

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ZÉOLITAS ZSM-12 MESOPOROSAS – TEXTURA, CRISTALINIDADE E ATIVIDADE
ÁCIDA PARA O CRAQUEAMENTO DE CICLOEXANO

KELE TATIANE GOMES CARVALHO

SÃO CARLOS – SP – BRASIL

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ZÉOLITAS ZSM-12 MESOPOROSAS – TEXTURA, CRISTALINIDADE E ATIVIDADE
ÁCIDA PARA O CRAQUEAMENTO DE CICLOEXANO

KELE TATIANE GOMES CARVALHO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de São Carlos, como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de Doutora em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González

SÃO CARLOS – SP – BRASIL

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C331zm Carvalho, Kele Tatiane Gomes.
Zéolitas ZSM-12 mesoporosas – textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano / Kele Tatiane Gomes Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2014. 142 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise. 2. Craqueamento catalítico. 3. Zeólita ZSM-12. 4. Síntese hidrotérmica. 5. Geração de mesoporos. I. Título.

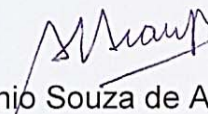
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **KELE TATIANE GOMES CARVALHO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 12 DE SETEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
Orientador / UFSCar



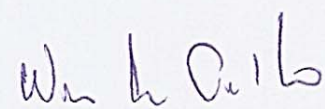
Antonio Souza de Araujo
UFRN



Alexandre de Castro Leiras Gomes
UFRJ



Eliezer Ladeia Gomes
UNIFESP



Wagner Alves Carvalho
UFABC

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, minha fonte de força e sabedoria.

A minha família, principalmente aos meus pais, Maria Gomes Carvalho e Francisco Gomes de Carvalho (*in memoria*), por todo apoio que me deram durante toda a minha vida, sempre com muito amor e carinho.

Ao professor Ernesto A. Urquieta-González pela orientação, pela amizade e por todos os ensinamentos durante o meu doutoramento.

Aos professores participantes da banca de defesa deste doutorado, Antonio Souza de Araujo, Alexandre de Castro Leiras Gomes, Eliezer Ladeia Gomes e Wagner Alves Carvalho pelas sugestões, pela atenção e pelo cuidado ao lerem meu texto.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, principalmente àqueles que compõem o corpo docente da área de pesquisa em Catálise, pelo apoio e pelo estímulo em todos os sentidos durante a realização do curso.

A todos os meus amigos que de algum modo colaboraram para a realização deste trabalho. Sobretudo, agradeço aos colegas do LabCat, sem citar nomes para não correr risco de omissões, por todo apoio, pelo carinho, pela amizade e, principalmente, por fazerem meus dias mais agradáveis.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química pela atenção, pela dedicação e pela eficiência com as quais realizam as suas atividades diárias que possibilitam a execução de grande parte dos nossos trabalhos científicos.

Por fim, agradeço ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro, que permitiu-me dedicar exclusivamente às atividades acadêmicas.

RESUMO

A pesquisa abordou a geração de mesoporosidade na zeólita ZSM-12 (MTW). Numa primeira parte estudou-se a síntese da ZSM-12 via metodologia convencional (hidrotérmica) e na presença de um agente direcionador de mesoporos, o organossilano cloreto de 3-(trimetoxi-silil)propil-octadecildimetil amônio (TPOAC). Verificou-se a influência das razões TPOAC/SiO₂ e H₂O/SiO₂ e, também, da temperatura, tempo de envelhecimento da mistura reacional e tempo de tratamento hidrotérmico. Na segunda parte estudou-se a formação de mesoporosidade por tratamento pós-síntese com solução alcalina (NaOH). Para a otimização desse tratamento, variou-se a concentração da solução de NaOH e a temperatura. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X, análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear do ²⁷Al e dessorção de amônia à temperatura programada. Pelas análises de difratometria de raios X e refinamento de Rietveld, verificou-se um decréscimo da cinética de cristalização com o aumento da razão TPOAC/SiO₂ e uma tendência à cristalização simultânea das fases MTW e MFI com o aumento da razão H₂O/SiO₂, da temperatura e do tempo de envelhecimento. Foi possível obter ZSM-12 mesoporosa com alta pureza e cristalinidade somente com pequenas quantidades de TPOAC e tempos de cristalização relativamente longos. Para as zeólitas ZSM-12 tratadas em meio básico, houve a formação de mesoporos na faixa de 2,9 a 23 nm devido à extração de silício da rede cristalina, o que provocou uma diminuição do volume de microporos e um aumento da acidez total pela diminuição da razão Si/Al. No craqueamento de cicloexano em fase gasosa a 400 °C, as zeólitas sintetizadas com TPAOC, embora a presença de mesoporosidade tenha provocado uma diminuição na acidez total, apresentaram conversões semelhantes às da zeólita convencional com mínima desativação catalítica, o que foi atribuído à boa transferência de massa e menor formação de coque. As zeólitas ZSM-12 tratadas com NaOH exibiram atividade e estabilidade similares às obtidas na presença de TPOAC. Pela sua maior proporção de sítios ácidos fortes, a zeólita ZSM-12 convencional apresentou rendimentos maiores a hidrocarbonetos C₂ a C₄ do que as zeólitas contendo mesoporos, com estas últimas apresentando maior rendimento a hidrocarbonetos C₆.

Palavras-chave: Zeólita ZSM-12; geração de mesoporos; craqueamento catalítico.

