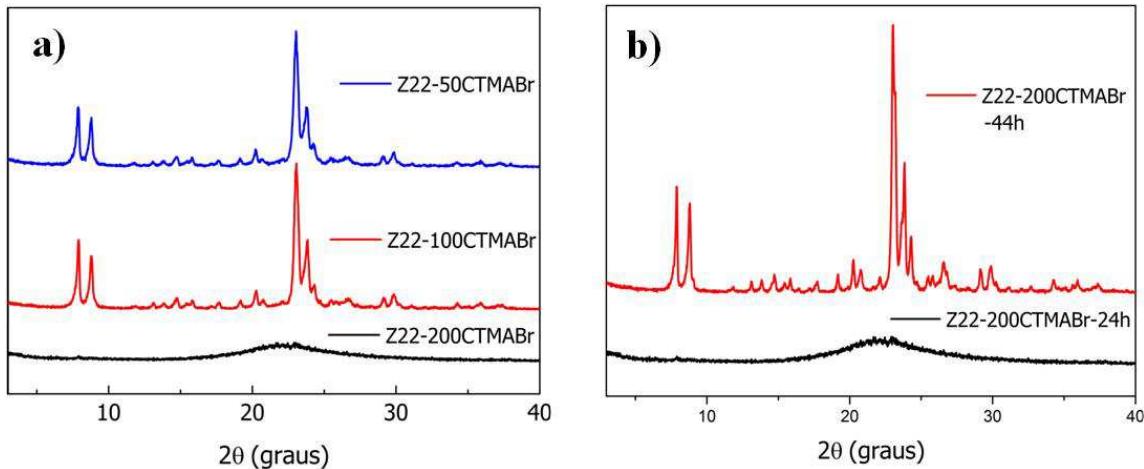
A Figura 32c apresenta os difratogramas para o material preparado com adição de sílica silanizada. Os picos característicos da zeólita ZSM-22 podem ser observados nas amostras cristalizada (Z22-HS40\_SIL) e na amostra pós tratada por dessilicatação (Z22-HS40). Um leve perda de intensidade do material pós tratado foi observada, fenômeno de acordo com o reportado por Verboekend *et al.* (2011).

#### 4.1.3.2 Síntese da ZSM-22 mesoporosa utilizando CTMABr como gerador de mesoporosidade secundária

O CTMABr foi adicionado ao gel de síntese com o objetivo de formar micelas, fazendo com que a cristalização da zeólita ocorra ao seu redor, e após sua remoção, por calcinação, gere o mesoporo na estrutura.

A Figura 33, apresenta os difratogramas para os experimentos realizados com o CTMABr nas seguintes concentrações: SiO<sub>2</sub> / CTMABr = 50, 100 e 200.

**Figura 33** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 sintetizadas na presença de CTMABr. a)  $\text{SiO}_2/\text{CTMABr} = 50, 100$  e  $200$ , após 24 horas de cristalização; b)  $\text{SiO}_2 / \text{CTMABr} = 200$ , após 44 horas de cristalização.



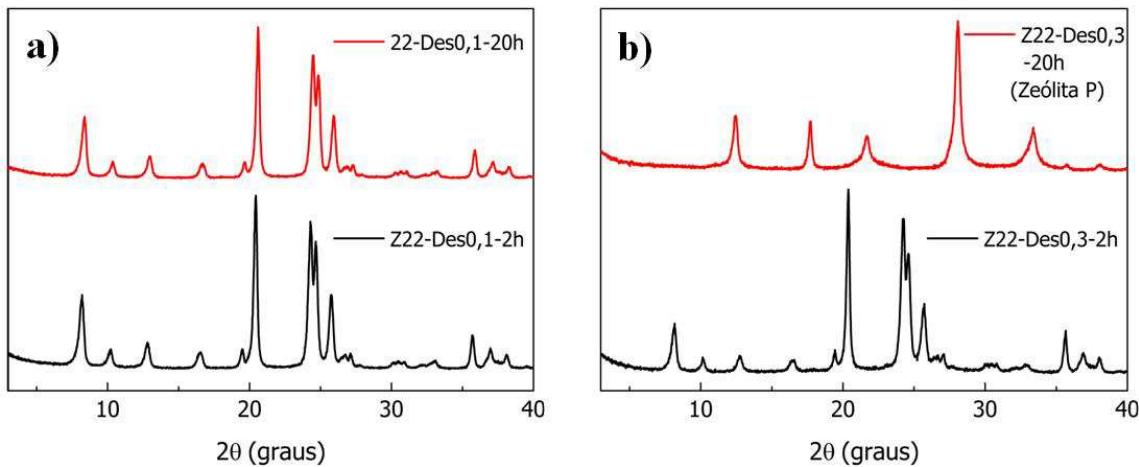
**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com o apresentado na Figura 33a, para as amostras com  $\text{SiO}_2 / \text{CTMABr} = 50$  (Z22-50CTMABr) ou  $100$  (Z22-100CTMABr) ocorreu a cristalização da zeólita ZSM-5 após 24 horas de cristalização. Para a amostra com  $\text{SiO}_2/\text{CTMABr} = 200$  (Z22-200CTMABr), apresentada na Figura 33b, passadas 24 horas de cristalização, o material não formou nenhuma estrutura cristalina gerando apenas um material amorfo. Quando se adiciona mais tempo de cristalização, 44 horas, para amostra (Z22-200CTMABr), como resultado mais uma vez a formação da ZSM-5. Logo, pode-se inferir que o CTMABr junto a um gel de síntese, que normalmente forma a estrutura da ZSM-22, modifica as interações entre os reagentes favorecendo a formação da zeólita ZSM-5, e quanto maior a quantidade de CTMABr adicionada ao mistura reacional, mais lento fica o processo de cristalização da ZSM-5.

#### 4.1.3.3 Síntese da ZSM-22 mesoporosa obtida por dessilicificação

A Figura 34 apresenta os difratogramas obtidos após processo de dessilicificação da amostra Z22-ADE, fazendo uso de NaOH em tempos de tratamento, temperaturas e alcalinidades distintas.

**Figura 34** - DRX comparativos das amostras de ZSM-22 obtidas por dessilicatação. a) NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, 80 °C, por 2 ou 20 horas e b) NaOH 0,3 mol·L<sup>-1</sup>, 100°C, por 2 ou 20 horas.



**Fonte:** O autor, 2019.

Os difratogramas da Figura 34a, onde a dessilicatação correu de forma mais branda (80°C, NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>) não apresentaram mudanças significativas na estrutura da ZSM-22 nos dois tempos de tratamento estudados. Já para a Figura 34b, onde a dessilicatação correu em condições mais severas (100°C, NaOH 0,3 mol·L<sup>-1</sup>), para o tempo de 2 horas não ocorreu mudança na estrutura da ZSM-22. No tempo de 20 horas, a estrutura da ZSM-22 desapareceu completamente e surgiu a zeólita NaP (zeólita P). O tratamento alcalina a temperatura e tempo elevados, provocaram a solubilização da ZSM-22 e subsequente recristalização da zeólita P.

A Tabela 6 resume as cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras de ZSM-22 mesoporosas.

**Tabela 6** – Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras mesoporosas.

Amostra	Tempo de Cristalização (h)	Cristalinidade Relativa(%)
Z22-Amido	18	41
Z22-Amido-CAL	-	49
Z22-CaCO <sub>3</sub>	20	27
Z22-CaCO <sub>3</sub> -HCl	-	47
Z22-HS40-SIL	20	53
Z22-HS40-CAL	-	36

**Tabela 6** – Cristalinidades relativas e tempos de cristalização das amostras mesoporosas (continua).

Z22-Des0,1-2h	-	82
Z22-Des0,1-20h	-	69
Z22-Des0,3-2h	-	56

**Fonte:** O autor, 2019.

Pela Tabela 6, a amostra Z22-Amido, antes do processo de calcinação, apresenta cristalinidade relativa de 44%, devido à presença do amido em sua estrutura. Após calcinação (Z22-Amido-Cal), e consequente remoção do amido, parte da cristalinidade foi recuperada, e a cristalinidade do material aumentou para 49%. Da mesma forma, também ficou evidente a remoção do carbonato de cálcio presente na amostra Z22-CaCO<sub>3</sub> após o tratamento ácido (Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl). A cristalinidade relativa, que inicialmente era de 27% aumentou para 47%. Para as amostras com sílica silanizada (Z22-HS40), o comportamento foi invertido.

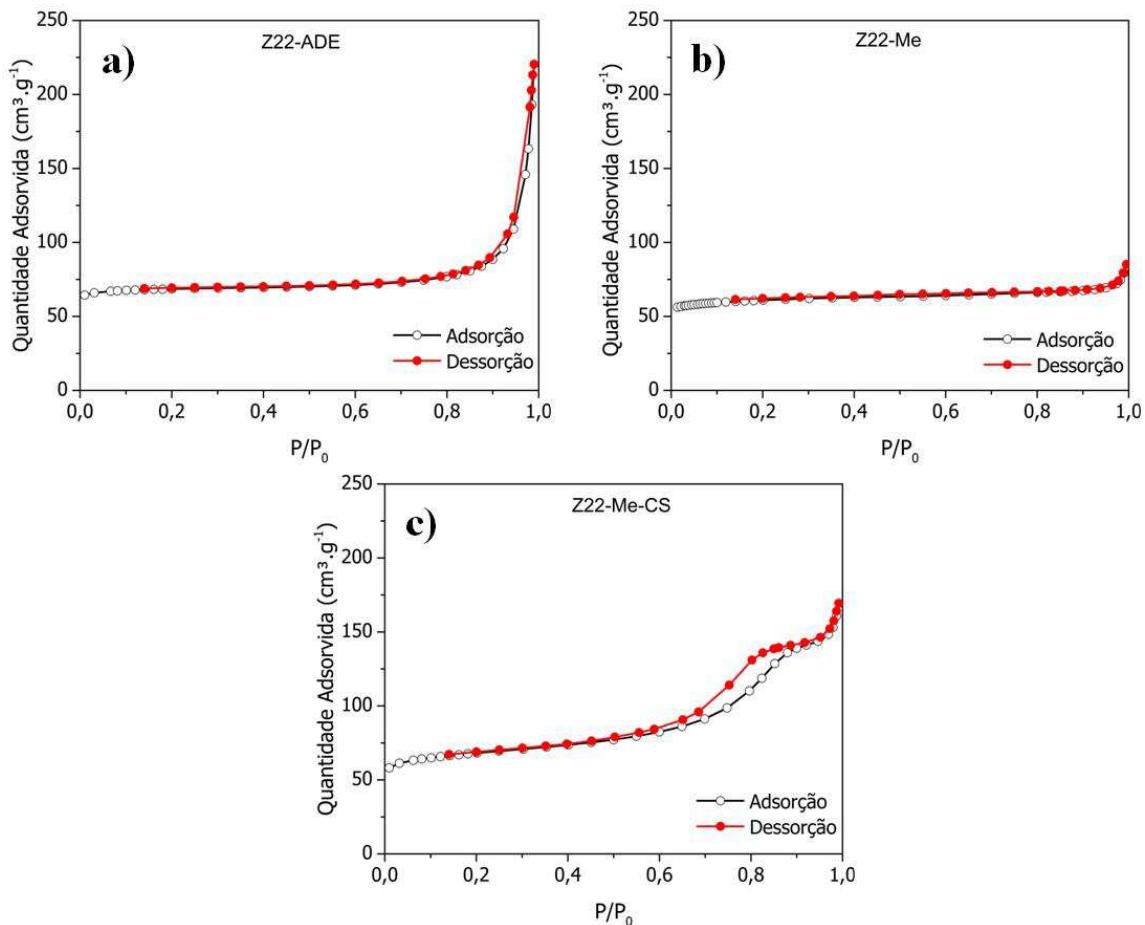
A amostra sintetizada e ainda com a sílica silanizada presente na sua estrutura (Z22-HS40-SIL) apresentou cristalinidade relativa de 53%, provavelmente devido à inserção da sílica amorfa na estrutura da zeólita. Com a posterior remoção da sílica silaniza, via processo de calcinação, seguida pelo processo de dessilicatação, (Z22-HS40-CAL) a cristalinidade relativa do material diminuiu para 36%. Esse pode ser explicado pela deposição da sílica amorfa, removida durante o processo de dessilicatação, sobre a superfície do sólido final, como já reportado por Verboekend; Pérez-Ramírez, (2011a).

O comportamento das amostras obtidas puramente por dessilicatação da amostra micrométrica Z22-ADE foi igual ao do processo de dessilicatação anterior, ou seja, a cristalinidade relativa diminuiu conforme o processo de dessilicatação se intensificou. A ZSM-22 dessilicada com concentração de NaOH 0,1 molar durante duas horas (Z22-Des0,1-2h) apresentou cristalinidade relativa de 82%, enquanto a amostra que ficou exposta por 20 horas a solução alcalina de mesma concentração (Z22-Des0,1-20h) apresentou cristalinidade de 69%. Quando a concentração da solução alcalina aumentou para 0,3 molar (Z22-Des0,3-2h) a cristalinidade relativa foi de 56%, evidenciando um maior ataque a sílica presente no sólido. Quando esse mesmo material foi disposto por 20 horas, nas mesmas condições de tratamento, a alta alcalinidade aliada à temperatura de tratamento promoveu a dissolução/despolimerização da ZSM-22, e favoreceu a formação de uma nova estrutura, a zeólita P.

#### 4.1.4 Medidas de adsorção / dessorção de nitrogênio

Na Figura 35 são apresentadas as isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio a 77K obtidas para os catalisadores micrométricos Z22-ADE, Z22-Me e Z22-Me-CS.

**Figura 35** - Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores micrométricos. a) Z22-ADE; b) Z22-Me e c) Z22-Me-CS.



**Fonte:** O autor, 2019.

Cada uma das isotermas apresentadas na Figura 35 apresentou características diferentes, embora de maneira geral, sejam típicas de materiais microporosos. A amostra Z22-ADE (Figura 35a) apresentou isotermas combinadas do tipo I e IV, indicando adsorção baixa em pressões relativas em  $P/P_0 < 0,1$ , havendo um ligeiro aumento da adsorção em pressões relativas altas ( $P/P_0 > 0,9$ ). A amostra Z22-me (Figura 35 b) apresentou características de isotermas puramente do tipo I, enquanto que a amostra Z22-Me-CS apresentou um perfil combinado do tipo I e IV, com formação de histerese em pressões relativas entre  $0,6 < P/P_0 < 1,0$ . Essa histerese é um indicativo da existência de mesoporosidade no material,

sendo que as possíveis causas desse fenômeno são o preenchimento de poros irregulares formados pelo intercrescimento entre os cristais ou partículas que formam esses materiais. A Tabela 7 resume as propriedades texturais obtidas das amostras micrométricas.

**Tabela 7** – Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-ADE, Z22-Me e Z22-Me-CS.

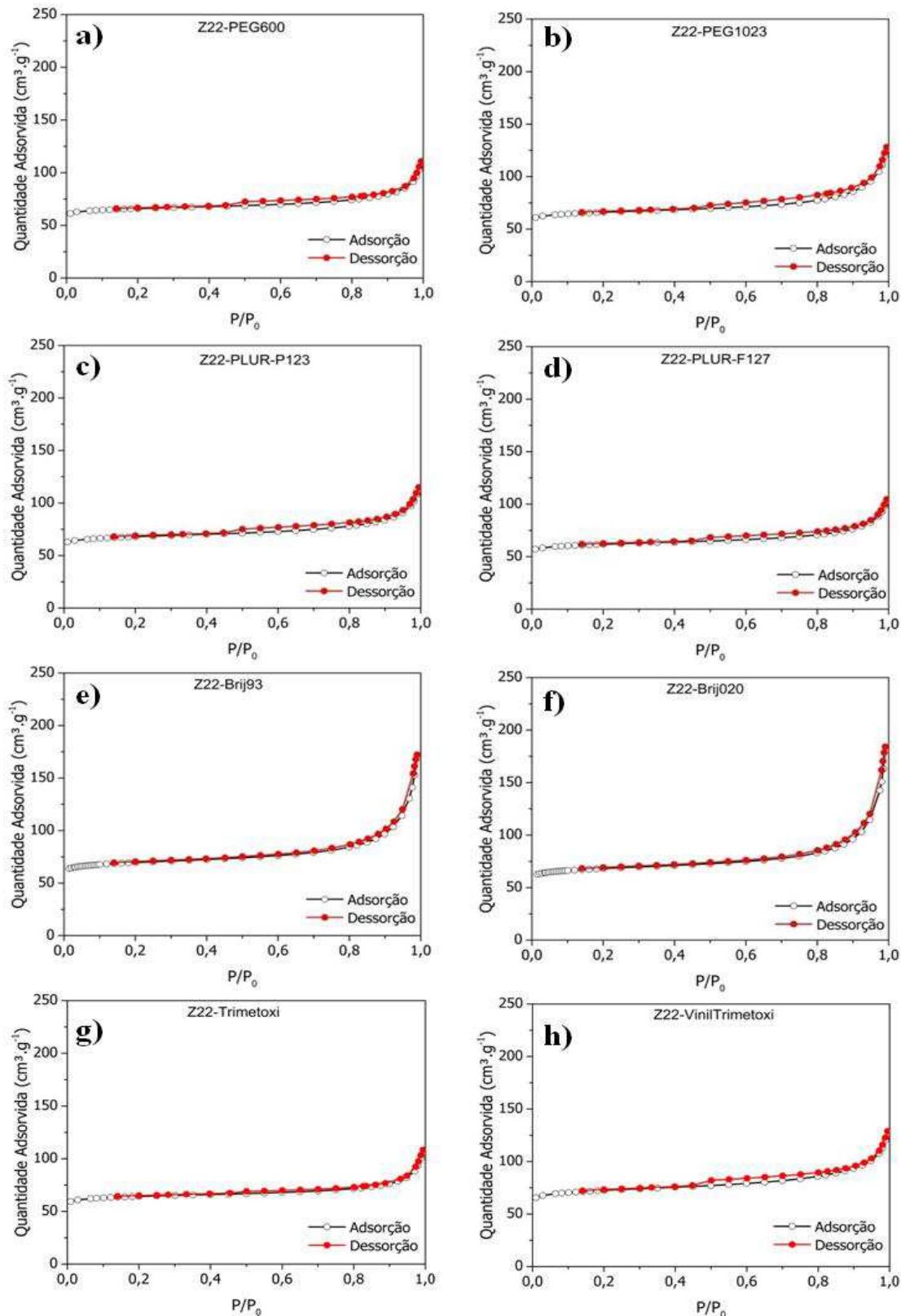
<b>Amostra</b>	<b>A<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>MICRO</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>Ext</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>Total</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>Micro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>Meso</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>
Z22-ADE	265	243	20	0,23	0,097	0,129
Z22-Me	229	198	31	0,11	0,079	0,033
Z22-Me-CS	254	185	71	0,23	0,075	0,155

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, e dos dados já apresentados de difração de raios-X (Tabela 4), observa-se que os resultados de cristalinidade são corroborados com os dados de adsorção. As amostras que apresentaram maior cristalinidade relativa também apresentaram maiores valor de área superficial específica. A amostra Z22-Me apresentou praticamente a metade do volume total de poros das outras amostras micrométricas (Z22-ADE e Z22-Me), sendo que sua área superficial externa foi cerca de 3,5 vezes o valor da área superficial externa da amostra Z22-ADE e 2,3 vezes do valor da amostra Z22-Me, conforme esperado devido a histerese formada (Figura 35c).