ABSTRACT

The research addressed the generation of mesoporosity in the zeolite ZSM-12 (MTW). In the first part we studied the synthesis of ZSM-12 via conventional methodology and in the presence of a mesopore directing agent, organosilane [3-(Trimethoxy-silyl)propyl] octadecyldimethylammonium chloride (TPOAC). It was verified to influence the TPOAC/SiO₂ and H₂O/SiO₂ ratios and, also the aging of the reaction mixture, temperature and time of the hydrothermal treatment. In the second part we studied the formation of mesoporosity by post-synthesis treatment with alkaline solution (NaOH). For optimization of such treatment the concentration of the NaOH solution and the temperature were varied. The zeolites were characterized by X-ray diffraction, chemical analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy, N₂ adsorption/desorption, scanning electron microscopy, nuclear magnetic resonance of ²⁷Al, and temperature-programmed desorption of ammonia. By the analyses of X-ray diffraction and Rietveld refinement, we verified a decrease in crystallization kinetics with increasing TPOAC/SiO₂ ratio and a tendency for simultaneous crystallization of MFI and MTW phases with increasing H₂O/SiO₂ ratio, temperature and aging time. It was possible to obtain mesoporous ZSM-12 with high purity and crystallinity with only small quantities of TPOAC and relatively long crystallization times. For ZSM-12 zeolites treated in basic medium, there was the formation of mesopores in the range from 2.9 to 23 nm due to the silicon extraction from the crystalline framework, which caused a decrease in the volume of micropores and an increase in the total acidity, assigned to the decrease in Si/Al ratio. In the cracking of cyclohexane at 400 °C, although the presence of mesoporosity had caused a decrease in the total acidity, the zeolites synthesized with TPOAC showed similar conversions to conventional zeolite with minimal catalytic deactivation, which was attributed to the better mass transfer and less coke formation. The ZSM-12 zeolites treated with NaOH exhibited activity and stability similar to those obtained in the presence of TPOAC. By its higher proportion of strong acid sites, the conventional ZSM-12 zeolite showed higher hydrocarbon yields in the range from C₂ to C₄ in comparison with the mesoporous zeolites, with the latter showing a higher yield for C₆ hydrocarbons.

Keywords: ZSM-12 zeolite; mesopores generation; catalytic cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema ilustrativo da formação da estrutura FAU a partir de tetraedros de TO_4	23
Figura 2.2 – Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	24
Figura 2.3 – Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.....	25
Figura 2.4 – Estrutura simplificada de um sítio ácido Brønsted e de Lewis em zeólitas.....	27
Figura 2.5 – Representação dos anéis de 12 membros (a) e da estrutura tridimensional (b) da zeólita ZSM-12.....	28
Figura 2.6 – Esquema representativo da nanomoldagem.....	30
Figura 2.7 – Esquema representativo da obtenção de mesoporosidade intracristalina em zeólitas utilizando-se de nano partículas de carbono como molde.....	31
Figura 2.8 – Ilustração esquemática de monocristais zeólita com mesoporos formados com nanotubos de carbono.....	32
Figura 2.9 – Crescimento de um cristal zeolítico em mesoporos uniformes de aerogel de carbono constituídos de partículas uniformes de carbono interconectados.....	33
Figura 2.10 – Ilustração esquemática das zeólitas com mesoporos moldados por polímeros catiônicos.....	34
Figura 2.11 – Representação esquemática da formação de mesoporos em zeólitas na presença de surfactante organossilano.....	35
Figura 2.12 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) distribuições de tamanho dos poros em cristais de zeólita MFI com mesoporosidade ajustável de acordo com o comprimento da cauda de surfactante organossilano ($[(CH_3O)_3SiC_3H_6N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]Cl$, $n = 12, 16$ e 18 para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente).....	36
Figura 2.13 – Estrutura molecular do surfactante di-quaternário de amônio.....	37
Figura 2.14 – Esquema representativo da desaluminização em zeólitas para a criação de mesoporos.....	38
Figura 2.15 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita Y desaluminizada (USY).....	38
Figura 2.16 – Esquema representativo da dessilicalização seletiva em estruturas zeolíticas.....	39
Figura 2.17 – Esquema simplificado da influencia do teor de Al de zeolitas MFI na formação de poros por dessilicalização com NaOH.....	40
Figura 2.18 – Estrutura cristalina da sílica-alumina.....	42
Figura 2.19 – Estrutura da zeólita Y.....	43

Figura 2.20 – Estrutura da zeólita ZSM-5: vista lateral e superior dos canais.....	44
Figura 2.21 – Esquema simplificado da uma unidade de FCC.....	44
Figura 2.22 – Ordem decrescente de estabilidade dos carbocátions.....	46
Figura 2.23 – Conversão de n-hexano ao longo do tempo sobre zeólitas ZSM-5 (Si/Al = 150) com diferentes tamanhos de cristal ($\varnothing_{MFI(S)} \sim 90$ nm, $\varnothing_{MFI(M)} \sim 150$ nm e $\varnothing_{MFI(L)} \sim 2300$ nm).....	49
Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita ZSM-12 convencional.....	64
Figura 5.2 – (a) Difratomogramas de raios X das zeólitas ZSM-12 sintetizadas com diferentes razões TPOAC/SiO ₂ a 160 °C por 5,5 dias e (b) perfil de cristalinidade relativa em função da razão TPOAC/SiO ₂	65
Figura 5.3 – Difratomogramas de raios X na região de ângulos pequenos das amostras de ZSM-12 convencional e sintetizadas com diferentes razões TPOAC/SiO ₂ a 160 °C por 5,5 dias....	66
Figura 5.4 – Difratomogramas de raios X das zeólitas Z12(0,03) e Z12(0,06) com diferentes razões H ₂ O/SiO ₂ com 5,5 dias de cristalização a 160 °C.....	67
Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X das zeólitas Z12(0,03) e Z12(0,06) sintetizados a 160 ou 175 °C por 5,5 dias.....	68
Figura 5.6 – Difratomogramas de raios X das amostras (a) Z12(0,03) e (b) Z12(0,06) sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional e 5,5 dias de cristalização hidrotérmica a 160 °C.....	69
Figura 5.7 – Ampliação do difratograma de raios X na região entre 43 e 48° 2 θ do padrão de difração da Figura 5.6.....	70
Figura 5.8 – Imagem das amostras ZSM-12, Z12(0,03)_Env72, Z12(0,06)_Env72 e silicalita-1 comercial mostrando suas distribuições em meio aquoso e orgânico (hexano).....	71
Figura 5.9 – Refinamento de Rietveld das amostras da série Z12(0,03) sintetizadas com envelhecimento da mistura reacional em tempos de: (a) 0,5, (b) 24, (c) 48 e (d) 72 h.....	72
Figura 5.10 – Difratomogramas de raios X das amostras (a) Z12(0,03) e (b) Z12(0,06) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias a 160 °C.....	73
Figura 5.11 – Cristalinidade em função do tempo das amostras Z12(0,03)(■) e Z12(0,06)(□).....	74
Figura 5.12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C das amostras de ZSM-12 convencional e das Z12(0,03) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias de cristalização.....	75