Na Figura 36 são apresentadas as isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio a 77K obtidas para os catalisadores nanométricos Z22-PEG600, Z22-PEG1023 e Z22-PLUR-P123, PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi, preparadas com o gel envelhecido por 20 horas.

**Figura 36** - Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores nanométricos. a) Z22-PEG600; b) Z22-PEG1023; c) Z22-PLUR-P123; d) Z22-PLUR-F127; e) Z22-Brij93, f) Z22-Brij020, g) Z22-Trimetoxi, e h) Z22-VinilTrimetoxi.



**Fonte:** O autor, 2019.

As isotermas obtidas das cristalizações da ZSM-22 nanométricas apresentaram o mesmo perfil, do tipo I, típicas para materiais microporos. Suas propriedades texturais foram resumidas na Tabela 8.

**Tabela 8** – Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-PEG600, Z22-PEG1023, Z22-PLUR-P123, Z22-PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi.

Amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A <sub>Ext</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Micro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Meso</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Z22-PEG600	252	222	30	0,14	0,098	0,052
Z22- PEG1023	252	218	34	0,16	0,087	0,075
Z22-PLUR-P123	259	224	35	0,15	0,090	0,061
Z22-PLUR-F127	255	221	34	0,15	0,090	0,061
Z22-Brij93	263	223	40	0,20	0,090	0,112
Z22-Brij020	258	218	40	0,22	0,088	0,133
Z22-Trimetoxi	246	217	29	0,14	0,087	0,050
Z22-VinilTrimetoxi	276	230	46	0,17	0,092	0,074

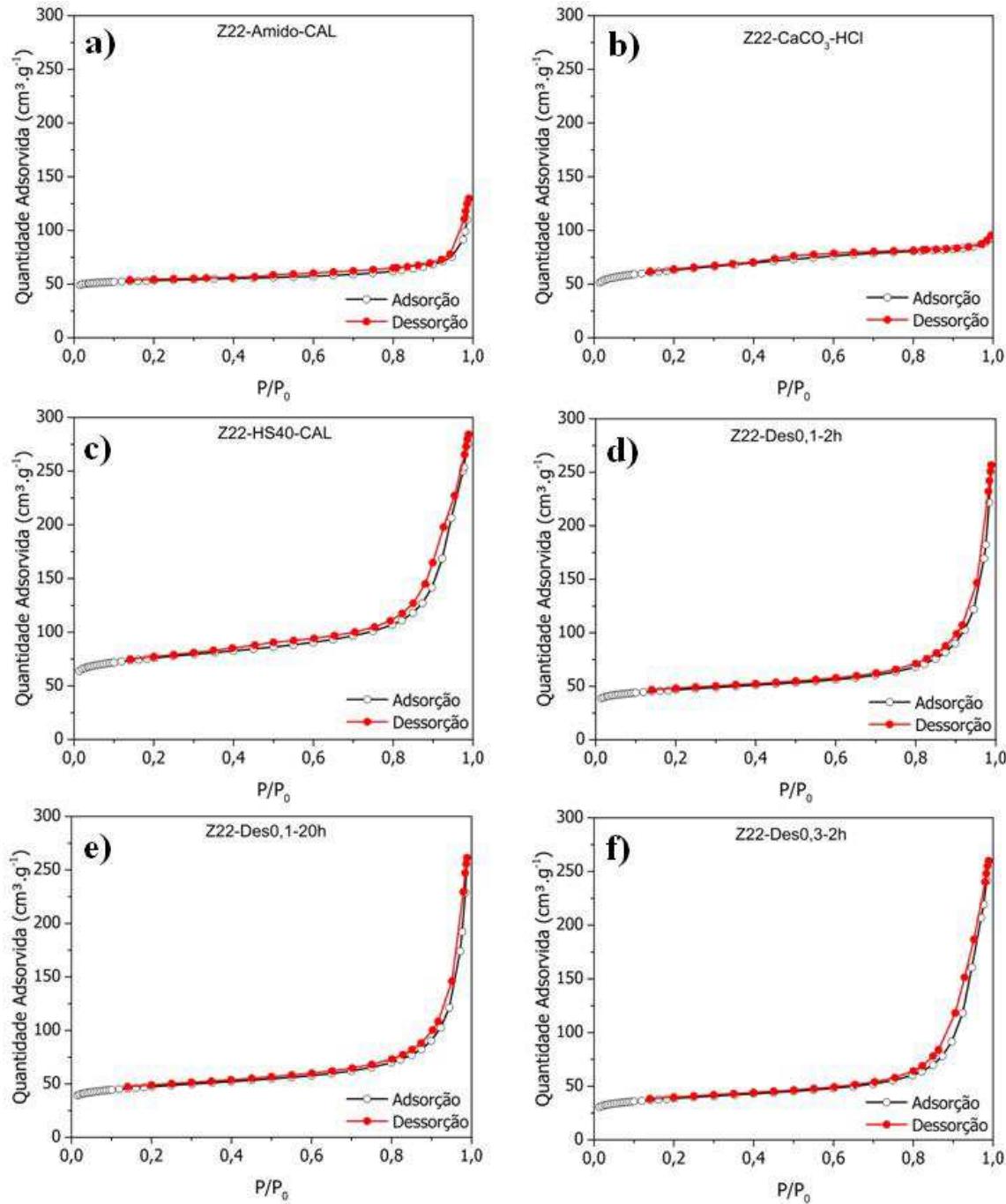
**Fonte:** O autor, 2019.

Conforme Tabela 8, dentre o grupo das sínteses nanométricas, a amostra Z22-VinilTrimetoxi apresentou os melhores resultados de área superficial específica (276 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). As propriedades texturais das amostras sintetizadas na presença dos polímeros (Z22-PEG600, Z22-PEG1023, Z22-PLUR-P123, e Z22-PLUR-F127) praticamente não variaram, sendo os maiores valores de área superficial específica e de área externa, deste grupo, para a amostra Z22-PLUR-P123, que apresentou valor de cristalinidade relativa de 68% (Tabela 5).

Já as propriedades texturais das amostras sintetizadas na presença dos surfactantes Brij93 e Brij020 diferiram basicamente nos valores de volumes de poros. Embora tenham apresentado cristalinidades relativas baixas 50 e 52%, respectivamente (Tabela 5), suas áreas externas, 40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, foram uma das maiores dentre o grupo nanométrico. Esses resultados de baixa cristalinidade aliados ao ganho de área externa se mostram interessantes, pois inferem na formação de materiais nanométricos, conforme relatado por Song *et al.* (2004).

Na Figura 37 são apresentadas as isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio a 77K obtidas para os catalisadores mesoporosos Z22-Amido-CAL, Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl, Z22-HS40-CAL, Z22-Des0,1-2h, Z22-Des0,1-20h e Z22-Des0,3-2h. Vale salientar que estão apresentadas apenas as isotermas dos catalisadores após todas as etapas de preparo.

**Figura 37-** Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos catalisadores mesoporosos. a) Z22-Amido-CAL; b) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl; c) Z22-HS40-CAL; d) Z22-Des0,1-2h; e) Z22-Des0,1-20h e f) Z22-Des0,3-2h.



**Fonte:** O autor, 2019.

As isotermas apresentadas na Figura 37, na sua grande maioria, mesmo sendo para o grupo de materiais mesoporosos, apresentaram o perfil típico de materiais microporosos (isotermas tipo I e IV). Não houve formação de histereses típicas dos materiais mesoporosos, embora apresentem um leve aumento na adsorção de nitrogênio em  $P/P_0 > 0,8$ .

Aparentemente, mesmo sendo um material mesoporoso, é uma característica da ZSM-22 não apresentar o perfil de adsorção e dessorção típico de materiais mesoporosos, como relatado por Verboekend *et al.* (2011).

A Tabela 9 apresenta as propriedades texturais para as amostras Z22-Amido-CAL, Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl, Z22-HS40-CAL, Z22-Des0,1-2h, Z22-Des0,1-20h e Z22-Des0,3-2h.

**Tabela 9** – Propriedades texturais obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio das amostras Z22-PEG600, Z22-PEG1023, Z22-PLUR-P123, Z22-PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi.

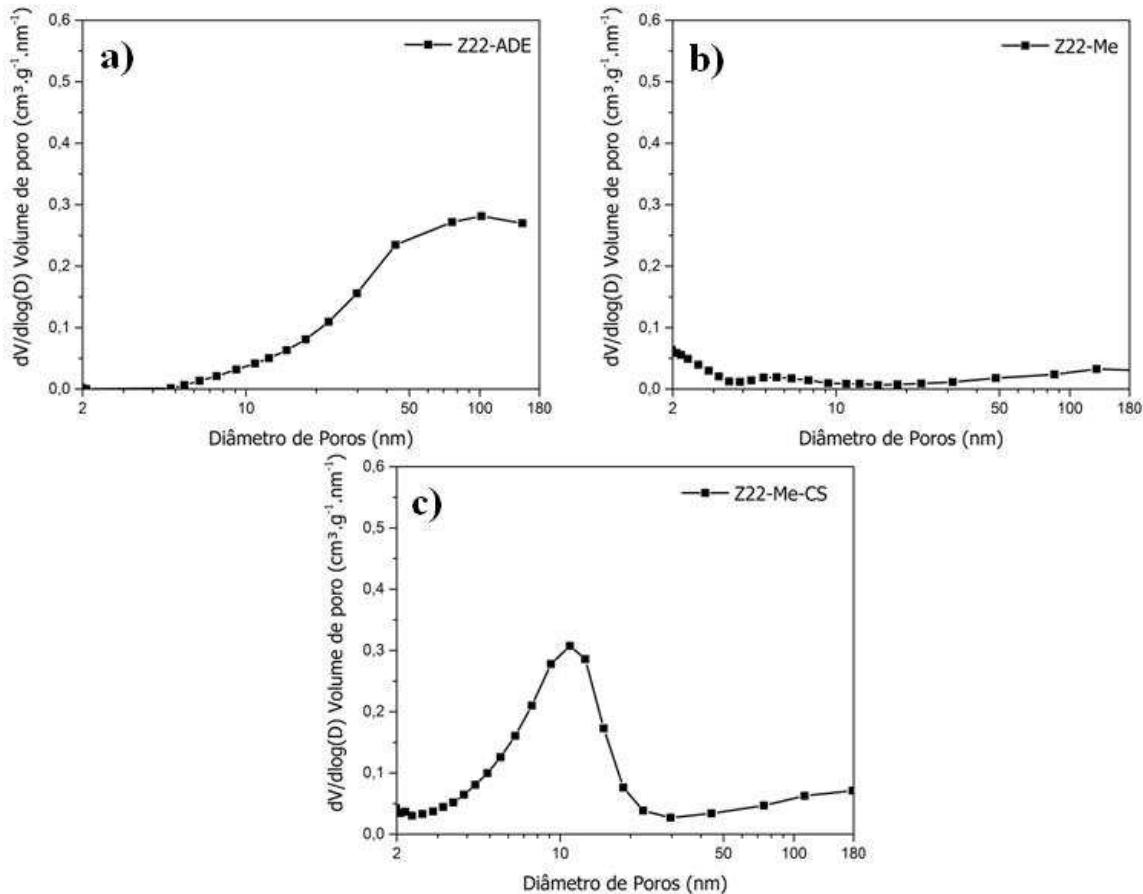
Amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	A <sub>Ext</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Micro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>Meso</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Z22-Amido-CAL	162	129	33	0,13	0,052	0,082
Z22- CaCO <sub>3</sub> -HCl	202	175	27	0,14	0,071	0,071
Z22-HS40-CAL	282	192	90	0,39	0,078	0,309
Z22-Des0,1-2h	174	114	60	0,26	0,046	0,216
Z22-Des0,1-20h	175	110	65	0,26	0,045	0,224
Z22-Des0,3-2h	142	81	61	0,22	0,033	0,187

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Tabela 9, fazendo-se a comparação entre todas as amostras do grupo mesoporoso, ficou evidente que os melhores resultados obtidos foram para amostra Z22-HS40-CAL. A área superficial específica para essa amostra foi de 282 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, com área externa de 90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, e volume total de poros de 0,39 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> que são os maiores valores obtidos dentre todas as amostras sintetizadas neste trabalho. Para a série de amostras obtidas por dessilicatação, pode-se dizer que o pós-tratamento provocou a diminuição das propriedades texturais dos materiais, provavelmente devido a remoção das espécies de silício da estrutura da zeólita, e posterior deposição na superfície do catalisador. Esse fenômeno também foi relatado por Verboekend *et al.* (2011).

A Figura 38 apresenta a distribuição de poros para os catalisadores do grupo micrométrico Z22-ADE, Z22-ME e Z22-Me-CS, obtidas pelo método BJH, que é aplicado para observar mesoporos. Como o método se aplica a faixa maior que 2nm não se pode ver o tamanho dos microporos.