Figure 5.13 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as amostras de ZSM-12 convencional e Z12(0,03) em diferentes tempos de cristalização.....	76
Figura 5.14 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C das amostras ZSM-12(0,06) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias de cristalização.....	77
Figure 5.15 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as amostras de ZSM-12 convencional e Z12(0,06) em diferentes tempos de cristalização.....	78
Figura 5.16 – Imagens de MEV da ZSM-12 convencional com diferentes ampliações: (a) 10.000, (b) 25.000, (c) 100.000, (d) 200.000; e distribuição do tamanho de (e) partícula e de (f) cristal.....	80
Figura 5.17 – Imagens de MEV dos materiais sintetizados na presença do organossilano TPOAC: (a) Z12(0,03) _{160;5,5} , (b) Z12(0,06) _{160;5,5} e (c) Z12(0,09) _{160;5,5}	81
Figura 5.18 – Imagens de MEV das amostras de Z12(0,03) sintetizadas com: (a) 5,5, (b) 11 e (c) 16,5 dias a 160 °C e suas respectivas distribuições de tamanho de partícula.....	83
Figura 5.19 – Tamanho de cristal calculado pela equação de Scherrer para as amostras ZSM-12 e Z12(0,03) sintetizadas com diferentes tempos de cristalização a 160 °C.....	83
Figura 5.20 – Imagens de MEV das amostras de ZSM-12(0,06) sintetizadas com: (a) 5,5, (b) 11 e (c) 16,5 dias a 160 °C.....	85
Figura 5.21 – Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al das amostras (a) ZSM-12, (b) Z12(0,03) _{160;5,5} , (c) Z12(0,03) _{160;11} , (d) Z12(0,03) _{160;16,5}	88
Figura 5.22 – Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al das amostras (a) ZSM-12, (b) Z12(0,06) _{160;5,5} , (c) Z12(0,06) _{160;11} , (d) Z12(0,06) _{160;16,5}	89
Figura 5.23 – Curvas de DTP-NH ₃ decompostas (R ² ≥ 0,99) da ZSM-12 convencional, das amostras Z12(0,03) e Z12(0,06) sintetizadas a 160 °C em diferentes tempos de cristalização.....	90
Figura 5.24 – Difratoogramas de raios X da zeólita ZSM-12 precursora tratada com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L ⁻¹ a 45, 65 e 85 °C.....	93
Figura 5.25 – Cristalinidade das zeólitas ZSM-12 em função da temperatura e da concentração de NaOH utilizadas na dessilicalização.....	94
Figura 5.26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita ZSM-12 precursora e das zeólitas ZSM-12 resultantes do tratamento com NaOH 0,2 mol.L ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	95

Figura 5.27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da ZSM-12 precursora e das zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L ⁻¹ a 45 °C.....	96
Figura 5.28 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as zeólitas ZSM-12 modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	97
Figura 5.29 – V _{micro} e V _{meso} para as zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH 0,2 mol.L ⁻¹ em função da temperatura.....	98
Figura 5.30 – Imagens de MEV das amostras: (a) ZSM-12 precursora, (b) Z12_45(0,2), (c) Z12_65(0,2) e (d) Z12_85(0,2).....	99
Figura 5.31 – Imagens de MEV das amostras: (a) Z12_45(0,8), (b) Z12_65(0,8) e (c) Z12_85(0,8).....	101
Figura 5.32 – Espectros de RMN-MAS ²⁷ Al das amostras: (a) ZSM-12 precursora, (b) Z12_45(0,2), (c) Z12_65(0,2), (d) Z12_85(0,2), (e) Z12_45(0,8) e (f) Z12_65(0,8).....	103
Figura 5.33 – Curvas de DTP decompostas (R ² ≥ 0,99) para as amostras de ZSM-12 com e sem tratamento alcalino ((•) dados experimentais; (- -) picos individuais calculados).....	104
Figura 5.34 – Conversão de cicloexano em função do tempo de reação a 400 °C para as zeólitas ZSM-12 sintetizadas a 160 °C em 5,5, 11 ou 16,5 dias.....	106
Figura 5.35 – Curvas de DTP-NH ₃ das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12(0,03) _{160;16,5}	107
Figura 5.36 – Difrátogramas de raios X das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12(0,03) _{160;16,5}	108
Figura 5.37 – Rendimentos aos 10 min: (a) a produtos da reação de craqueamento de cicloexano e (b) a olefinas leves para as zeólitas ZSM-12 convencional e sintetizadas a 160 °C por 5,5, 11 ou 16,5 dias.....	111
Figura 5.38 – Conversão do cicloexano em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,2 (a) e 0,8 mol.L ⁻¹ (b) em diferentes temperaturas.....	112
Figura 5.39 – Difrátogramas de raios X das amostras como sintetizadas e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 precursora e (b) Z12_85(0,2).....	114
Figura 5.40 – Curvas de DTP-NH ₃ das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12_85(0,2).....	114
Figura 5.41 – Rendimento a: (a) produtos da reação de craqueamento de cicloexano e (b) olefinas leves aos 10 min de reação sobre as zeólitas ZSM-12 precursora e mesoporosas....	116