**Figura 38** - Distribuição de poros dos catalisadores micrométricos. a) Z22-ADE; b) Z22-ME; c) Z22-Me-CS.

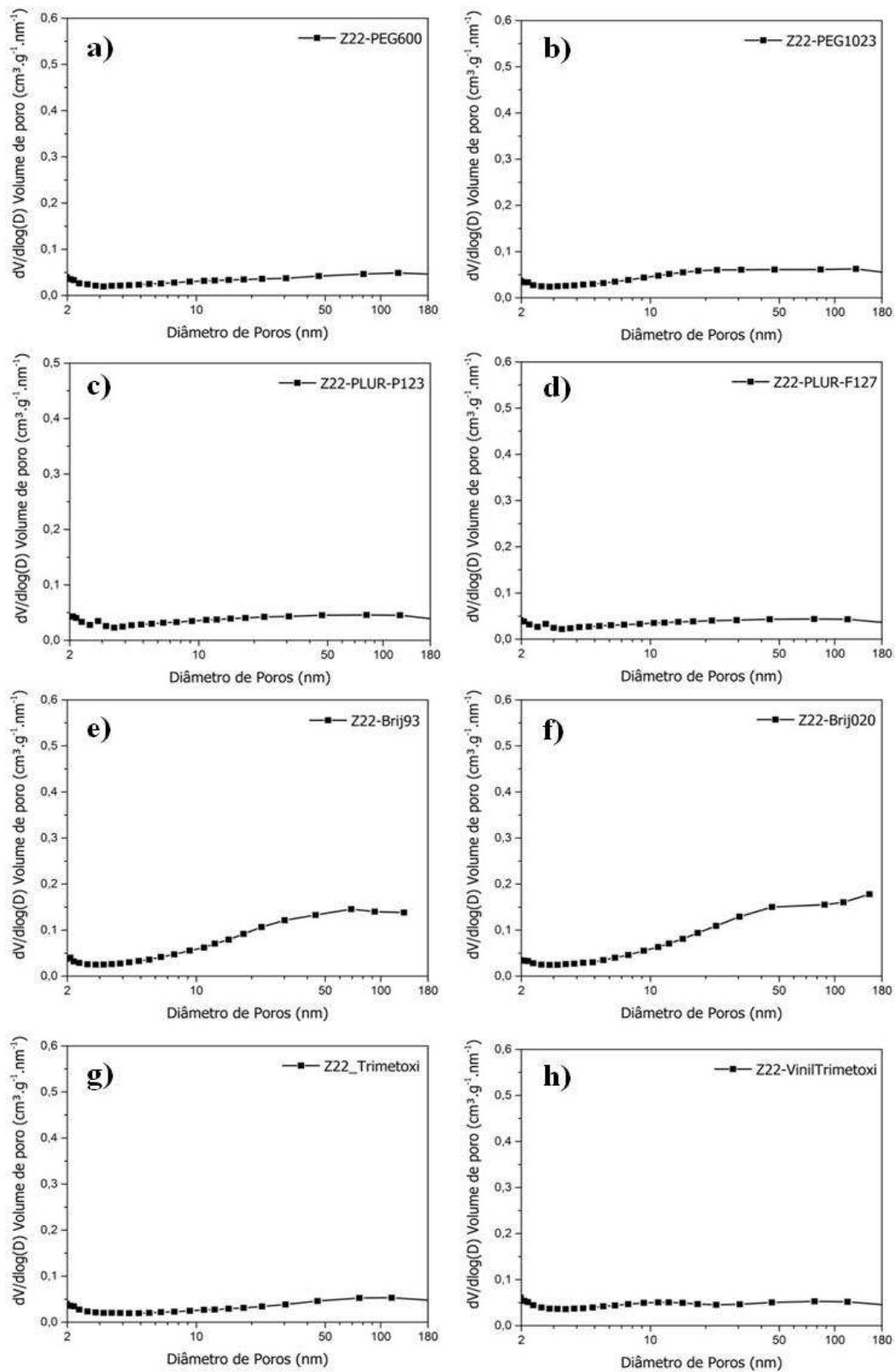


**Fonte:** O autor, 2019.

Na Figura 38, a amostra Z22-ADE apresentou predominância de poros na faixa de mesoporos grandes (próximo a 50nm) e macroporos (> 50nm). A amostra Z22-Me não apresentou nenhuma distribuição de poros na faixa avaliada (2-180nm). Já a amostra Z22-Me-CS apresentou a distribuição de poros entre 3 e 20 nm, tipicamente mesoporosa. O efeito mesoporoso das amostras Z22-ADE e Z22-Me-CS foi provavelmente devido o espaço entre cristais (pseudo-mesoporos) da ZSM-22, principalmente devido sua morfologia em forma de agulhas, conforme relatado em Sousa *et al.* (2018).

A Figura 39 apresenta a distribuição de poros para os catalisadores do grupo nanométrico Z22-PEG600, Z22-PEG1023 e Z22-PLUR-P123, PLUR-F127, Z22-Brij93, Z22-Brij020, Z22-Trimetoxi e Z22-VinilTrimetoxi.

**Figura 39** - Distribuição de poros dos catalisadores nanométricos. a) Z22-PEG600; b) Z22-PEG1023; c) Z22-PLUR-P123; d) Z22-PLUR-F127; e) Z22-Brij93; f) Z22-Brij020; g) Z22-Trimetoxi; e h) Z22-VinilTrimetoxi.

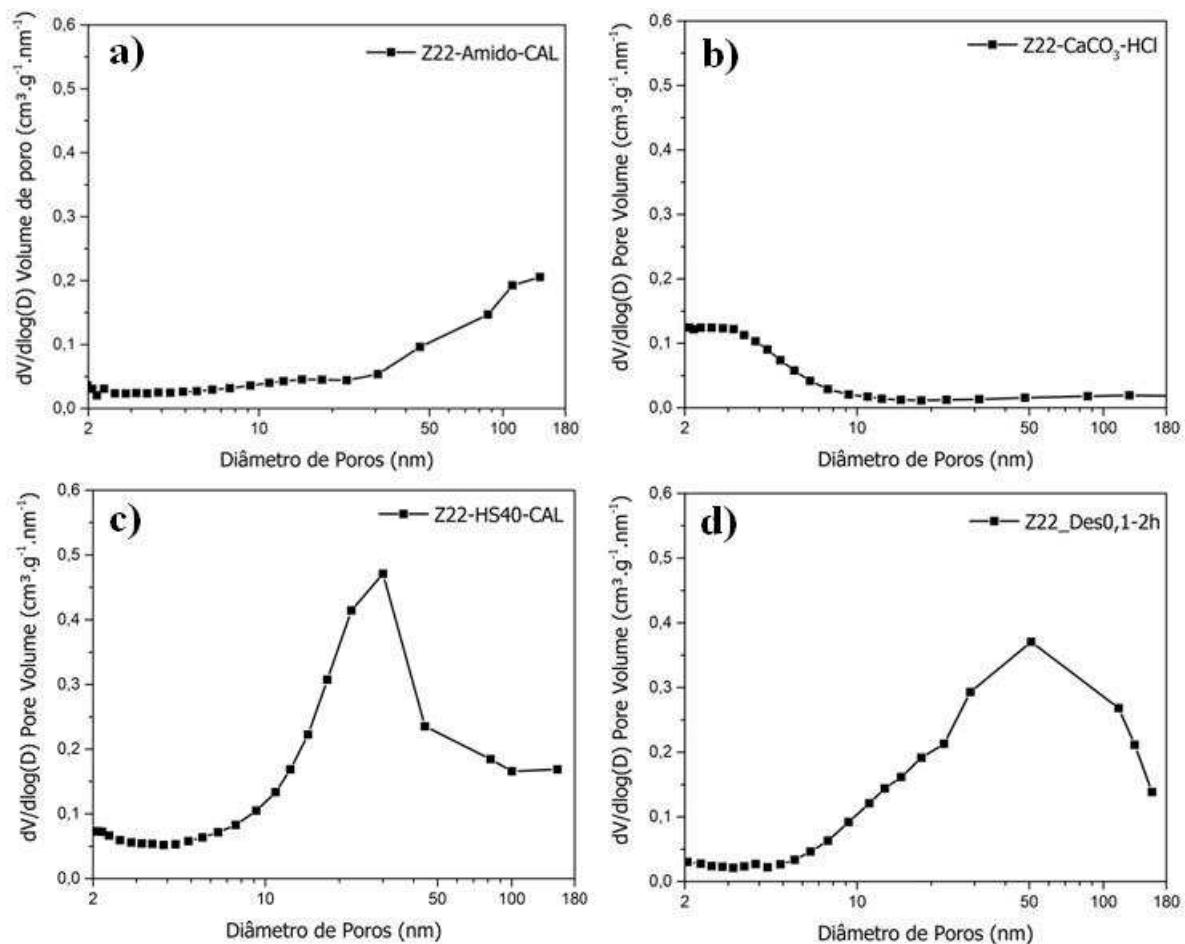


**Fonte:** O autor, 2019.

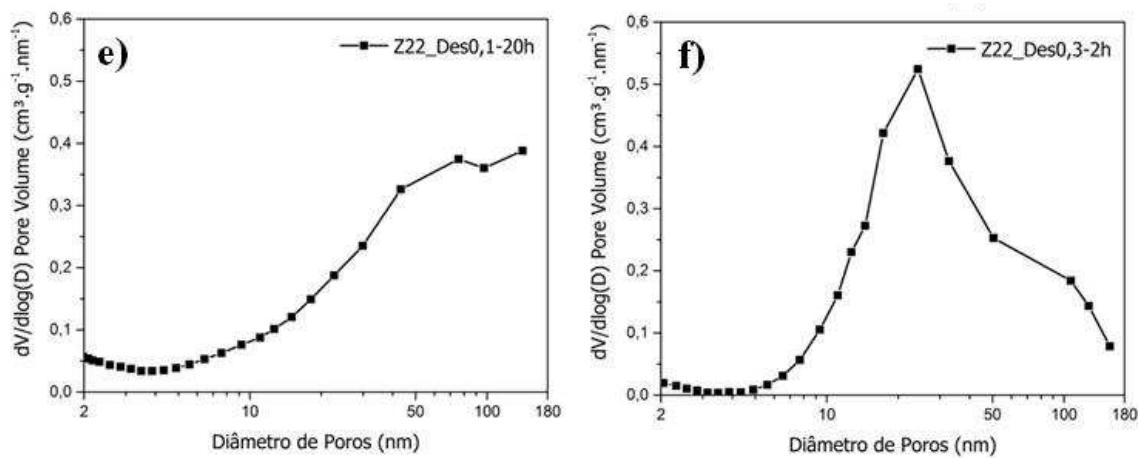
De acordo com a Figura 39, as amostras do grupo nanométrica praticamente não apresentam distribuição de tamanho de poros. Ganham um pequeno destaque as amostras Z22-Brij93 e Z22-Brij020 que apresentaram um volume de poro em torno de  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ , contra valores das demais amostras de  $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ .

A Figura 40 apresenta a distribuição de poros para os catalisadores do grupo mesoporoso Z22-Amido-CAL, Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl, Z22-HS40-CAL, Z22-Des0,1-2h, Z22-Des0,1-20h e Z22-Des0,3-2h.

**Figura 40** - Distribuição de poros dos catalisadores mesoporosos. a) Z22-Amido-CAL, b) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl, c) Z22-HS40-CAL, d) Z22-Des0,1-2h, e) Z22-Des0,1-20h e f) Z22-Des0,3-2h.



**Figura 40** - Distribuição de poros dos catalisadores mesoporosos. a) Z22-Amido-CAL, b) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl, c) Z22-HS40-CAL, d) Z22-Des0,1-2h, e) Z22-Des0,1-20h e f) Z22-Des0,3-2h. (continua).



**Fonte:** O autor, 2019.

Como podem ser observadas na Figura 40, as distribuições de diâmetros de poros apresentaram resultados distintos para os catalisadores mesoporosos, onde a amostra Z22-Amido-CAL (Figura 40a) apresentou uma distribuição para os diâmetros de poros acima de 50 nm, ou seja, foram detectados macroporos. A amostra Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl (Figura 40b) apresentou uma distribuição com poros menores que 10 nm, enquanto na amostra Z22-HS40-CAL (Figura 40c) a distribuição de poros se concentrou na faixa de 10 a 50 nm. De forma geral, as amostras obtidas por dessilicatação (Figuras 40d, 40e e 40f) apresentaram distribuição de diâmetro de poros bem ampla, na faixa entre 5 e 180 nm, tendo destaque entre elas a amostra Z22-Des0,3-2h (Figura 40f) com volume de poros em torno de 0,5 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·nm<sup>-1</sup>, similar a amostra Z22-HS40-CAL (Figura 40c).

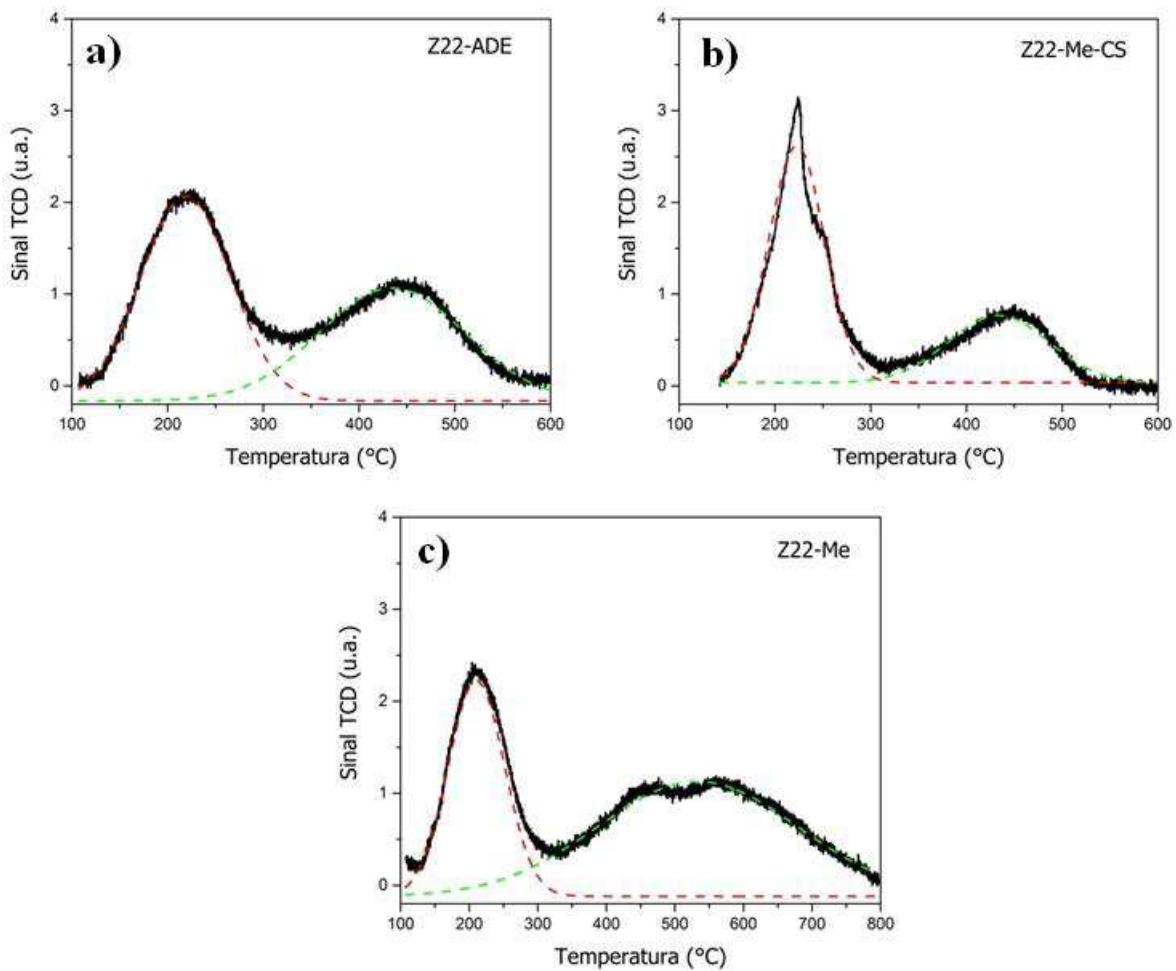
#### 4.1.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

A acidez dos catalisadores sintetizados foi avaliada por meio da dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Essa análise permite obter dados como o número total de sítios ácidos e a distribuição relativa de forças dos mesmos, embora não seja possível determinar a natureza dos sítios (Brönsted de natureza protônica ou Lewis de natureza não protônica) (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; TEKETEL *et al.* 2012).

De acordo com os resultados obtidos das medidas de adsorção / dessorção de nitrogênio, foram selecionados 9 catalisadores para avaliação de acidez. Como se espera que catalisadores com maior área superficial sejam mais ativos em testes catalíticos, foi utilizado esse critério de seleção para escolha dos catalisadores, sendo 3 catalisadores de cada grupo. Grupo micrométricos - Z22-ADE, Z22-Me-CS e Z22-Me; grupo nanométrico - Z22-PLUR-P123, Z22-Brij93 e Z22-VinilTrimetoxi; grupo mesoporoso: Z22-HS40-CAL, Z22-Amido-CAL e Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl.

A Figura 41 apresenta o perfil de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras Z22-ADE, Z22-Me e Z22-Me-CS.

**Figura 41** - Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras das amostras micrométricas. a) Z22-ADE, b) Z22-Me-CS.c) Z22-Me.



**Fonte:** O autor, 2019.

De maneira geral, as curvas de dessorção de NH<sub>3</sub> para a amostra Z22-ADE (Figura 41a) e da amostra Z22-Me-CS (Figura 41b) exibiram duas reações de dessorção de amônia, que estão no intervalo de temperatura entre 100 e 600 °C (Figuras 41 a e b). Segundo Moreno; Rajagopal, (2009), o primeiro pico, mais intenso, localizado na faixa que vai de 100 a 350 °C corresponde a sítios de acidez fraca ou sítios de Lewis, que são formados devidos os grupos silanóis terminais (Si-OH), espécies de alumínio extra-rede, e a dessorção de amônia protonada sobre a superfície da zeólita. O segundo pico, localizado em faixas de temperaturas iguais ou superiores a 350 °C corresponde a sítios de acidez forte, constituídos principalmente por sítios de Brönsted (Si-(OH)-Al) e sítios fortes de Lewis.

O resultado de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra Z22-Me apresentou um perfil diferente das amostras anteriores (Figura 41c). O segundo pico, de acidez forte, apresentou dessorção de amônia até 800 °C, enquanto os anteriores não ultrapassaram 600 °C, o que indica maior quantidade de sítios fortes no catalisador.

A Figura 42 apresenta o perfil de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras Z22-PLUR-P123, Z22-Brij93 e Z22-VinilTrimetoxi.

**Figura 42** - Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras nanométricas. a) Z22-PLUR-P123, b) Z22-Brij93 c) Z22-Viniltrimetoxi e d) Z22-Viniltrimetoxi com e sem adsorção.

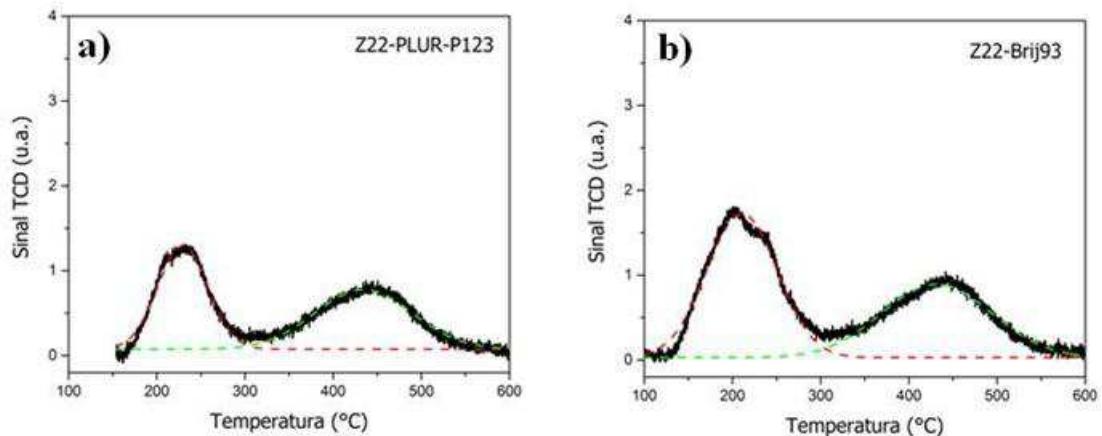
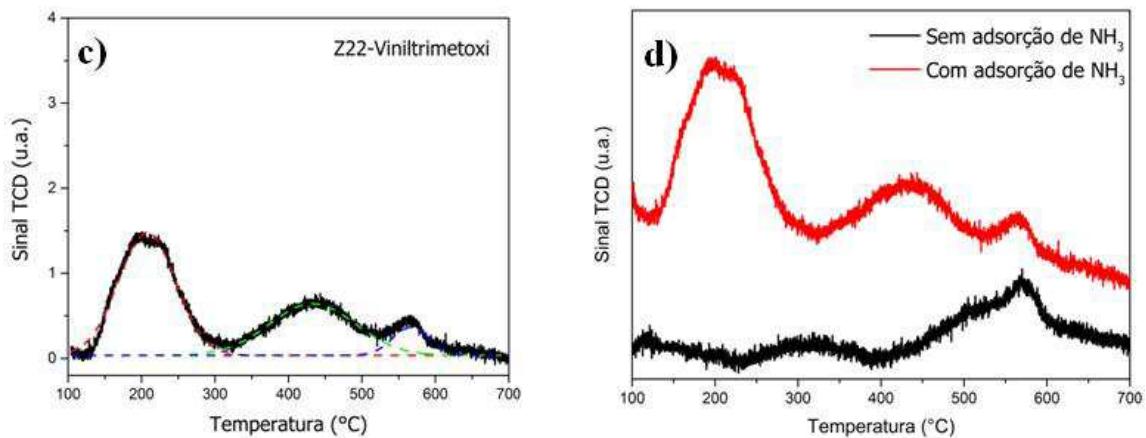


Figura 42 - Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras nanométricas. a) Z22-PLUR-P123, b) Z22-Brij93 c) Z22-Viniltrimetoxi e d) Z22-Viniltrimetoxi com e sem adsorção. (continua).



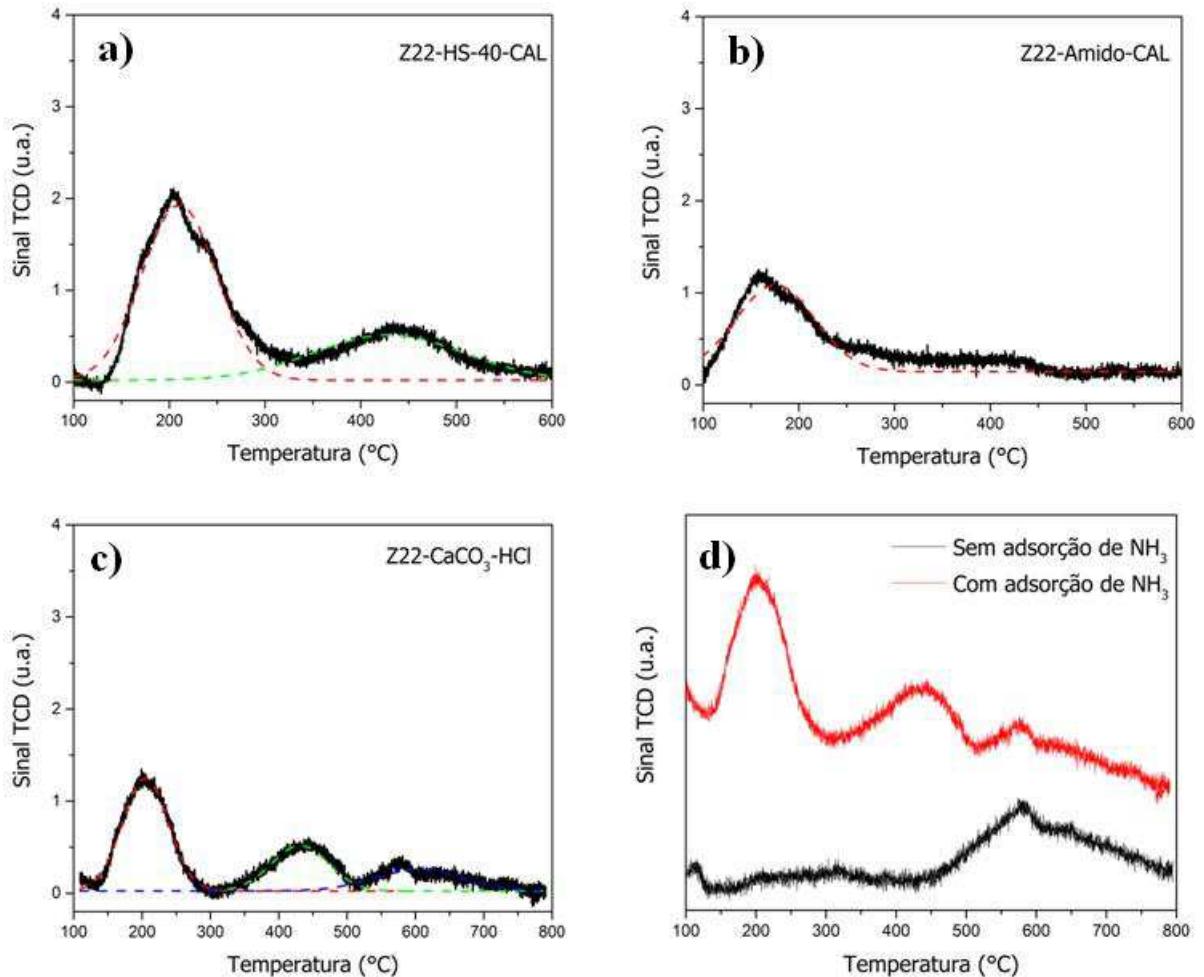
**Fonte:** O autor, 2019.

A Figura 42 apresenta as curvas de dessorção de amônia em função da temperatura para as amostras de ZSM-22 do grupo nanométrico, Z22-PLUR-P123 e Z22-Brij93. Os perfis de dessorção para essas duas amostras seguem o comportamento conforme visto anteriormente na Figura 41.

Os perfis de dessorção da amostra Z22-Viniltrimetoxi (Figura 42c), também do grupo nanométrico, apresentou um perfil diferente de todos os apresentados neste trabalho até o momento. Surgiu um terceiro pico na faixa de temperatura aproximada de 500 a 600 °C. A fim de averiguar se essa modificação no perfil, gerando o que pode ser uma acidez proveniente de sítios ácidos muito fortes ou de alguma decomposição do agente silanizante que não foi removido na etapa de calcinação. Uma nova análise de TPD-NH<sub>3</sub> foi realizada para essa análise, mas sem a etapa de adsorção, logo não deve aparecer nenhum pico. A Figura 42 d) apresenta o perfil de dessorção de amônia em função da temperatura para a amostra Z22-Viniltrimetoxi e o perfil obtido da análise sem a etapa de adsorção de amônia. O perfil de dessorção sem a etapa de adsorção apresentou um pico na região de temperatura entre 500 e 600 °C, logo o terceiro pico provavelmente foi devido à decomposição de alguma espécie do viniltrimetoxisilano que ficou ligada fortemente a superfície do catalisador e foi identificada pelo detector do TPD-NH<sub>3</sub>.

A Figura 43 apresenta as curvas de dessorção de amônia em função da temperatura para as amostras de ZSM-22 do grupo mesoporoso, Z22-HS40-CAL, Z22-Amido-CAL e Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl.

**Figura 43** - Perfis de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras mesoporosas. a) Z22-HS40-CAL, b) Z22-Amido-CAL c) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl e d) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl com e sem adsorção.



**Fonte:** O autor, 2019.

A Figura 43a) apresenta a curva de dessorção de amônia em função da temperatura para a amostra Z22-HS40-CAL. O perfil de dessorção foi similar aos de amostras típicas de zeólitas, como visto anteriormente nas Figuras 41 e 42.

Na Figura 43b) pode-se observar que a amostra Z22-Amido-CAL, divergindo das amostras anteriores, praticamente não apresenta dessorção de amônia acima de 350 C. Esse fato provavelmente ocorreu devido a obstrução dos poros do catalisador com o carbono do amido.

Já os perfis de dessorção de NH<sub>3</sub> para a amostra Z22- CaCO<sub>3</sub>-HCl foram semelhantes aos obtidos na amostra Z22-Viniltrimetoxi, com um terceiro pico na faixa de temperatura entre 500 e 600 °C. Provavelmente o motivo do aparecimento desse terceiro pico foi devido a decomposição do CaCO<sub>3</sub> que não foi removido pelo tratamento ácido com HCl.

A Tabela 10 apresenta os resultados das medidas de acidez dos catalisadores em função da quantidade de amônia adsorvida por massa de catalisador. As densidades dos sítios ácidos foram calculadas a partir das áreas dos picos de dessorção.

**Tabela 10** – Densidade de sítios ácidos para as amostras de ZSM-22.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade de sítios ácidos (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>)</b>		
	<b>Fraca</b>	<b>Forte</b>	<b>Total</b>
Z22-ADE	273	147	420
Z22-Me	153	215	367
Z22-Me-CS	307	133	440
Z22-PLUR-P123	121	133	255
Z22-Brij93	221	167	389
Z22-VinilTrimetoxi	185	128	313
Z22-HS40-CAL	300	126	426
Z22-Amido-CAL	159	0	159
Z22-CaCO <sub>3</sub> -HCl	136	71	207

**Fonte:** O autor, 2019.

Dentre as amostras do grupo micrométrico, a amostra Z22-Me-CS apresentou o maior valor de acidez total, sendo a maior parte composta por sítios fracos. Aparentemente a combinação do uso de pequenas quantidades de metanol e sementes de cristalização favoreceu a maior acidez do catalisador.

A amostra de maior acidez do grupo nanométrico foi a Z22-Brij93 para as duas faixas de acidez, com um valor 88% de acidez total relativa quando comparada a amostra Z22-Me-CS. Segundo Shao *et al.* (2017), que estudou o efeito do tamanho do cristal da zeólita ZSM-5 e suas propriedades catalíticas, a diminuição do tamanho do cristal gera uma menor acidez. Esse efeito também foi observado para a ZSM-22 no trabalho de Jamil *et al.* (2014b).

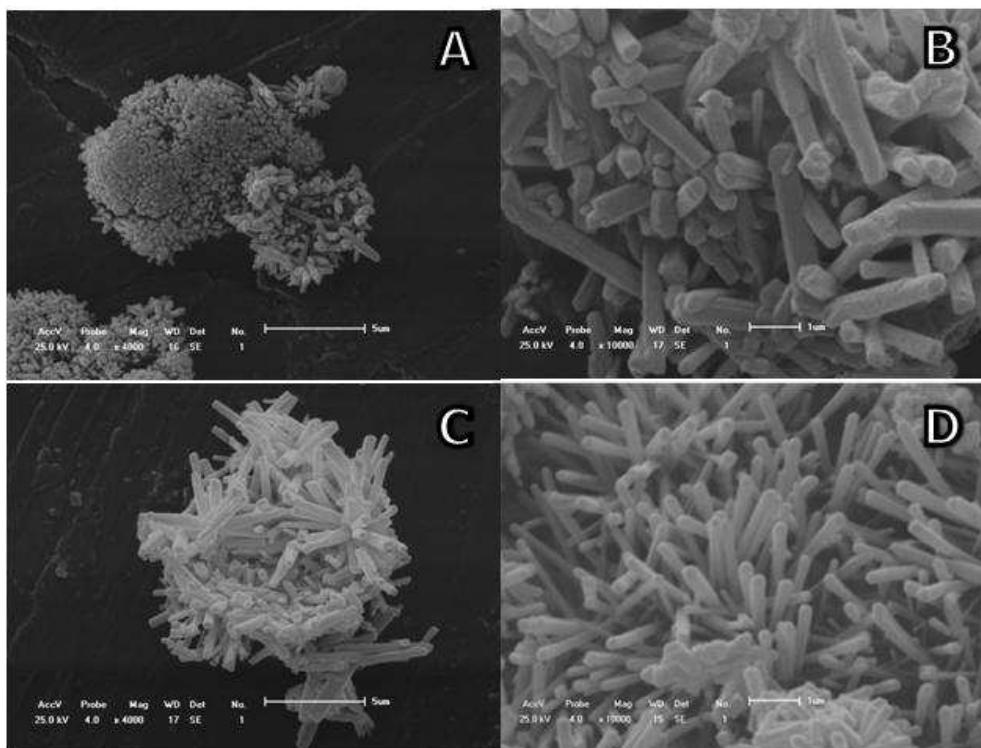
Para o grupo de amostras mesoporosas, a maior acidez obtida foi para a amostra Z22-HS40-CAL, com valor de 97% de acidez relativa quando comparada a amostra Z22-Me-CS. As fraturas geradas na superfície do catalisador provavelmente acabaram expondo mais espécies de alumínio para a adsorção de NH<sub>3</sub>, contrariando um pouco a literatura, visto que Verboekend *et al.* (2011) descreve que tratamentos alcalinos nos cristais de ZSM-22 implicam em certo nível de desaluminação da estrutura, acarretando em valores de acidez menores.