Figura 5.42 – Conversão de cicloexano em função da temperatura de reação aos 10 min para as zeólitas ZSM-12, Z12(0,03) _{160;16,5} e Z12_85(0,2).....	118
Figura 5.43 – Rendimentos dos produtos da reação de craqueamento de cicloexano em diferentes temperaturas para as zeólitas ZSM-12, Z12_85(0,2) e Z12(0,03) _{160;16,5} na primeira corrida cromatográfica.....	120
Figura 5.44 – Rendimentos das olefinas leves provenientes da reação de craqueamento de cicloexano em diferentes temperaturas para as zeólitas ZSM-12, Z12_85(0,2) e Z12(0,03) _{160;16,5} na primeira corrida cromatográfica.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação de algumas zeólitas de acordo com a abertura de poro.....	25
Tabela 4.1 – Razões de TPOAC/SiO ₂ e códigos das amostras de ZSM-12.....	53
Tabela 4.2 – Condições de tratamento alcalino e códigos das amostras de ZSM-12.....	56
Tabela 4.3 – Programação da temperatura da coluna cromatográfica.....	61
Tabela 5.1 – Análise quantitativa de fases e índices ^a de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras da série Z12(0,03).....	72
Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos materiais.....	79
Tabela 5.3 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 e da série Z12(0,03).....	86
Tabela 5.4 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 e da série Z12(0,06).....	86
Tabela 5.5 – Resultados da caracterização da acidez por DTP de NH ₃	91
Tabela 5.6 – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas.....	98
Tabela 5.7 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas por tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L ⁻¹ a 45, 65 e 85 °C.....	102
Tabela 5.8 – Resultados da caracterização da acidez por DTP de NH ₃	104
Tabela 5.9 – Acidez total obtida por DTP-NH ₃ das zeólitas ZSM-12 convencional e Z12(0,03) _{160;16,5} antes e após 110 min de reação.....	107
Tabela 5.10 – Produtos gerados no craqueamento catalítico do cicloexano aos 10 min de reação sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e Z12(0,03) sintetizada com 16,5 dias de cristalização.....	109
Tabela 5.11 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e da série Z12(0,03) sintetizadas a 160 °C em diferentes tempos.....	112
Tabela 5.12 – Acidez total obtida por DTP-NH ₃ das zeólitas ZSM-12 precursora e Z12_85(0,2) antes e após 110 min de reação.....	114
Tabela 5.13 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,2 mol.L ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	117
Tabela 5.14 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,8 mol.L ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BEA	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Beta)
BJH	➤ Barret, Joiner e Halenda – equações para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
CIF	➤ Arquivo de informações cristalográficas (do inglês: <i>Crystallographic Information File</i>)
DRX	➤ Difractometria de raios X
DRP-NH ₃	➤ Dessorção de amônia a temperatura programada
EDX	➤ Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FAU	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Faujasita)
FER	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Ferrierita)
FCC	➤ Craqueamento catalítico com leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
GLP	➤ Gás liquefeito de petróleo
IZA	➤ Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
IUPAC	➤ União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
JCPDS	➤ Comissão mista de normas de difração de pós (do inglês: <i>Joint Commission for Powder Diffraction Standards</i>)
LTA	➤ Tipo de estrutura zeolítica (do inglês: <i>Linde Type A</i>) – zeólita A
MCM-22	➤ Zeólita com estrutura MWW (<i>Mobil Twenty Two</i>) – do inglês: <i>Mobil Composition Matter</i> , n° 22
MEV	➤ Microscopia eletrônica de varredura
MOR	➤ Tipo de estrutura zeolítica (Mordenita)
M41S	➤ Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (MCM-n: <i>Mobil Composition Matter</i> , n° n)
MR	➤ Método de Rietveld
RMN de ²⁷ Al	➤ Ressonância magnética nuclear de ²⁷ Al no estado sólido
R _{Bragg}	➤ Índice R de qualidade de refinamento pelo método de Rietveld (Anexo A)