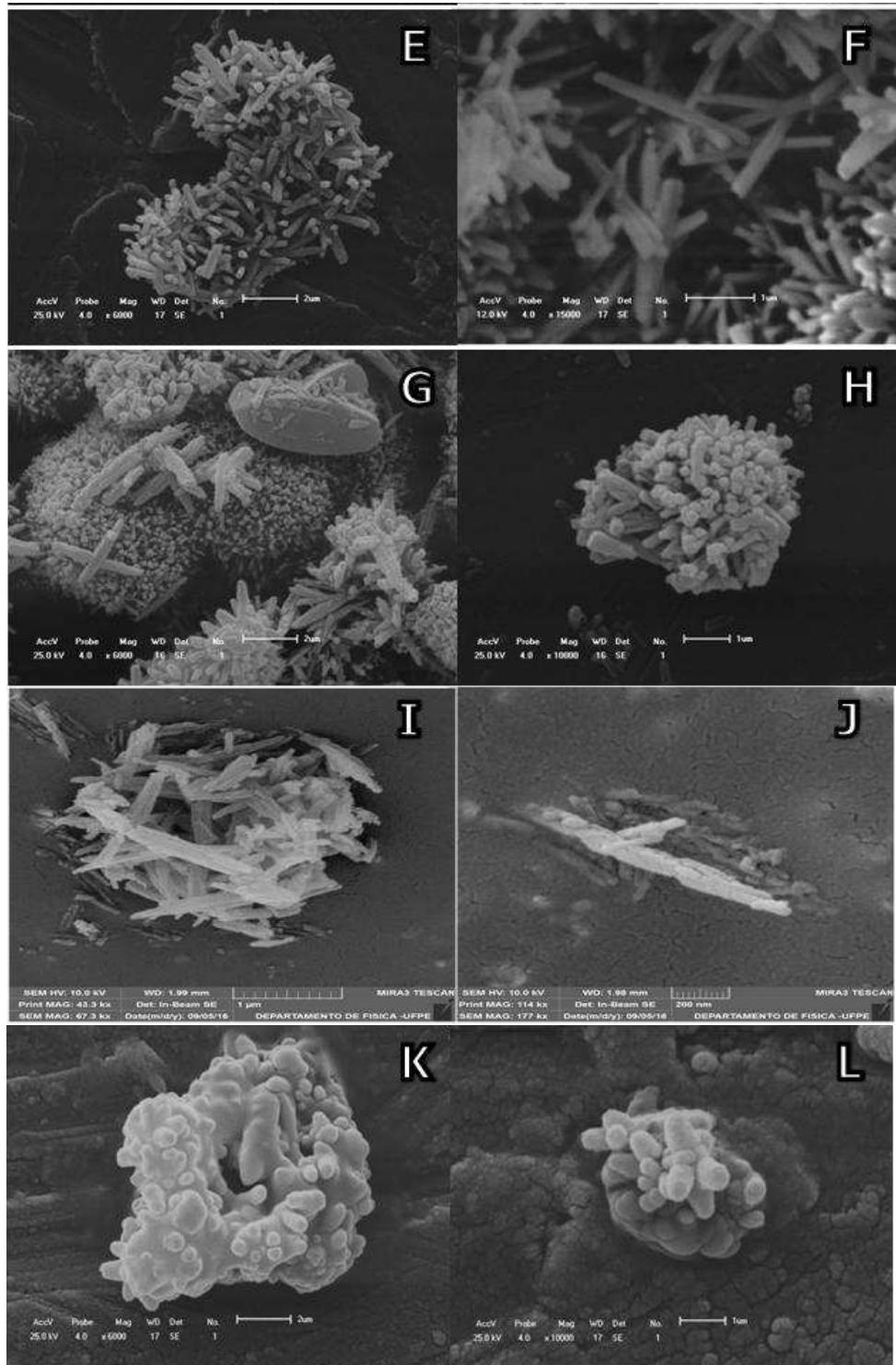
#### 4.1.6 Micrografias das ZSM-22

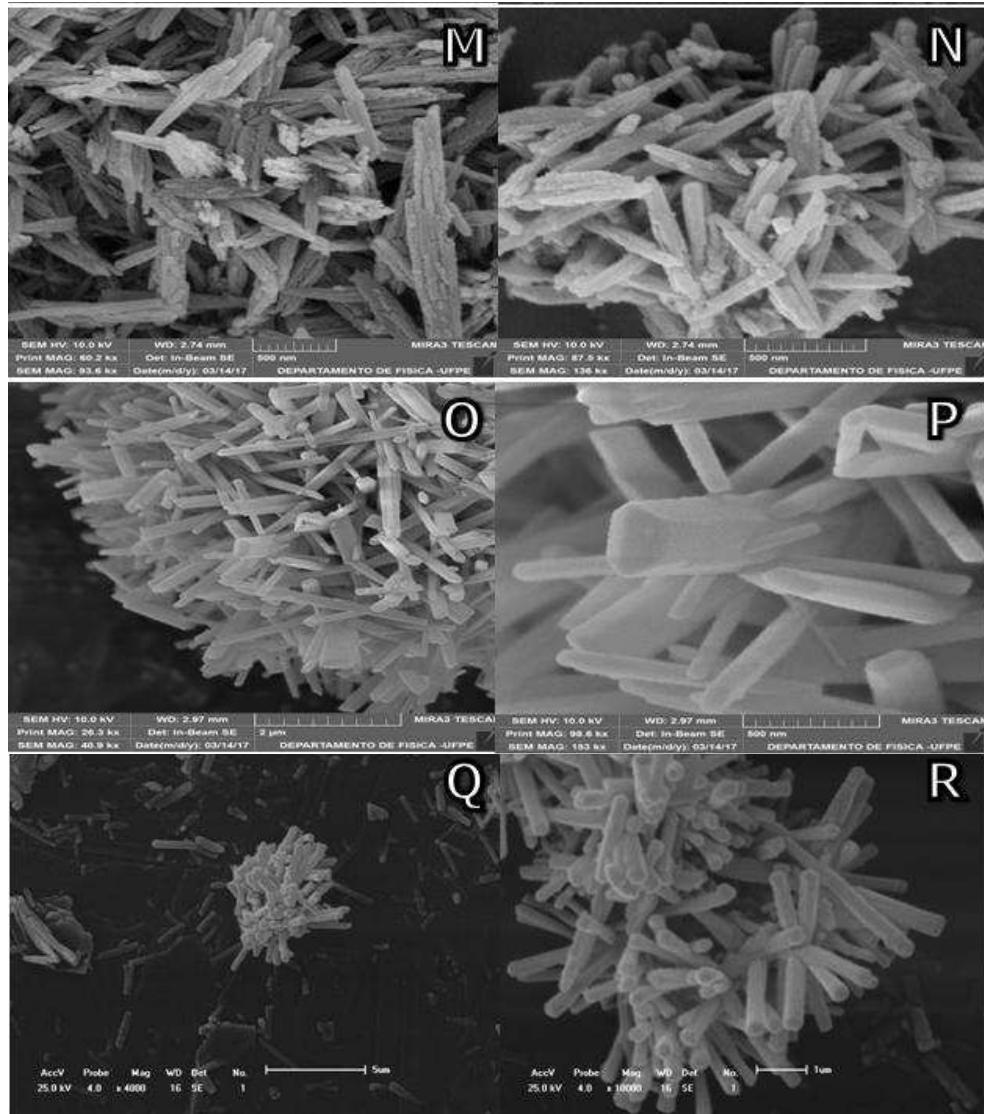
Após avaliação de acidez, as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura para verificar modificações na morfologia das partículas das zeólitas sintetizadas. Como foram utilizados dois equipamentos para essa caracterização a qualidade das imagens varia, e a comparação não é possível, mas mostram a morfologia geral das partículas que podem corroborar os resultados das caracterizações anteriores (adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia).

A Figura 44 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas para todos os grupos, micrométrica, nanométrica e mesoporosa.

**Figura 44** – Micrografia dos catalisadores sintetizados. A) Z22-ADE (x4.000); B) Z22-ADE (x10.000); C) Z22-Me (x4.000); D) Z22-Me (x10.000); E) Z22-Me-CS (x6.000); F) Z22-Me-CS (x15.000); G) Z22-PLUR-P123 (x5.000); H) Z22-PLUR-P123 (x8.000); I) Z22-Brij93 (x43.000); J) Z22-Brij93 (x114.000); K) Z22-VinilTrimetoxi (x6.000); L) Z22-VinilTrimetoxi (x10.000); M) Z22-HS40-CAL (x60.200); N) Z22-HS40-CAL (x87.500); O) Z22-Amido-CAL (x26.300); P) Z22-Amido-CAL (x98.600); Q) Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl (x4.000); R) Z22-Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl (x10.000).







**Fonte:** O autor, 2019.

De maneira geral, as micrografias das amostras micrométricas apresentam morfologia característica da ZSM-22, com cristais em formatos de agulha, com cerca de 2  $\mu\text{m}$ , que se aglomeraram formando uma partícula. Os diâmetros das partículas variaram entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ . O espaço entre agulhas (espaço intercristais, ou também chamados de pseudo-mesoporos) confere a característica mesoporosa ao material quando submetido a análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, como apresentado anteriormente.

Foi possível observar que a morfologia das partículas das amostras nanométricas, foram modificadas, mas ainda com características similares a cristais com forma de agulhas. Nas micrografias da amostra Z22-PLUR-P123 (Figuras 44G e 44H) observa-se aglomerados e cristais de tamanhos variados, mas de certa forma menores que os encontrados nas amostras

micrométricas (Figuras 44A a 44F). Na 44G, na parte superior direita, observou-se um grande cristal arredondado, provavelmente é um cristal de ZSM-5 que não foi detectado pelo DRX, visto que ZSM-5 é uma das principais fases contaminantes da ZSM-22 e a forma do cristal condiz com micrografia já apresentada por Xu *et al.* (2018).

Nas micrografias da amostra Z22-Brij93 (Figuras 44I e 44J) observou-se que a partícula é formada por cristais nanométricos com cerca de 200-300 nm de comprimento, também chamados por alguns autores de nanorods (Jamil *et al.* 2014a)

As micrografias da amostra Z22-Viniltrimetoxi (Figuras 44K e 44L) foram as que apresentaram uma mudança significativa na morfologia. Os cristais se mostraram mais agregados que as demais amostras estudadas, não apresentando cristais bem definidos.

As Figuras 44M a 44R apresentam as micrografias das amostras selecionadas do grupo mesoporoso (Z22- HS40-CAL, Z22-Amido-CAL e Z22-CaCO<sub>3</sub>-HCl). As micrografias da amostra cristalizada com a adição da sílica silanizada, Z22-HS40-CAL, (Figuras 44M e 44N) apresentaram fraturas ao longo dos cristais da ZSM-22, o que justifica os resultados de maiores valores de área externa e de volume de poros obtidos pela adsorção de nitrogênio. A sílica silanizada interagiu com o material, e provavelmente não ficou ligada a rede cristalina da zeólita, o que facilitou sua remoção através da dessilicatação e consequente formação das fraturas nos cristais.

As micrografias das amostras cristalizadas e tratadas a fim de se obter mesoporos continuaram com alta agregação de cristais em agulha. As micrografias da amostra Z22-Amido-CAL apresentaram cristais intercrescidos (Figuras 44O e 44P) com diâmetros em torno de 10-15 nm, ligados a um cristal principal com diâmetro e comprimento aproximado de 500 nm e 2 µm, respectivamente. Esse efeito é incomum na formação da ZSM-22, não sendo encontrado em nenhum relato na literatura.

As micrografias das amostras sintetizadas com CaCO<sub>3</sub> não apresentaram alterações na morfologia (Figuras 44Q e 44R).

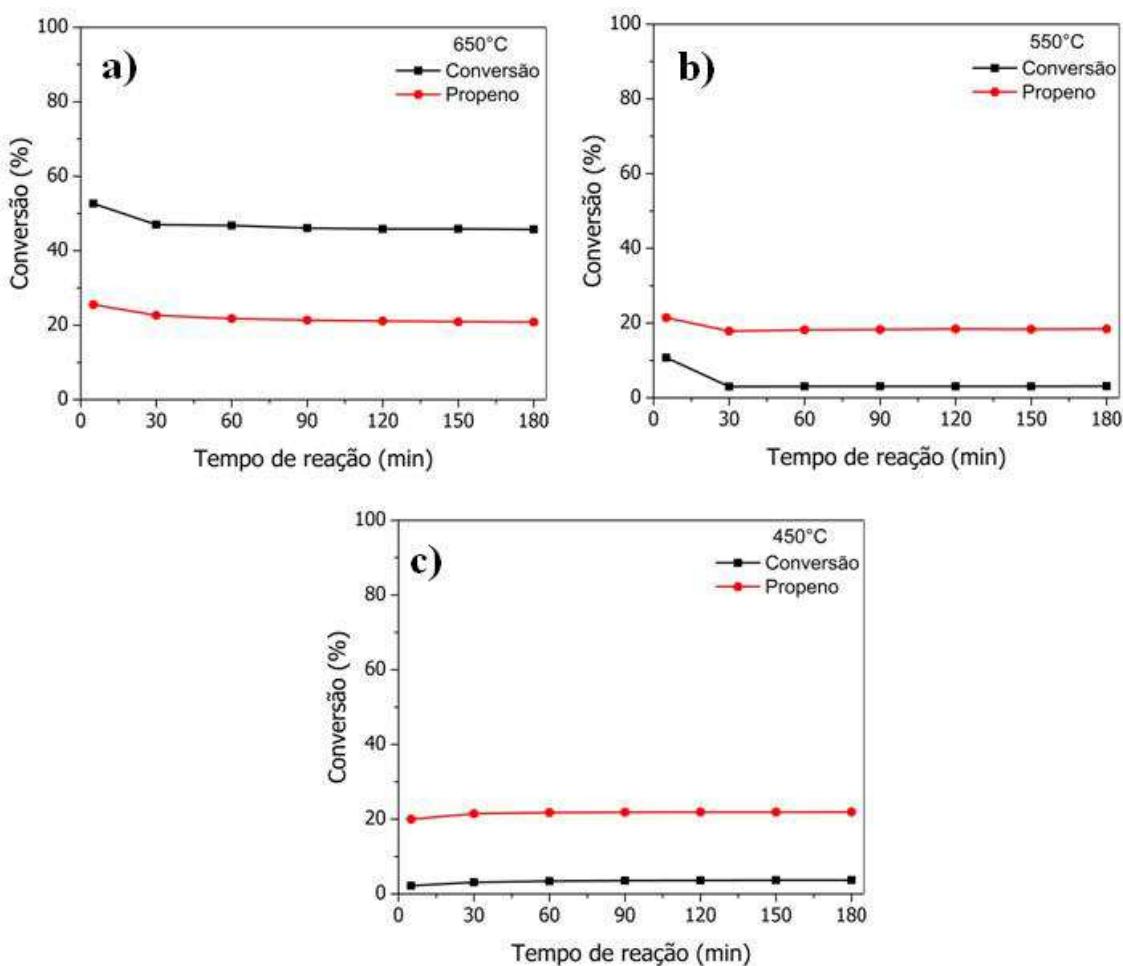
#### 4.2 CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO

De acordo com os resultados obtidos das medidas de acidez (TPD-NH<sub>3</sub>), foram selecionadas 3 amostras, sendo 1 para cada grupo sintetizado (micrométrico, nanométrico e

mesoporoso) para avaliação da atividade catalítica de craqueamento do n-heptano. As amostras com maiores valores de acidez total foram: Z22-Me-CS (micrométrica), Z22-Brij93 (nanométrica), e Z22-HS40-CAL (mesoporosa).

A Figura 45 apresenta as conversões e seletividade a propeno para a amostra microporosa Z22-Me-CS.

**Figura 45-** Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-Me-CS obtidas a 650, 550 e 450 °C: a) 650°C; b) 550 C; e c) 450° C.



**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Figura 45 a formação de propeno é praticamente igual para todos os tempos e temperaturas estudadas (em torno de 20%). A diminuição da temperatura acarreta menores taxas de conversão, evidenciando o efeito térmico na reação de craqueamento da molécula modelo. A Tabela 11 apresenta os dados obtidos para produção de propeno em relação a eteno, no catalisador Z22-Me-CS, visto que há trabalhos na literatura reportando que a razão propeno/eteno (P/E), em geral, não é maior que 0,6 como o desenvolvido por (Corma *et al.* (2017)).

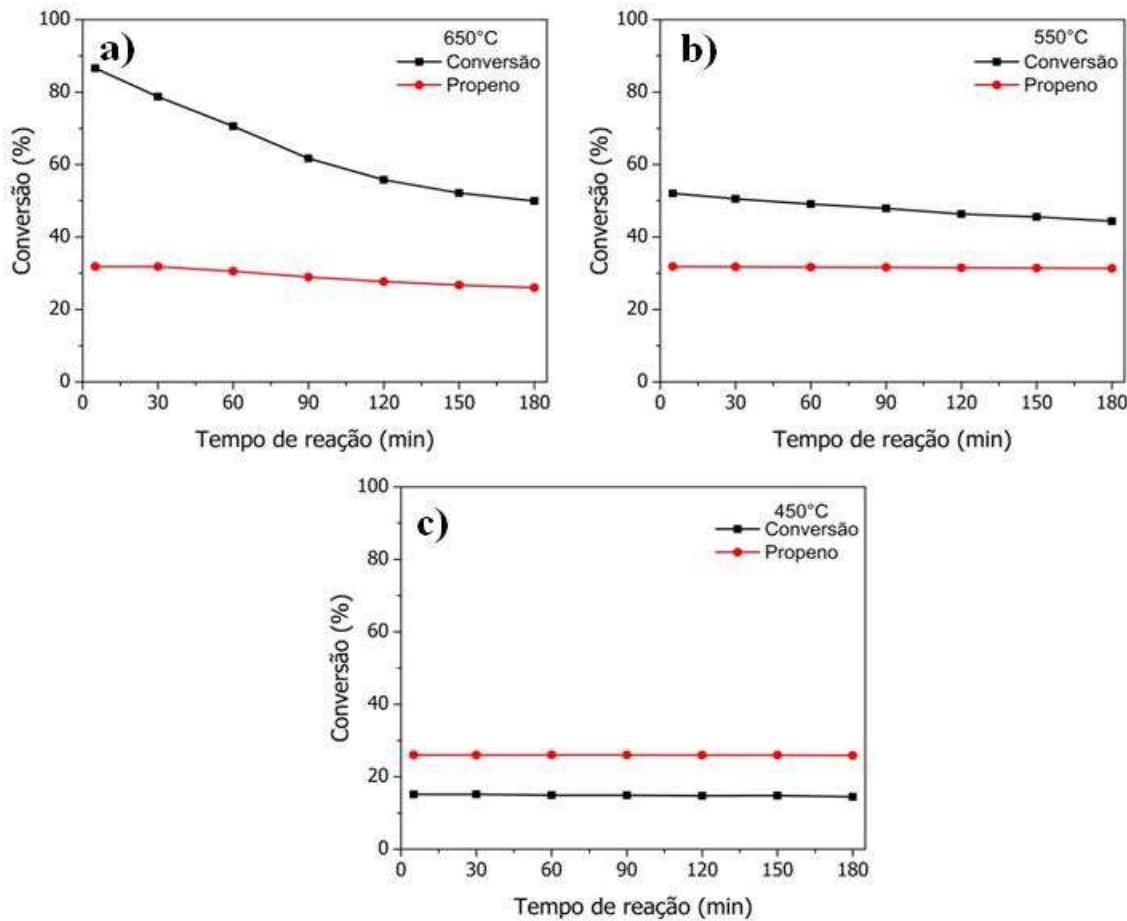
**Tabela 11** – Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-Me-CS.

Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)	Produção de C <sub>3</sub> (% molar)	Produção de C <sub>2</sub> (% molar)	Razão C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> [-]
450	5	20,0	5,1	4,0
	30	21,5	5,2	4,2
	60	21,8	5,1	4,3
	90	21,9	5,1	4,3
	120	21,9	5,1	4,3
	150	21,9	5,0	4,4
	180	22,0	5,0	4,4
550	5	21,5	29,8	0,7
	30	17,9	14,0	1,3
	60	18,2	13,8	1,3
	90	18,3	13,6	1,3
	120	18,4	13,6	1,3
	150	18,3	13,5	1,4
	180	18,4	13,6	1,4
650	5	25,5	38,6	0,7
	30	22,6	39,1	0,6
	60	21,8	38,6	0,6
	90	21,4	38,9	0,5
	120	21,1	39,2	0,5
	150	20,9	39,3	0,5
	180	20,8	39,5	0,5

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Tabela 11, temperaturas baixas, no caso 450°C, favorecem a formação de propeno, com valores de P/E entre 4,0 e 4,4. Com o aumento da temperatura (550 e 650 °C) a formação de eteno é favorecida e se obtém valores de P/E entre 0,5 (650 °C) e 1,4 (550 °C). A Figura 46 apresenta as conversões e seletividade a propeno para a amostra nanométrica Z22-Brij93.

**Figura 46** - Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-Brij93 obtidas a 650, 550 e 450 °C. a) 650°C; b) 550 C; e c) 450° C.



**Fonte:** O autor, 2019.

Conforme Figura 46, a amostra Z22-Brij93 de modo geral apresentou melhores resultados de conversão e formação de propeno, que a amostra micrométrica. Esse efeito provavelmente foi devido à diminuição do tamanho do cristal de ZSM-22, conforme já abordado por Jamil et al. (2018). Mesmo a reação na temperatura mais baixa avaliada, 450°C, a amostra Z22-Brij93 apresentou maior conversão e seletividade ao propeno que a amostra Z22-Me-CS a 550°C.

A Tabela 12 apresenta os dados obtidos para produção de propeno em relação ao eteno, no catalisador Z22-Brij93.

**Tabela 12** – Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-Brij93.

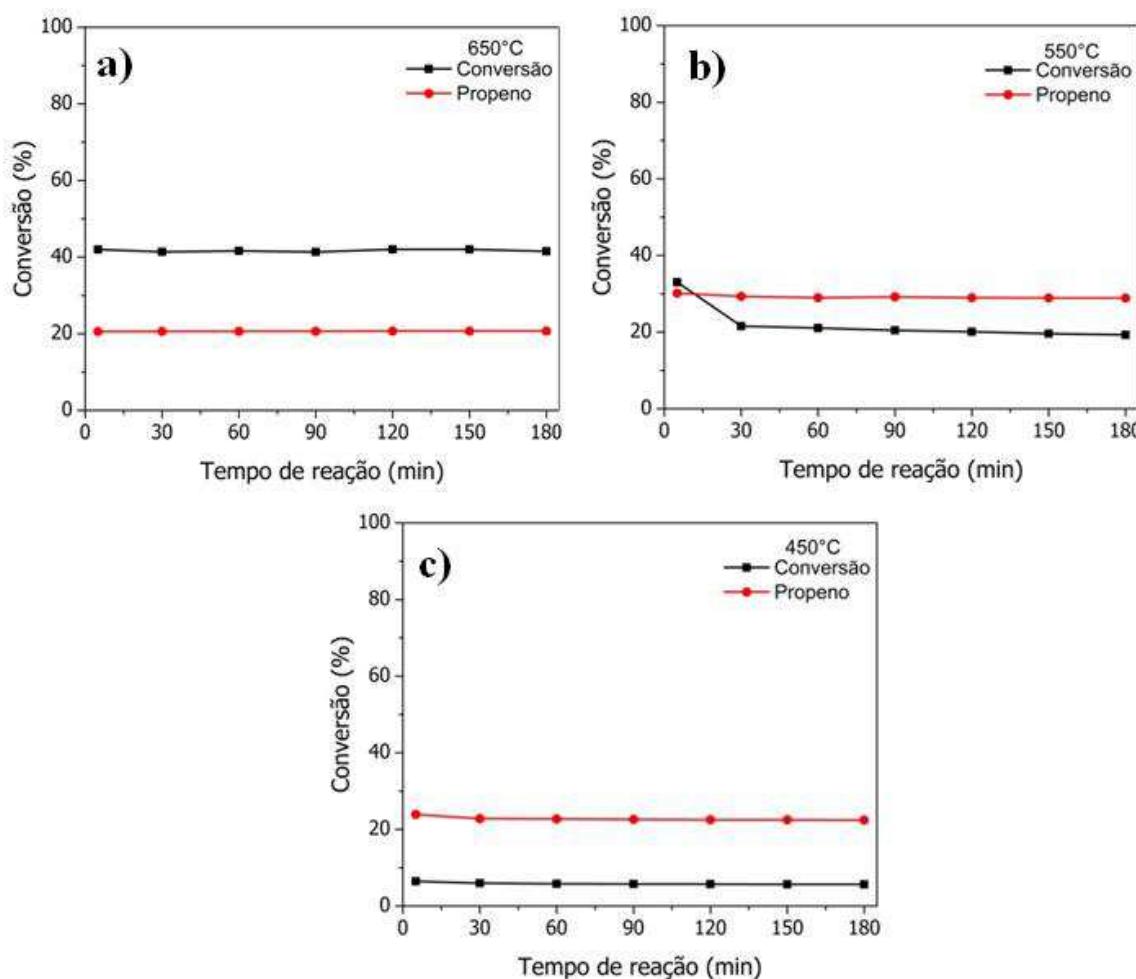
Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)	Produção de C <sub>3</sub> (% molar)	Produção de C <sub>2</sub> (% molar)	Razão C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> [ - ]
450	5	26,0	5,8	4,5
	30	26,0	5,7	4,6
	60	26,0	5,7	4,6
	90	26,0	5,7	4,6
	120	26,0	5,7	4,6
	150	26,0	5,7	4,6
	180	25,9	5,6	4,6
550	5	31,9	12,0	2,6
	30	31,8	10,4	3,0
	60	31,7	10,2	3,1
	90	31,6	10,1	3,1
	120	31,5	9,9	3,2
	150	31,4	9,9	3,2
	180	31,3	9,7	3,2
650	5	31,9	32,5	1,0
	30	31,8	28,9	1,1
	60	30,6	27,9	1,1
	90	29,0	28,0	1,0
	120	27,7	28,8	1,0
	150	26,7	29,8	0,9
	180	26,0	31	0,8

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Tabela 12, o catalisador Z22-Brij93 apresentou razão P/E = 4,6 para praticamente todo o tempo de reação avaliado, demonstrando ter um comportamento estável. O aumento da temperatura para 550 e 650 °C produziram razões P/E máxima foram de 3,2 e 1,1, respectivamente.

A Figura 47 apresenta as conversões e seletividade a propeno para a amostra nanométrica Z22-HS40-CAL.

**Figura 47** - Conversão e seletividade a propeno para a amostra Z22-HS40-CAL obtidas a 650, 550 e 450 °C. a) 650°C; b) 550 C; e c) 450° C.



**Fonte:** O autor, 2019.

Aparentemente a geração de mesoporos na amostra Z22-HS40-CAL proporcionou uma melhoria na atividade do catalisador, quando comparado aos resultados da amostra micrométrica. De acordo com a Figura 47, a formação de propeno obteve melhores resultados a temperatura de 550 °C (30%), embora sua conversão reduza pela metade em comparação a avaliação catalítica a 650 °C. Na temperatura de 450 °C a conversão ficou próxima a 6%,

enquanto a produção de propeno permanece em cerca de 22%. A Tabela 13 resume os dados obtidos para produção de propeno, em relação à eteno, no catalisador Z22-HS40-CAL.

**Tabela 13** – Dados obtidos das reações de craqueamento de n-heptano com a amostra Z22-HS40-CAL.

Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min)	Produção de C <sub>3</sub> (% molar)	Produção de C <sub>2</sub> (% molar)	Razão C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> [ - ]
450	5	23,9	4,0	6,0
	30	22,8	4,0	5,7
	60	22,7	4,0	5,7
	90	22,6	3,9	5,7
	120	22,5	3,9	5,8
	150	22,5	3,9	5,8
	180	22,5	3,9	5,8
550	5	19,8	30,2	1,5
	30	8,5	29,3	3,5
	60	8,3	29,0	3,5
	90	8,3	29,2	3,5
	120	8,2	29,0	3,5
	150	8,2	28,9	3,5
	180	8,3	28,9	3,5
650	5	20,6	41,6	0,5
	30	20,6	41,5	0,5
	60	20,6	41,5	0,5
	90	20,6	41,4	0,5
	120	20,7	41,5	0,5
	150	20,7	41,4	0,5
	180	20,7	41,4	0,5

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Tabela 13, o catalisador Z22-HS40-CAL apresentou razão P/E = 5,8 quando a reação é realizada a 450 °C. Enquanto que a 550 e 650 C as razões P/E máxima foram de 3,5 e 0,5, respectivamente.

De modo geral, todos os catalisadores apresentaram melhor desempenho catalítico à temperatura de 550°C, favorecendo assim a produção de propeno e comprometendo menos a conversão.

#### 4.3 CINÉTICA REMOÇÃO DO COQUE

Os catalisadores após reação (catalisadores coqueificados) foram submetidos à análise termogravimétrica para determinação do teor de coque de cada um, utilizando taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A Tabela 14 apresenta os valores de coque obtidos para cada catalisador e temperatura de reação.

**Tabela 14** – Valores de coque obtidos após craqueamento catalítico.

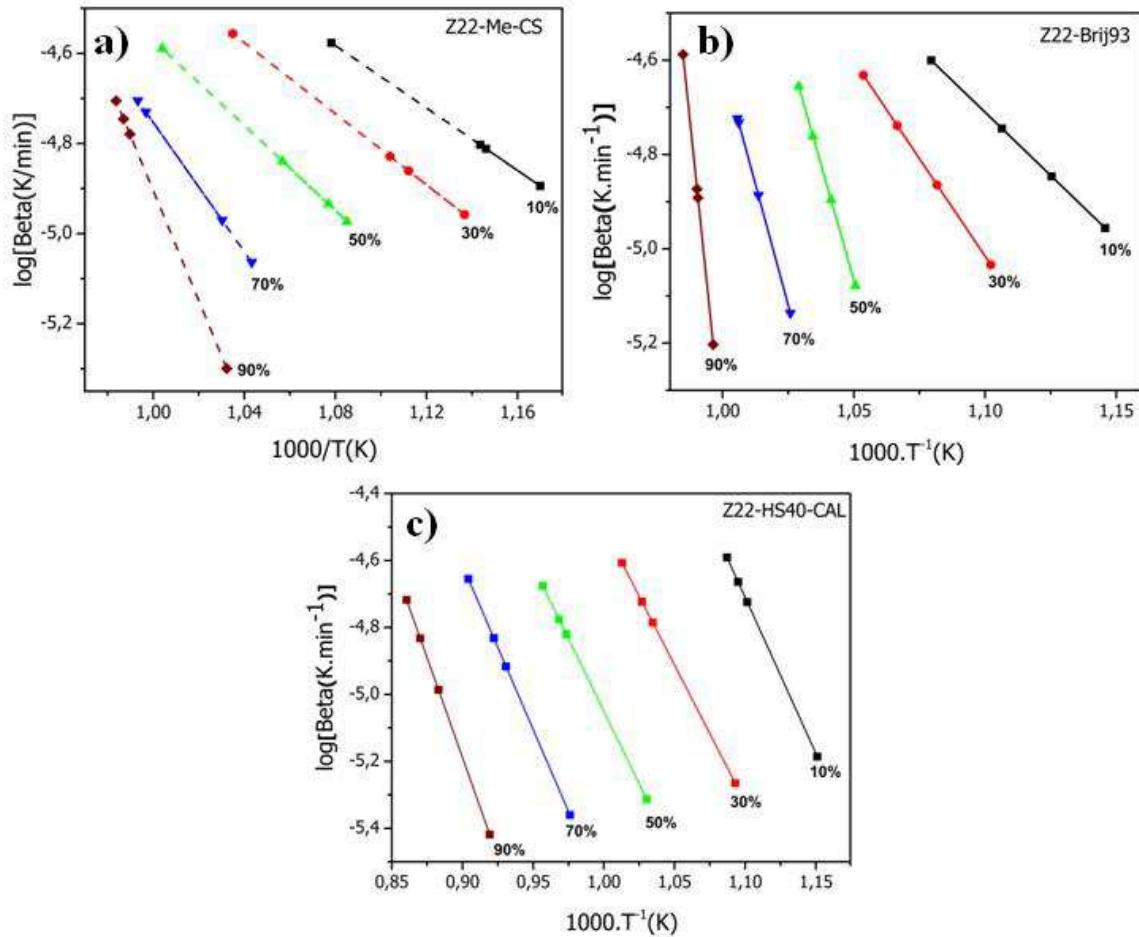
Teor de coque (%)	650°C	550°C	450°C
<b>Z22-Me-CS</b>	0,7	1,7	1,9
<b>Z22-Brij93</b>	3,3	1,7	2,4
<b>Z22-HS40-CAL</b>	0,7	1,5	1,2

**Fonte:** O autor, 2019.

De acordo com a Tabela 14, a temperatura de 550 °C formou praticamente o mesmo teor de coque para todos os catalisados avaliados, cerca de 1,5 – 1,7%. Como os catalisadores apresentaram melhor desempenho a 550 °C e teor de coque parecidos, eles foram utilizados para determinação da energia de ativação do processo de remoção do coque (regeneração do catalisador).

Para a determinação da energia de ativação da combustão do coque, análises adicionais para os 3 catalisadores coqueificados a 550°C, foram realizadas a taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As retas isoconversionais obtidas com a utilização da rotina apresentada no Apêndice – Rotina Origin, podem ser visualizadas na Figura 48.

**Figura 48** - Retas isoconversionais da cinética de combustão do coque após 180 minutos de reação obtidas pelo modelo cinético não isotérmico de Vyazovkin. a) Z22-Me-CS; b) Z22-Brij93; e c) Z22-HS40-CAL.



**Fonte:** O autor, 2019.

A partir das curvas da Figura 48 forma obtidas a parcela  $\log\beta$  vs.  $1/T$  para vários graus de conversão e com coeficiente angular igual a  $\partial \lg \beta / \partial(1/T)$  permitindo calcular a energia de ativação ( $E_a$ ), apresentada na Tabela 15

**Tabela 15** -  $E_a$  da combustão do coque presente nos catalisadores Z22-Me-CS, Z22-Brij93 e Z22-HS40.

Amostra	Temperatura (K)	Energia de ativação pelo método de Vyazovkin (KJ·mol <sup>-1</sup> )
Z22-Me-CS	723-1073	170
Z22-Brij93	723-1073	150
Z22-HS40-CAL	723-1073	88

**Fonte:** O autor, 2019.

Quanto maior a energia de ativação, mais difícil é remover o coque do catalisador. Como indicado na Tabela 15, os valores de Ea calculados pelo método não isotérmico proposto por Vyazovkin apresentaram valores semelhantes aos relatados por Ochoa *et al.*(2017), que descrevem energias de ativação para a combustão de coque entre 114 e 162  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Altos valores de energia de ativação estão associados ao coque formado em reações pobres em hidrogênio, como no craqueamento de hidrocarbonetos (HSU; ROBINSON, 2019).

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente capítulo apresenta as conclusões obtidas dos dados experimentais do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros dentro dos temas apresentados.

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas sínteses da zeólita ZSM-22 por diversas metodologias para obtenção de materiais com diferentes propriedades texturais. Os resultados das caracterizações efetuadas nos materiais sintetizados no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- As sínteses utilizando agentes direcionadores de estrutura, bem como o uso de metanol como co-solvente e de cristais sementes proporcionaram a obtenção da ZSM-22 micrométrica em tempos de cristalização que variam de 3 a 20 horas.
- Nas sínteses das amostras nanométricas observou que o envelhecimento do gel por longos períodos favorece a formação de fases contaminantes, sendo o tempo ideal de envelhecimento de 20 horas para sínteses na presença de polímeros, surfactantes ou agentes silanizantes. Os materiais formados nessas condições na presença de surfactantes apresentaram valores baixos de cristalinidade relativa, sendo um indicativo da diminuição dos tamanhos dos cristais.
- Dentre as metodologias empregadas para geração de mesoporos na ZSM-22, a adição de geradores de mesoporosidade secundária na mistura reacional foi o melhor método a obtenção de materiais com estruturas mais abertas, ou seja, contendo maiores valores de área superficial específica e áreas externas.
- As propriedades morfológicas das amostras de ZSM-22 obtidas pelos vários métodos de síntese avaliados nesse estudo são similares, formadas tipicamente, por cristais individuais em forma de agulhas. Essa preferência por formação de cristais alongados está relacionada à natureza unidimensional dos poros da ZSM-22 e a tendência de crescimento dos cristais na mesma direção desses poros.
- Os valores de acidez dos materiais medidos por TPD de NH<sub>3</sub> não foram correlacionados com seu desempenho catalítico no craqueamento do n-heptano.

Enquanto que na reação a 650 °C, praticamente, só foi observado o efeito do craqueamento térmico, a diminuição da temperatura para 550 °C e 450 °C, favorecerem um aumento da seletividade de formação de propeno em relação ao eteno. O efeito da diminuição do tamanho dos cristais é evidenciado na reação de craqueamento a 450 °C através dos maiores valores de conversão.

- Dentre os catalisadores avaliados na reação modelo de craqueamento do n-heptano, o catalisador mais promissor foi o sintetizado na presença do surfactante Brij93, pois apresentou melhores resultados de conversão a temperaturas baixas e maior seletividade ao propeno.
- Os catalisadores mesoporosos apresentaram uma maior resistência a deposição de coque em temperaturas elevadas e menor energia de ativação para combustão do mesmo.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar as quantidades de polímeros, surfactantes ou silanizantes nas misturas reacionais para avaliar a influência no tamanho dos cristais e/ou aglomerados de partículas.
- Quantificar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis dos catalisadores, mediante a técnica de espectroscopia de absorção na região de infravermelho após adsorção de piridina.
- Avaliar a influência do CTMABr na formação da zeólita ZSM-5.
- Avaliar o catalisador Z22-Brij93 em outras reações modelos de FCC.
- Propor mecanismo de formação e remoção do coque sobre o catalisador Z22-Brij93.

## REFERÊNCIAS

- ABILDSTRØM, J. O.; KEGNÆS, M.; HYTOFT, G.; MIELBY, J.; KEGNÆS, S. Synthesis of mesoporous zeolite catalysts by in situ formation of carbon template over nickel nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 232–237, maio 2016.
- ABREVAYA, H. Cracking of naphtha range alkanes and naphthenes over zeolites. In: RUREN XU, ZI GAO, J. C. AND W. Y. (Ed.). . **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 2007. p. 1244–1251.
- AFROUKHTEH-LANGAROUDI, N.; TARIGHI, S.; KHONAKDARA, H. A. Catalytic Cracking of n-Hexane and n-Heptane over ZSM-5 Zeolite: Influence of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio. **Petroleum Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 457–463, 2018.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, n. 1–2, p. 41–49, 2004.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; RODRÍGUEZ, J. M. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 504–513, 2008.
- AL-KHATTAF, S.; SAEED, M. R.; AITANI, A.; KLEIN, M. T. Catalytic Cracking of Light Crude Oil to Light Olefins and Naphtha over E-Cat and MFI: Microactivity Test versus Advanced Cracking Evaluation and the Effect of High Reaction Temperature. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 5, p. 6189–6199, 2018.
- ALFARO, S.; RODRÍGUEZ, C.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P. Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. **Materials Letters**, v. 61, n. 23–24, p. 4655–4658, 2007.
- ALOTAIBI, F. M.; GONZÁLEZ-CORTÉS, S.; ALOTIBI, M. F.; XIAO, T.; AL-MEGREN, H.; YANG, G.; EDWARDS, P. P. Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. **Catalysis Today**, v. 317, p. 86–98, 2018.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L.; OLSON, D. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 12
- BARRI, S. A. I.; HOWARD, P.; TELFORD, C. D. **Crystalline alumino silicates, a process for producing them and their use as catalysts** Grã Betanha, 1982. Disponível em: <<http://www.google.com.sg/patents/EP0057049A1?cl=und>>
- BLAY, V.; LOUIS, B.; MIRAVALLES, R.; YOKOI, T.; PECCATIELLO, K. A.; CLOUGH, M.; YILMAZ, B. Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 10, p. 6542–6566, 2017.
- BORADE, R. B.; ADNOT, A.; KALIAGUINE, S. Acid sites in Al-ZSM-22 and Fe-ZSM-22. **Zeolites**, v. 11, n. 7, p. 710–719, 1991.
- BROACH, R. W.; JAN, D.-Y.; LESCH, D. A.; KULPRATHIPANJA, S.; ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P. Zeolites. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. .

- BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, n. June 2016, p. 3–16, dez. 2017.
- CAMPO, P. DEL; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; SVELLE, S.; BEATO, P. Impact of post-synthetic treatments on unidirectional H-ZSM-22 zeolite catalyst: Towards improved clean MTG catalytic process. **Catalysis Today**, v. 299, n. May 2017, p. 135–145, 2018.
- CHEN, X.; YAN, W.; CAO, X.; YU, J.; XU, R. Fabrication of silicalite-1 crystals with tunable aspect ratios by microwave-assisted solvothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 217–222, 2009.
- CHEN, Z.; LIU, S.; WANG, H.; NING, Q.; ZHANG, H.; YUN, Y.; REN, J.; LI, Y. W. Synthesis and characterization of bundle-shaped ZSM-22 zeolite via the oriented fusion of nanorods and its enhanced isomerization performance. **Journal of Catalysis**, v. 361, p. 177–185, 2018.
- CORMA, A.; CORRESA, E.; MATHIEU, Y.; SAUVANAUD, L.; AL-BOGAMI, S.; AL-GHRAMI, M. S.; BOURANE, A. Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 12–46, 2017.
- CORMA, A.; MELO, F. V.; SAUVANAUD, L.; ORTEGA, F. Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 699–706, out. 2005.
- CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL, P. J. IM-5 zeolite for steam catalytic cracking of naphtha to produce propene and ethene. An alternative to ZSM-5 zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 460–461, p. 106–115, 2013.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.
- DYBALLA, M.; OBENAUS, U.; ROSENBERGER, M.; FISCHER, A.; JAKOB, H.; KLEMM, E.; HUNGER, M. Post-synthetic improvement of H-ZSM-22 zeolites for the methanol-to-olefin conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 233, p. 26–30, 2016.
- FENG, Z.; WANG, W.; WANG, Y.; BAI, X.; SU, X.; YANG, L.; WU, W. Hydroisomerization of n-decane over the Pd/ZSM-22 bifunctional catalysts: The effects of dynamic and static crystallization to the zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 274, n. 5746, p. 1–8, jan. 2019.
- FILHO, J. G. A. P.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 507–512, 2005.
- FLANIGEN, E. M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. **Zeolites in Industrial Separations and Catalysis**. 1. ed. Great Britain: Wiley-VCH, 2010.
- FOLLMANN, S.; ERNST, S. Influence of the pore architecture on the selective conversion of ethene to propene and butenes over medium pore zeolites. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 4414–4419, 2016.

- GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: New findings and open questions. **Cryst. EngComm**, v. 18, n. 5, p. 650–664, 2016.
- GRASSIAN, V. H. Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Oxide-Based Nanomaterials in Environmental Processes. In: ERICKSON, L. E.; KOODALI, R. T.; RICHARDS, R. M. (Eds.). . **Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications**. Washington: American Chemical Society, 2010. v. 104p. 15–33.
- GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. DO C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.
- GU, F. N.; WEI, F.; YANG, J. Y.; LIN, N.; LIN, W. G.; WANG, Y.; ZHU, J. H. New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 8, p. 2442–2450, 2010.
- GUISET, M.; GILSON, J.-P. Zeolites for cleaner technologies. In: GUISET, M.; GILSON, J.-P. (Eds.). . **Zeolites for Cleaner Technologies**. London: Imperial College Press, 2002. v. 3p. 1–28.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 83–96, 2001.
- HOGAN, P. J.; STEWART, A.; WHITTAM, T. V. **Zeolites** Great British, 1982.
- HOLM, M. S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 3–16, 2011.
- HOSOKAWA, H.; OKI, K. Synthesis of Nanosized A-type Zeolites from Sodium Silicates and Sodium Aluminates in the Presence of a Crystallization Inhibitor. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 7, p. 586–587, 2003.
- HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. **Petroleum Science and Technology**. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- IEA. **World Energy Outlook 2018**. International Energy Agency.
- INAGAKI, M.; TOYODA, M.; SONEDA, Y.; TSUJIMURA, S.; MORISHITA, T. Templatated mesoporous carbons: Synthesis and applications. **Carbon**, v. 107, p. 448–473, 2016.
- IUPAC. Disponível em: <<https://iupac.org/>>. Acesso em: 8 ago. 2019.
- IZA. Disponível em: <[http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?-db=crystal\\_data&-lay=web&-max=25&STC=TON&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=TON&-find)>. Acesso em: 27 abr. 2019.
- JAMIL, A. K.; MURAZA, O. Facile control of nanosized ZSM-22 crystals using dynamic crystallization technique. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 1, p. 130–139, 2016.
- JAMIL, A. K.; MURAZA, O.; AHMED, M. H.; ZAINALABDEEN, A.; MURAMOTO, K.; NAKASAKA, Y.; YAMANI, Z. H.; YOSHIKAWA, T.; MASUDA, T. Hydrothermally stable acid-modified ZSM-22 zeolite for selective propylene production via steam-assisted catalytic cracking of n-hexane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 30–39, 2018.

- JAMIL, A. K.; MURAZA, O.; AL-AMER, A. M. The role of alcohols and diols as co-solvents in fabrication of TON zeolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 112–119, 2015.
- JAMIL, A. K.; MURAZA, O.; AL-AMER, A. M. Microwave-assisted solvothermal synthesis of ZSM-22 zeolite with controllable crystal lengths. **Particuology**, v. 24, p. 138–141, 2016.
- JAMIL, A K; MURAZA, O.; SANHOOB, M.; TAGO, T.; KONNO, H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Controlling naphtha cracking using nanosized TON zeolite synthesized in the presence of polyoxyethylene surfactant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 338–345, 2014.
- JAMIL, A. K; MURAZA, O.; YOSHIOKA, M.; AL-AMER, A. M.; YAMANI, Z. H.; YOKOI, T. Selective Production of Propylene from Methanol Conversion over Nanosized ZSM-22 Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 50, p. 19498–19505, 2014.
- JO, C.; JUNG, J.; SHIN, H. S.; KIM, J.; RYOO, R. Capping with multivalent surfactants for zeolite nanocrystal synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 38, p. 10014–10017, 2013.
- KOKOTAILO, G. T.; SCHLECKER, J. L.; DWYER, F. G.; VALYOCSIK, E. W. The framework topology of ZSM-22: A high silica zeolite. **Zeolites**, v. 5, n. 6, p. 349–351, 1985.
- KOMVOKIS, V.; TAN, L. X. L.; CLOUGH, M.; PAN, S. S.; YILMAZ, B. Zeolites in Fluid Catalytic Cracking (FCC). In: XIAO, F.-S.; MENG, X. (Eds.). **Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications**. Green Chemistry and Sustainable Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. p. 271–297.
- KONNO, H.; OKAMURA, T.; NAKASAKA, Y.; TAGO, T.; MASUDA, T. Effects of crystal size and Si/Al ratio of MFI-type zeolite catalyst on n-hexane cracking for light olefin synthesis. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 55, n. 4, p. 267–274, 2012.
- KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447–467, 2016.
- \_\_\_\_\_. Facile and rapid synthesis of highly crystalline mesoporous zeolite FAU. **Materials Letters**, v. 236, p. 390–393, fev. 2019.
- KUMAR, R.; KUMAR, A.; SHARMA, N. K.; KAUR, N.; CHUNDURI, V.; CHAWLA, M.; SHARMA, S.; SINGH, K.; GARG, M. Soft and hard textured wheat differ in starch properties as indicated by trimodal distribution, morphology, thermal and crystalline properties. **PLoS ONE**, v. 11, n. 1, p. 1–14, 2016.
- LI, S.; LI, J.; DONG, M.; FAN, S.; ZHAO, T.; WANG, J.; FAN, W. Strategies to control zeolite particle morphology. **Chemical Society Reviews**, 2019.
- LI, W.; SUN, L.; XIE, L.; DENG, X.; GUAN, N.; LI, L. Coordinatively unsaturated sites in zeolite matrix: Construction and catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 9, p. 1255–1281, 2019.
- LIU, S.; REN, J.; ZHANG, H.; LV, E.; YANG, Y.; LI, Y.-W. Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 335, p. 11–23, 2016.

- LIU, S.; REN, J.; ZHU, S.; ZHANG, H.; LV, E.; XU, J.; LI, Y.-W. Synthesis and characterization of the Fe-substituted ZSM-22 zeolite catalyst with high n-dodecane isomerization performance. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 485–496, 2015.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. 10,11 . **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- MARTENS, J. A.; JAMMAER, J.; BAJPE, S.; AERTS, ALEXANDER. LORGUILLOUX, YANNICK. KIRSCHHOCK, C. E. A. **Simple synthesis recipes of porous materials Microporous and Mesoporous Materials**, 2011.
- MARTENS, J. A.; VERBOEKEND, D.; THOMAS, K.; VANBUTSELE, G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GILSON, J. P. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite. **Catalysis Today**, v. 218–219, p. 135–142, 2013.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.
- MINTOVA, S.; JABER, M.; VALTCHEV, V. Nanosized microporous crystals: emerging applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7207–7233, 2015.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.
- NIU, P.; LIU, P.; XI, H.; REN, J.; LIN, M.; WANG, Q.; CHEN, X.; JIA, L.; HOU, B.; LI, D. Design and synthesis of Pt/ZSM-22 catalysts for selective formation of iso-Dodecane with branched chain at more central positions from n-Dodecane hydroisomerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 310–320, jul. 2018.
- NIU, P.; XI, H.; REN, J.; LIN, M.; WANG, Q.; JIA, L.; HOU, B.; LI, D. High selectivity for n-dodecane hydroisomerization over highly siliceous ZSM-22 with low Pt loading. **Catal. Sci. Technol.**, v. 7, n. 21, p. 5055–5068, 2017.
- OCHOA, A.; IBARRA, Á.; BILBAO, J.; ARANDES, J. M.; CASTAÑO, P. Assessment of thermogravimetric methods for calculating coke combustion-regeneration kinetics of deactivated catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 171, p. 459–470, nov. 2017.
- OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO, J.; NARA, Y.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 8, p. 882–883, 2000.
- PARK, Y. K.; LEE, C. W.; KANG, N. Y.; CHOI, W. C.; CHOI, S.; OH, S. H.; PARK, D. S. Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 14, n. 2, p. 75–84, 2010.
- PARKER, L. ; BIBBY, D. Synthesis and some properties of two novel zeolites, KZ-1 and KZ-2. **Zeolites**, v. 3, n. 1, p. 8–11, jan. 1983.
- PARMAR, S.; PANT, K. K.; JOHN, M.; KUMAR, K.; PAI, S. M.; NEWALKAR, B. L. Hydroisomerization of n-hexadecane over Pt/ZSM-22 framework: Effect of divalent cation exchange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 404–405, p. 47–56, 2015.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, PRAIR K. (Eds.). . **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 1–17.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. **Comunicado Técnico**, v. 107, p. 1–5, jul. 2009.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1–2, p. 1–17, 2011.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. **Energy**, v. 31, n. 4, p. 425–451, 2006.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229–243, 2015.

SAZAMA, P.; PASTVOVA, J.; KAUCKY, D.; MORAVKOVA, J.; RATHOUSKY, J.; JAKUBEC, I.; SADOVSKA, G. Does hierarchical structure affect the shape selectivity of zeolites? Example of transformation of n-hexane in hydroisomerization. **Journal of Catalysis**, v. 364, p. 262–270, 2018.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013.

SHAO, J.; FU, T.; CHANG, J.; WAN, W.; QI, R.; LI, Z. Effect of ZSM-5 crystal size on its catalytic properties for conversion of methanol to gasoline. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1, p. 75–83, 2017.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S. Coke removal of the HZSM-12 zeolite with different silica/alumina ratio kinetic study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 699–704, 2004.

SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V. DE; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR JÚNIOR, N. R.; ALENCAR, S. L.; MACIEL, P. A. M.; SANTOS, J. R.; SARMENTO, L. R. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; SILVA, A. O. S. Preparation of ZSM-22 zeolite with hierarchical pore structure. **Materials Letters**, v. 218, p. 119–122, 2018.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 3–9, ago. 2001.

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Towards a molecular understanding of shape selectivity. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 671–678, 2008.

SONG, W.; JUSTICE, R. E.; JONES, C. A.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. Synthesis , Characterization , and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. **Langmuir**. v. 20, p. 8301–8306, 2004.

SOUSA, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; QUINTELA, P. H. L.; BARBOSA, C. B. M.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of zeolite P by desilication and recrystallization of zeolites ZSM-22 and ZSM-35. **Materials Letters**, v. 217, p. 259–262, abr. 2018.

- SOUSA, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; TEIXEIRA, C. M.; ARCANJO, A. P.; FRETY, R.; PACHECO, J. G. A. Fast synthesis of ZSM-22 zeolite by the seed-assisted method of crystallization with methanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 192–200, dez. 2017.
- STÖCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 3, p. 257–292, 2005.
- TAKAHASHI, N.; KURODA, K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14336–14353, 2011.
- TAKATSU, K.; KAWATA, N. **Crystalline Silicates and Process for the production thereof**, 1983.
- TEKETEL, S.; SKISTAD, W.; BENARD, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; BEATO, P.; SVELLE, S. Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 26–37, 2012.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. 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.
- THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeólita synthesis. In: ROBSON, H. (Ed.). **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 21–23.
- TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 5th. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- VALTCHEV, V.; MAJANO, G.; MINTOVA, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 263–290, 2013.
- VALTCHEV, V.; TOSHEVA, L. Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6734–6760, 2013.
- VALYOCSEK, E. W.; PA, Y. **Synthesis of Zeolite ZSM-22**, 1984.
- VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.-P.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, n. 10, p. 3408–3416, 2011.
- 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, 2011a.
- \_\_\_\_\_. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 879, 2011b.