R_{wp}	➤ Índice R de qualidade de refinamento pelo método de Rietveld (do inglês: <i>R-weighted pattern</i>) (Anexo A)
SBA-15	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida na Universidade de Santa Barbara (do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous, n° 15</i>)
$S_{Externa}$	➤ Área superficial externa
TEAOH	➤ Hidróxido de tetraetilamônio
TPOAC	➤ Surfactante anfifílico organossilano cloreto de 3-(trimetoxi-silil) propil - octadecildimetil amônio
USY	➤ Designação dada a zeólita Y desaluminizada (do inglês: <i>Ultra Stable Y Zeolite</i>)
UTD-1	➤ Zeólita com estrutura DON – do inglês: <i>University of Texas at Dallas, n° 1</i>
V_{meso}	➤ Volume de mesoporos
V_{micro}	➤ Volume de microporos
V_{total}	➤ Volume total de poros
χ^2	➤ Coeficiente chi-quadrado (<i>Goodnes of Fit</i>) (Anexo A)
ZSM-5	➤ Zeólita com estrutura MFI (<i>Mobil Five</i>) – do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>
ZSM-11	➤ Zeólita com estrutura MEL (<i>Mobil Eleven</i>) – do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 11</i>
ZSM-12	➤ Zeólita com estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) – do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>
δ	➤ Deslocamento químico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades	22
2.2. Zeólita ZSM-12 (MTW).....	27
2.3. Síntese de Zeólitas com Mesoporosidade.....	29
2.3.1. Obtenção de Mesoporos em Zeólitas por Síntese Direta	29
2.3.1.1. Utilização de “ <i>Hard Templates</i> ”	30
2.3.1.2. Utilização de “ <i>Soft Templates</i> ”	33
2.3.2. Obtenção de Mesoporos por Tratamentos Pós-Síntese.....	37
2.3.2.1. Desaluminização.....	37
2.3.2.2. Dessilicalização	39
2.4. Craqueamento Catalítico	41
2.4.1. Reações do Craqueamento Catalítico.....	46
2.4.2. Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo	48
3. OBJETIVOS	51
3.1. Objetivo Geral	51
3.2. Objetivos Específicos	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. Síntese da Zeólita ZSM-12 Convencional.....	52
4.2. Síntese da Zeólita ZSM-12 na Presença de um Surfactante Anfifílico Organossilano	52
4.2.1. Efeito da Razão TPOAC/SiO ₂	53
4.2.2. Efeito da Razão H ₂ O/SiO ₂	53
4.2.3. Efeito do Tempo de Envelhecimento	54
4.2.4. Efeito do Tempo de Cristalização	54
4.2.5. Efeito da Temperatura de Cristalização	54
4.3. Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura.....	55
4.4. Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-12 com Hidróxido de Sódio (NaOH).....	55
4.5. Troca Iônica Seguida de Tratamento Térmico para a Obtenção da Forma Ácida	56
4.6. Caracterização dos Materiais.....	56
4.6.1. Difractometria de raios X (DRX)	57
4.6.2. Fisissorção de Nitrogênio.....	59
4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	59

4.6.5. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos de ^{27}Al	60
4.6.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3)	60
4.7. Avaliação Catalítica	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. Caracterização das Zeólitas ZSM-12	63
5.1.1. Zeólita ZSM-12 Sintetizada na Ausência ou na Presença de Surfactante Anfifílico Organossilano (TPOAC)	63
5.1.1.1. Difractometria de raios X (DRX)	63
5.1.1.2. Fisissorção de Nitrogênio	74
5.1.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
5.1.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)	85
5.1.1.5. Ressonância Magnética Nuclear do ^{27}Al	87
5.1.1.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3).....	89
5.1.2. Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-12 com Hidróxido de Sódio (NaOH).....	92
5.1.2.1. Difractometria de raios X (DRX)	92
5.1.2.2. Fisissorção de N_2	94
5.1.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
5.1.2.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	101
5.1.2.5. Ressonância Magnética Nuclear do ^{27}Al	102
5.1.2.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3).....	103
5.2. Atividade Catalítica	105
5.2.1. Zeólita ZSM-12 Sintetizada na Ausência e na Presença de Surfactante Anfifílico Organossilano (TPOAC)	105
5.2.2. Zeólita ZSM-12 Tratada com Hidróxido de Sódio (NaOH)	112
5.2.3. Testes com Variação da Temperatura de Reação	117
6. CONCLUSÕES	122
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
APÊNDICE A – Refinamento pelo Método de Rietveld das zeólitas Z12(0,06) sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional.	133
APÊNDICE B – Refinamento pelo Método de Rietveld das zeólitas Z12(0,03) sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 160 °C.	135
APÊNDICE C – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	137

APÊNDICE D – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	138
APÊNDICE E – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) derivadas das isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da zeólita ZSM-12 convencional.	139
ANEXO A – Avaliação da qualidade do refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld.....	141

1. INTRODUÇÃO

O refino de petróleo e a petroquímica são importantes setores da indústria, nos quais as zeólitas encontram aplicações como catalisadores ácidos. Nesse cenário, o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC, do inglês: *Fluid Catalytic Cracking*) é o de maior impacto nas refinarias de todo o mundo. O principal componente do catalisador comercial de FCC é a zeólita Y ultraestabilizada (USY), na qual ocorrem as quebras de hidrocarbonetos de maior massa molar em produtos com alto valor agregado. Além da zeólita USY, outros materiais são adicionados ao catalisador comercial com o objetivo de aumentar a seletividade a produtos de alta demanda. A zeólita ZSM-5, por exemplo, é adicionada ao processo para melhorar a octanagem da gasolina e aumentar a produção de olefinas leves (eteno e propeno), insumos importantes na indústria petroquímica (FLANIGEN, 2001).

O grande sucesso das zeólitas como catalisadores heterogêneos pode ser atribuído à possibilidade de adaptação das suas propriedades intrínsecas, tais como, o número e a força dos sítios ácidos, a hidrofobicidade/hidrofilicidade e a arquitetura dos microporos (EGEBLAD et al., 2008). No entanto, em muitos casos, nos quais são desejáveis transformações de moléculas volumosas, devido à restrita faixa de tamanho de poros das zeólitas (tipicamente $< 1,5$ nm), suas aplicações são severamente limitadas e, por isso, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novos materiais zeolíticos com poros maiores ($> 1,5$ nm), que aumentam a acessibilidade de reagentes e produtos aos sítios ácidos no interior dos cristais da zeólita (CORMA, 1997a).

A descoberta de materiais mesoporosos ordenados, tais como os da família M41S (KRESGE et al., 1992), proporcionou a oportunidade de superar a limitação à difusão de moléculas volumosas envolvidas em importantes reações industriais, como o próprio craqueamento catalítico. No entanto, devido à natureza amorfa da sua estrutura, aluminossilicatos mesoporosos do tipo M41S exibem baixa estabilidade e acidez em comparação com as zeólitas, o que limita as suas potenciais aplicações (WANG et al., 2010). Desta forma, têm sido desenvolvidas diversas metodologias de síntese de novos materiais micro-mesoporosos que combinam as vantagens dos materiais mesoporosos (maiores diâmetros de poros), com as propriedades intrínsecas das zeólitas, como elevada acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica.

A obtenção destes novos materiais pode ser realizada por rotas pós-síntese, que envolvem a síntese da zeólita puramente microporosa e posterior tratamento para a extração preferencial de um dos seus constituintes (alumínio ou silício), ou por rotas de síntese diretas,

que se baseiam na cristalização da zeólita na presença de um molde que direciona a formação de mesoporos (EGEBLAD et al., 2008).

Dentre as rotas pós-síntese, destacam-se o tratamento com vapor e os tratamentos ácidos ou básicos. A desaluminização é um método muito utilizado e é, geralmente, conseguida por tratamentos com vapor de água a temperaturas relativamente elevadas (tipicamente 500-600 °C), ou em maior extensão, por meio de lixiviação ácida, utilizando, por exemplo, soluções de ácido nítrico ou ácido clorídrico, os quais conduzem a uma remoção seletiva de alumínio (Al) da estrutura zeolítica que, conseqüentemente, aumenta a sua razão Si/Al. Obviamente, a extração de Al, inevitavelmente, altera as propriedades ácidas da zeólita, uma vez que são determinadas pela presença de Al na rede cristalina e seu contra-íon de equilíbrio, tipicamente o cátion H^+ . Além disso, a mesoporosidade desenvolvida pela desaluminização é eficaz, principalmente, para as zeólitas com concentrações relativamente elevadas de átomos de Al (baixas razões Si/Al), tais como a zeólita Y e a mordenita (GROEN, 2007).

Por outro lado, a extração de silício (Si) da estrutura zeolítica, ou simplesmente, dessilicalização, conseguida por meio de lixiviação com soluções alcalinas, tem sido extensamente utilizada nos últimos anos como tratamento pós-síntese de diversas estruturas de zeólitas, tais como, MFI, MTW, BEA, MOR e FER, a fim de se obter mesoporosidade intracristalina (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SU et al., 2003; WEI; SMIRNIOTIS, 2006a). Em contraste com os tratamentos ácidos, o tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de Si da rede zeolítica sem alterar significativamente suas propriedades ácidas intrínsecas (TAO et al., 2006). As zeólitas, de um modo geral, são suscetíveis à formação de mesoporos pela dessilicalização, sendo que cada estrutura requer condições específicas de tratamento.

Nas rotas diretas, a formação de mesoporos nos cristais zeolíticos pode ser conseguida utilizando-se durante a síntese moldes orgânicos ou inorgânicos. Com a remoção do molde surgem os mesoporos no espaço deixado. Muitos trabalhos reportam o uso de carbono poroso como um efetivo molde direcionador de mesoporos, entretanto, recentemente, a introdução de moldes supramoleculares na cristalização de zeólitas, tais como os surfactantes anfífilicos organossilanos, vem sendo extensamente investigados como direcionadores de mesoporos (CHOI et al., 2006; CHOI; SRIVASTAVA; RYOO, 2006; SHETTI et al., 2008). A utilização de direcionadores supramoleculares representa um importante avanço para esta área de pesquisa, uma vez que os diâmetros dos mesoporos gerados no interior dos cristais de zeólitas podem ser controlados pelas condições de síntese

hidrotérmica, pelo tamanho molecular e pela quantidade do surfactante organossilano adicionado à mistura reacional de síntese da zeólita (CHOI et al., 2006; CHO et al., 2009).

Como mencionado, o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular para formar produtos menores com alto valor agregado é um dos mais importantes processos nas refinarias de petróleo (JIMÉNEZ-GARCÍA et al., 2013). Para o estudo sistematizado do craqueamento de hidrocarbonetos sobre zeólitas em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como, n-heptano, n-hexano, cicloexano, metil-cicloexano, entre outros, têm sido utilizados como moléculas modelo. Para a realização de tais transformações orgânicas, são necessários catalisadores, como as zeólitas, com propriedades ácidas, texturais e estabilidades apropriadas. Por isso, além dos parâmetros operacionais, como a temperatura de reação, pressão, fluxo de reagente, as características das zeólitas, como acidez, sistema de poros (uni-, bi- ou tri-dimensional), tamanho de cristal são também avaliados com o intuito de se desenvolver um sistema catalítico com excelente rendimento e seletividade aos produtos de interesse.

Dentre as várias zeólitas de interesse industrial, a forma ácida da ZSM-12 (estrutura MTW), vem sendo apontada como um potencial catalisador de alguns processos de refino de petróleo, como, o craqueamento e o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos. Por outro lado, na zeólita ZSM-12, devido à sua estrutura de microporos unidimensional, a difusão intracristalina é altamente limitada, o que afeta fortemente o desempenho catalítico nessas reações (GOPAL; SMIRNIOTIS, 2004). Assim, a geração de mesoporos em zeólitas unidimensionais, como a ZSM-12, é uma interessante alternativa para promover o seu uso efetivo como catalisador.

Neste contexto situa-se a pesquisa desenvolvida no presente trabalho, na qual foram estudadas duas diferentes metodologias de obtenção de mesoporosidade intracristalina na zeólita ZSM-12 (MTW):

- (i) tratamento básico com NaOH, como rota pós-síntese;
- (ii) adição do organossilano cloreto de 3-(trimetoxi-silil)propil-octadecildimetil amônio (TPOAC) na mistura reacional de síntese, como rota direta.