- 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.
- VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics of Polymers: The Decade Past. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 3, p. 1600615, fev. 2017.
- VYAZOVKIN, S. .; LESNIKOVICH, A. . Estimation of the pre-exponential factor in the isoconversional calculation of effective kinetic parameters. **Thermochimica Acta**, v. 128, p. 297–300, jun. 1988.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340–341, p. 53–68, 1999.
- WANG, L.; YANG, W.; XIN, C.; LING, F.; SUN, W.; FANG, X.; YANG, R. Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB. **Materials Letters**, v. 69, p. 16–19, fev. 2012.
- WANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Q. Fabrication of hierarchical ZSM-22 hollow sphere. **Materials Letters**, v. 244, n. January, p. 96–99, jun. 2019.
- WANG, Y.; WANG, X.; WU, Q.; MENG, X.; JIN, Y.; ZHOU, X.; XIAO, F.-S. Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite. **Catalysis Today**, v. 226, p. 103–108, maio 2014.
- WEISZ, P. B. Molecular Shape Selective Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 52, p. 2091–2103, 1980.
- XU, S.; ZHANG, X.; CHENG, D. GUO; CHEN, F.; REN, X. Effect of hierarchical ZSM-5 zeolite crystal size on diffusion and catalytic performance of n-heptane cracking. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 12, n. 4, p. 780–789, 2018.
- YAO, G.; LEI, J.; ZHANG, X.; SUN, Z.; ZHENG, S.; KOMARNENI, S. Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite. **Materials Research Bulletin**, v. 107, n. April, p. 132–138, 2018.
- ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZHANG, M.; LIU, X.; YAN, Z. Soluble starch as in-situ template to synthesize ZSM-5 zeolite with intracrystal mesopores. **Materials Letters**, v. 164, p. 543–546, fev. 2016.
- ZHANG, X.; CHENG, D. GUO; CHEN, F.; ZHAN, X. n-Heptane catalytic cracking on hierarchical ZSM-5 zeolite: The effect of mesopores. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 352–359, 2017.
- ZHU, H.; LIU, Z.; WANG, Y.; KONG, D.; YUAN, X.; XIE, Z. Nanosized CaCO<sub>3</sub> as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 1134–1139, 2008.

## APÊNDICE A – ROTINA ORIGIN

// Procedimento semi-automatizado para esse obter as Ea em função de Conversão a partir de 4 curvas TG obtidas com 4 taxas de // aquecimento diferentes (betas)

// -----Instruções para Utilização deste Script -----

// 1. Criar uma worsheet no Origin contendo 8 colunas;

// IMPORTANTE: APAGUE TODAS AS DEMAIS JANELAS DO ARQUIVO, O IDEAL É SEMPRE COMEÇAR COM UM NOVO

// ARQUIVO NO ORIGIN E COPIAR OS DADOS PARA AS 8 COLUNAS RECÉM CRIADAS;

// 2. Preencher com as curvas Temperatura (em K) vs Massa (% da massa inicial);

// 3. As colunas 1 e 2 se refere as curvas com beta1 (menor taxa de aquecimento),as 3, e 4 com beta2, 5 e 6 com beta3 e 7 e 8 com beta4;

// 4. Especifique aqui dentro desse script os valores de beta1,beta2, beta3 e beta4 em K/min;

// 5. Especifique a seguir os valores de Xi (inicio do evento de perda de massa) em K e Xf (termino do evento de perda de massa) em K

// 6. Esses valores são os mesmo para todas as curvas TG´s obtidas com os diferentes valores de beta's;

// 7. Marque todo o conteudo desse script teclando o atalho "CTRL+A" e em seguida tecle "CTRL+C"

// 8. Abra a janela do "CommandWindow" no menu Windowa do origin ou tecle o atalho "alt+3";

// 9. Clique dentro da janela do "CommandWindow" e tecle "CTRL+V" e em seguida tecle "ENTER" para rodar;

// 10. Se tudo deu certo, vai aparece uma janela com um gráfico [Graph3] que conterá as curvas de Ea vs. Xa e uma reta

// com o valor médio de Ea. Além de diversos workbook e worksheet com os demais dados;

// OBSERVAÇÃO: ESSE SCRIPT FOI TESTADO NO ORIGINLAB 2016 APENAS;

```

// ----- Calculo da conversão e Interpolação dos dados para passo de conversão = 5%
-----
beta1=4.0; //aqui são repassado os valores dos betas usados no TG para a cinética
beta2=8.0; // este script só funciona para 4 taxas Beta1,2, 3 e 4. Não dará certo para 3 nem para 5 taxas
beta3=16.0; // os valores de beta pode ser quaisquer, desde que relativamente diferentes;
beta4=32.0;
wks.ncols = 32; //aqui o número de colunas do worksheet é aumentada para 32
window -a Book1; // ativa o Book1 como workbook 1;
wks.col1.type = 4; // especifica que as colunas 1, 3, 5 e 7 são do tipo X
wks.col3.type = 4;
wks.col5.type = 4;
wks.col7.type = 4;

//-----Analisar a Curva TG e DTG e determinar Xi e Xf
Xi=670.0; //ponto inicial do evento que se deseja fazer o estudo cinético, Temperatura em K do inicio do evento de perda de massa
Xf=820.0; //ponto final do evento que se deseja fazer o estudo cinético, Temperatura em K do final do evento de perda de massa

// Esse pontos serão os mesmo para as curvas TG's de diferentes taxas (valores de beta)

//-----Comando para interpolar beta1=5
wks.col9.lname$ =Interpolated X1;
wks.col10.lname$ =Interpolated Y1;
interp1xy    iy:=Col(2)    method:=0    npts:=200    xmin:=Xi    xmax:=Xf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(9),Col(10));

```

```

//----- Calculo da conversão beta1=5

col(11)=((Col("Interpolated Y1")[1]-Col("Interpolated Y1"))/(Col("Interpolated Y1")[1]-Col("Interpolated Y1")[200]))*100;

wks.col11.type = 4;

col(12)=1000/Col("Interpolated X1");

wks.col12.type = 1;

//-----Comando para interpolar beta2=10

wks.col13.lname$ =Interpolated X2;

wks.col14.lname$ =Interpolated Y2;

interp1xy iy:=Col(4) method:=0 npts:=200 xmin:=Xi xmax:=Xf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(13),Col(14));

//----- Calculo da conversão beta2=10

col(15)= ((Col("Interpolated Y2")[1]-Col("Interpolated Y2"))/(Col("Interpolated Y2")[1]-Col("Interpolated Y2")[200]))*100;

wks.col15.type = 4;

col(16)=1000/Col("Interpolated X2");

wks.col16.type = 1;

//-----Comando para interpolar beta3=15

wks.col17.lname$ =Interpolated X3;

wks.col18.lname$ =Interpolated Y3;

interp1xy iy:=Col(6) method:=0 npts:=200 xmin:=Xi xmax:=Xf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(17),Col(18));

```

```

//----- Calculo da conversão beta3=15

col(19)= ((Col("Interpolated Y3")[1]-Col("Interpolated Y3"))/(Col("Interpolated Y3")[1]-Col("Interpolated Y3")[200]))*100;

wks.col19.type = 4;

col(20)=1000/Col("Interpolated X3");

wks.col20.type = 1;

//-----


//-----Comando para interpolar beta4=20

wks.col21.lname$ =Interpolated X4;

wks.col22.lname$ =Interpolated Y4;

interp1xy iy:=Col(8) method:=0 npts:=200 xmin:=Xi xmax:=Xf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(21),Col(22));

//----- Calculo da conversão beta4=20

col(23)= ((Col("Interpolated Y4")[1]-Col("Interpolated Y4"))/(Col("Interpolated Y4")[1]-Col("Interpolated Y4")[200]))*100;

wks.col23.type = 4;

col(24)=1000/Col("Interpolated X4");

wks.col24.type = 1;

//-----


// ----- Interpolação para a faixa de X=5 a 95% (19 pontos)-----
Xci=5.0; //ponto inicial da conversão
Xcf=95.0; //ponto final da conversão
//-----Para beta1=5

wks.col25.lname$ =Conversao X1;
wks.col26.lname$ =1000/T Y1;

```

```
interp1xy      iy:=Col(12)      method:=0      npts:=19      xmin:=Xcixmax:=Xcf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(25),Col(26));
```

//-----Para beta2=10

```
wks.col27.lname$ =Conversao X2;
wks.col28.lname$ =1000/T Y2;
interp1xy      iy:=Col(16)      method:=0      npts:=19      xmin:=Xcixmax:=Xcf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(27),Col(28));
```

//-----Para beta3=15

```
wks.col29.lname$ =Conversao X3;
wks.col30.lname$ =1000/T Y3;
interp1xy      iy:=Col(20)      method:=0      npts:=19      xmin:=Xcixmax:=Xcf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(29),Col(30));
```

//-----Para beta4=20

```
wks.col31.lname$ =Conversao X4;
wks.col32.lname$ =1000/T Y4;
interp1xy      iy:=Col(24)      method:=0      npts:=19      xmin:=Xcixmax:=Xcf
oy:=[Book1]Sheet1!(col(31),Col(32));
```

//-----Plotando as curvas de Conversão (%) vs T em (K)

```
wks.col11.type = 1;
wks.col11.lname$ = Beta1 = $(beta1) (K/min);
wks.col15.type = 1;
wks.col15.lname$ = Beta2 = $(beta2) (K/min);
wks.col19.type = 1;
wks.col19.lname$ = Beta3 = $(beta3) (K/min);
wks.col23.type = 1;
```

```
wks.col23.lname$ = Beta4 = $(beta4) (K/min);

plotxy ((9,11), (13,15),(17,19),(21,23)) plot:=200 o:=[Graph1]1!;

set %C -w 1500;

layer.y.from=-5;

layer.y.to=105;

layer.y.inc=20;

layer.y.majorTicks=0;

layer.y.minorTicks=3;

xb.text$=Temperatura (K);

yl.text$=Conversão(%);

layer.x.opposite =1;

layer.y.opposite =1;

window -a Book1;

wks.col11.type = 4;

wks.col15.type = 4;

wks.col19.type = 4;

wks.col23.type = 4;
```

// -----Criando o newbook com os dados interpolados do book1-----

```
- newbooksheet:=3;

wks.ncols = 4;
```

//----- Preencher uma coluna a partir de outra pulando uma -----

```
ia=1;

ib=0;

for( ii = 1 ; ii< 39 ; ii+=2)

{

copydatairng:=[Book1]Sheet1!col(26)[ia] orng:=[Book2]Sheet1!col(1)[ii];

ib=ii+1;
```

```

col(1)[ib]=(LOG(beta1/((1000/col(1)[ii])*(1000/col(1)[ii]))));
ia=ia+1;
};

ia=1;
ib=0;
for( ii = 1 ; ii< 39 ; ii+=2)
{
copydatairng:=[Book1]Sheet1!col(28)[ia] orng:=[Book2]Sheet1!col(2)[ii];
ib=ii+1;
col(2)[ib]=(LOG(beta2/((1000/col(2)[ii])*(1000/col(2)[ii]))));
ia=ia+1;
};

ia=1;
ib=0;
for( ii = 1 ; ii< 39 ; ii+=2)
{
copydatairng:=[Book1]Sheet1!col(30)[ia] orng:=[Book2]Sheet1!col(3)[ii];
ib=ii+1;
col(3)[ib]=(LOG(beta3/((1000/col(3)[ii])*(1000/col(3)[ii]))));
ia=ia+1;
};

ia=1;
ib=0;
for( ii = 1 ; ii< 39 ; ii+=2)
{
copydatairng:=[Book1]Sheet1!col(32)[ia] orng:=[Book2]Sheet1!col(4)[ii];
ib=ii+1;
col(4)[ib]=(LOG(beta4/((1000/col(4)[ii])*(1000/col(4)[ii]))));
ia=ia+1;
};

```

```

};

// -----Transposição de uma worksheet-----

wtranspose;

//-----

//-----codigo para definir as colunas de impares como do tipo X e nomear
de Z1 a Z38 -----

for( ii = 1 ; ii <= wks.ncols ; ii+=2)
{
  ia=ii+1;
  wks.col$(ii).name$ =Z$(ii);

  wks.col$(ia).name$ =Z$(ia);
  wks.col$(ii).type = 4;
}

//-----Plotar os dados de Xavs 1000/T -----

plotxy
((1,2),(3,4),(5,6),(7,8),(9,10),(11,12),(13,14),(15,16),(17,18),(19,20),(21,22),(23,24),(25,26),
27,28),(29,30),(31,32),(33,34),(35,36),(37,38)) plot:=201 o:=[Graph2]1!;

//layer.y.from=0;
layer.x.opposite =1;
layer.y.opposite =1;
layer.x.majorTicks=6;
layer.y.minorTicks=1;
yl.text$=Log[Beta/T2];
xb.text$=1000/T(K);

```

```

//-----Realiza a regressão linear os dados de Xavs 1000/T -----
window -a Book2;
page.active = 2;
wks.ncols = 38;
page.active = 1;
iib=0;
iic=0;
for( ii = 1 ; ii <= wks.ncols; ii+=2)
{
    iib=ii+1;

    fitLRiy:=(col$(ii),col$(iib));
oy:=([Book2]Sheet2!col$(ii),[Book2]Sheet2!col$(iib));

    iic=iic+1;
page.active = 3;
col(1)[iic]=fitLR.b;
col(2)[iic]=fitLR.berr;
col(3)[iic]=fitLR.a;
col(4)[iic]=fitLR.aerr;
col(5)[iic]=fitLR.r;
col(6)[iic]=5*iic;
col(7)[iic]=-ln(10)*8.314*fitLR.b;
col(8)[iic]=ln(10)*8.314*fitLR.berr;
page.active = 1;

};

//-----Plota as linhas do ajuste sobre os pontos experimentais-----
page.active = 2;

```

```

iid=0;
for( ii = 1 ; ii <= wks.ncols ; ii+=2)
{
ia=ii+1;
iid=iid+1;
wks.col$(ii).name$ =L$(ii);
wks.col$(ii).lname$ =FitLR X$(iid);
wks.col$(ia).name$ =L$(ia);
wks.col$(ia).lname$ =FitLR Y$(iid);
wks.col$(ii).type = 4;
};

plotxy
((1,2),(3,4),(5,6),(7,8),(9,10),(11,12),(13,14),(15,16),(17,18),(19,20),(21,22),(23,24),(25,26),
(27,28),(29,30),(31,32),(33,34),(35,36),(37,38)) plot:=200 o:=[Graph2]1!;

set %C -w 1000;

//-----Renomea as colunas [Book2]Sheet3 e calcula
Ea e o Erro de Ea-----
page.active = 3;
for( ii = 1; ii <= 19; ii+=1)
{
col(9)[ii]=mean(col(7));
col(10)[ii]=0;
};
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(1) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(2) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(3) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(4) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(5) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(6) width:=16;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(7) width:=24;

```

```

wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(8) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(9) width:=12;
wcolwidthirng:=[Book2]Sheet3!Col(10) width:=16;
wks.col1.name$ =InclinB;
wks.col1.lname$ =Inclinacao B;
wks.col1.type = 1;
wks.col2.name$ =ErroB;
wks.col2.lname$ =Erro de B;
wks.col3.name$ =IntercA;
wks.col3.lname$ =Intercepto A;
wks.col4.name$ =ErroA;
wks.col4.lname$ =Erro de A;
wks.col5.name$ =CoefR;
wks.col5.lname$ =Coeficiente R;
wks.col6.type = 4;
wks.col6.name$ =ConvX;
wks.col6.lname$ =Conversao (%);
wks.col7.name$ =Ea;
wks.col7.lname$ =Energia de Ativacao (kJ/mol);
wks.col8.type = 3;
wks.col8.name$ =ErroEa;
wks.col8.lname$ =Erro de Ea;
wks.col9.name$ =EaMed;
wks.col9.lname$ =Ea Medio;
wks.col10.name$ =EaErro;
wks.col10.lname$ =Ea+Erro;
//-----Criando uma colunas com Valores de Ea±erro-----
int ii=1;
int np=20;

```

```

string num$="A";
string erro$="B";
string res$="C";
For(ii=1;ii<np;ii++)
{
num$$=(col(7)[ii],.2);
erro$$=(col(8)[ii],.2);
res$=num$ + "±" + erro$;
col(10)[ii]$=res$;
};

//-----Plota a Curvas de EavsXa-----
plotxy ((6,7,8),(6,9)) plot:=202 o:=[Graph3]1!;
set %C -w 1000;
layer.x.opposite =1;
layer.y.opposite =1;
layer.y.from=0;
// layer.y.to=250;
layer.y.inc=50;
layer.y.majorTicks=0;
layer.y.minorTicks=4;
layer.x.from=0;
layer.x.to=100;
layer.x.majorTicks=6;
layer.y.minorTicks=1;
yl.text$=Energia de Ativação (kJ/mol);
xb.text$=Conversão (%);

//-----
window -a Book2;
page.active = 2;

```

```
iid=0;  
for( ii = 1 ; ii <= wks.ncols ; ii+=2)  
{  
ia=ii+1;  
iid=iid+1;  
wks.col$(ii).name$ =L$(ii);  
wks.col$(ii).lname$ =FitLR X$(iid);  
wks.col$(ia).name$ =L$(ia);  
wks.col$(ia).lname$ =FitLR Y$(iid);  
wks.col$(ii).type = 4;  
};  
window -a Graph3;  
//-----
```