As zeólitas HZSM-12 obtidas foram avaliadas na reação modelo de craqueamento do cicloexano. Foram verificados os efeitos na conversão do reagente, no rendimento e na seletividade a produtos em função da presença de mesoporos e das propriedades ácidas e texturais dos catalisadores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica referente às zeólitas, especificamente sobre a zeólita ZSM-12, e ao craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. Além disso, serão abordadas também algumas metodologias utilizadas para a obtenção de zeólitas com mesoporosidade.

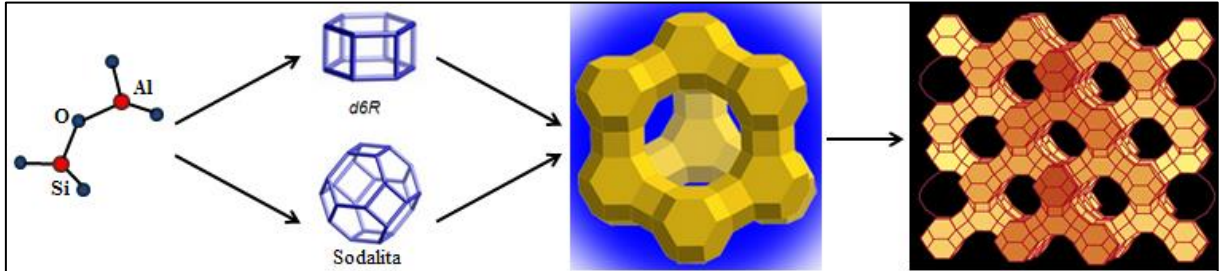
2.1. Zeólitas: Histórico, Estrutura e Propriedades

A história das zeólitas começou em 1756, quando o sueco mineralogista Axel Fredrick Cronstedt descobriu a estilbita. Ele reconheceu as zeólitas como uma nova classe de minerais consistindo de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. O termo “zeólita”, derivado de duas palavras gregas, “zeo” e “lithos” que significam “ebulir” e “pedra”, foi utilizado por Cronstedt devido a sua observação de que estes minerais exibiam intumescência quando aquecidos com a chama de um maçarico. Em 1840, Damour observou que os cristais das zeólitas podiam ser desidratados reversivelmente sem alterar aparentemente a sua estrutura. Já em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade da troca iônica em zeólitas naturais. Alguns anos mais tarde, em 1862, St. Claire Deville reportou a primeira síntese hidrotérmica de zeólita, a levinita. Friedel, em 1896, desenvolveu a ideia de que a estrutura das zeólitas desidratadas consistia em um sistema poroso e possuía a capacidade de ocluir líquidos tais como álcool, benzeno e clorofórmio. Grandjean, em 1909, observou que a chabazita desidratada adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas. Em 1925, Weigel e Steinhoff reportaram pela primeira vez o efeito de peneira molecular. Eles observaram que a chabazita desidratada adsorvia rapidamente água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas excluía acetona, éter e benzeno. Em 1930, a primeira determinação de estrutura de zeólita foi feita por Taylor e Pauling e em 1932, McBain estabeleceu o termo “peneira molecular” para definir sólidos porosos que atuam como peneiras em escala molecular (MACBAIN, 1932; FLANIGEN, 2001).

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos microporosos com estrutura cristalina bem definida constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , onde T representa os átomos de silício ou alumínio, conectados entre si pelos átomos de oxigênio comuns para formar subunidades e, finalmente, grandes redes, como ilustrado na Figura 2.1. A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção, como por exemplo, anéis formados por quatro ou seis tetraedros, anéis duplos, ou até estruturas poliédricas, que resultam nas superestruturas tridimensionais contendo canais e poros de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares

(FLANIGEN, 2001). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os sólidos porosos podem ser classificadas de acordo com o tamanho do poro, como sólidos microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) ou macroporosos (> 50 nm).

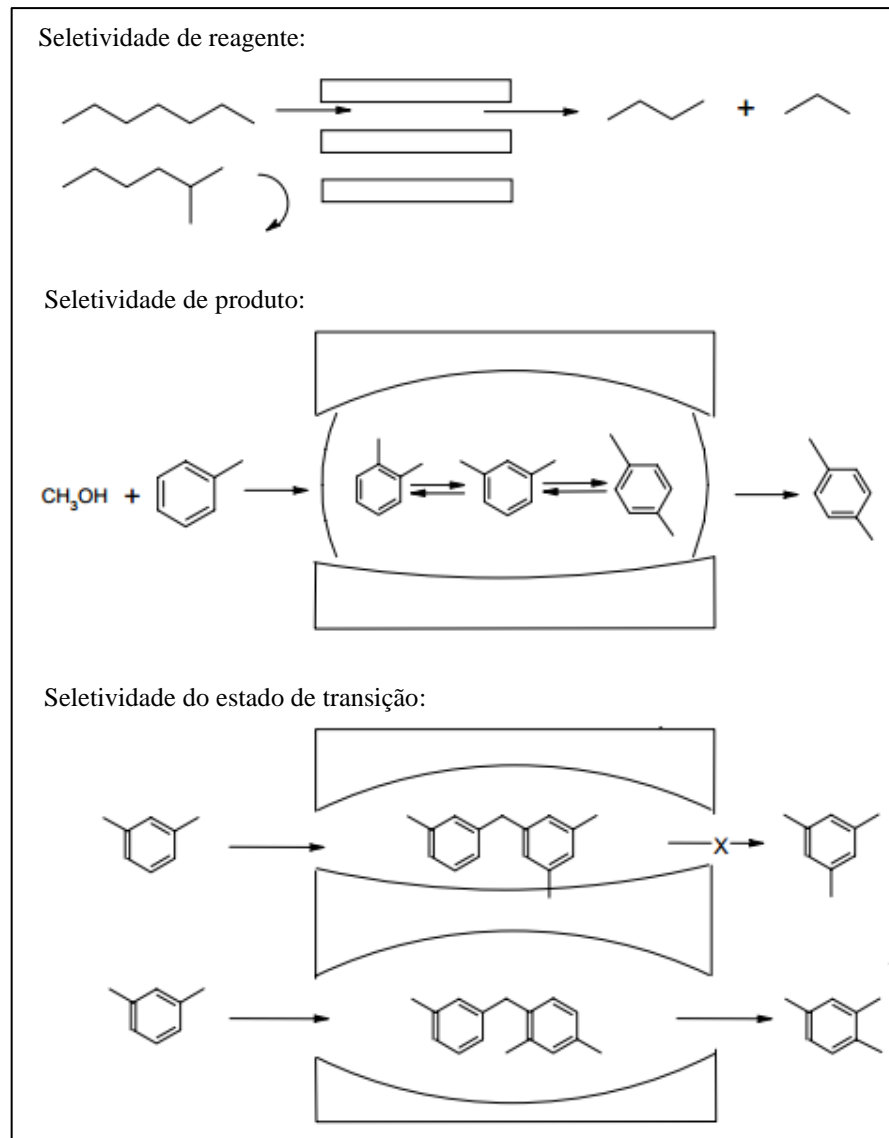
Figura 2.1 – Esquema ilustrativo da formação da estrutura FAU a partir de tetraedros de TO_4 .



Fonte: IZA - Disponível em: < <http://www.iza-online.org/> >. Acesso em: Junho de 2013.

A presença de microporos uniformes com dimensões da ordem de grandeza das dimensões moleculares acarreta várias restrições à difusão dos reagentes e/ou produtos e, ainda, à formação de intermediários reacionais volumosos. O fenômeno é conhecido por “seletividade de forma”, sendo os principais tipos ilustrados na Figura 2.2 (SMART; MOORE, 1992). A seletividade de forma é uma importante característica das zeólitas, pois pode direcionar a formação de determinados produtos de grande interesse industrial, evitando reações paralelas.

Figura 2.2 – Tipos de seletividade com peneiras moleculares.



Fonte: SMART; MOORE, 1992.

Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de diâmetros específicos, sendo classificadas como zeólitas de poro grande ($0,6 \text{ nm} < \theta < 0,9 \text{ nm}$), zeólitas de poro médio ($0,5 \text{ nm} < \theta < 0,6 \text{ nm}$) e zeólitas de poro pequeno ($0,3 \text{ nm} < \theta < 0,5 \text{ nm}$), conforme o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intracristalino (McCUSKER; BAERLOCHER, 2001). A abertura dos poros está relacionada com o número de tetraedros T (T = Si ou Al) que a forma. A Tabela 2.1 apresenta algumas zeólitas com tamanhos de poros característicos e suas classificações de acordo com o diâmetro do poro.

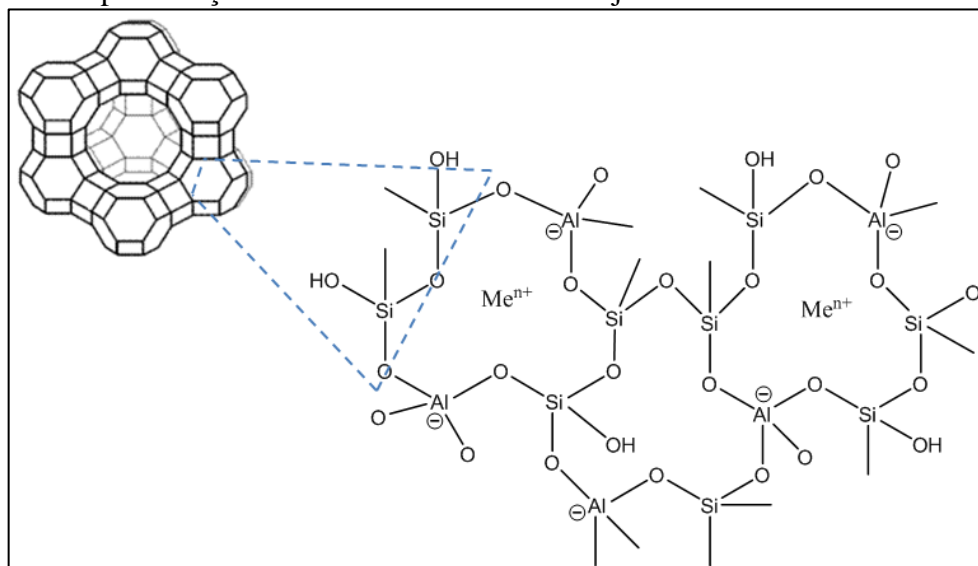
Tabela 2.1 – Classificação de algumas zeólitas de acordo com a abertura de poro.

Zeólita	Diâmetro (nm)	N° (Si + Al)*	Classificação
A (LTA)	0,41	8	Pequeno
ZSM-5 (MFI)	0,53 x 0,56	10	Médio
	0,51 x 0,55	10	Médio
Y (FAU)	0,74	12	Grande

*Número de átomos de Si ou Al que formam o anel de abertura do poro.

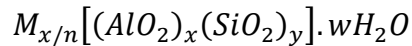
Fonte: PEREGO; CARATI, 2008.

A razão entre os átomos de Si e Al na estrutura zeolítica é outra propriedade de grande importância, pois afeta diretamente a densidade de carga negativa na rede cristalina. Estruturas constituídas exclusivamente por tetraedros de Si e O são neutras, por exemplo, o quartzo. Entretanto, a substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} na estrutura da zeólita gera um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura se faz necessária a presença de cátions extraestruturais, nomeados cátions de compensação (Figura 2.3). Esses cátions (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , etc) e moléculas de água estão localizados nos canais e cavidades e possuem considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível sem alterar a integridade da estrutura zeolítica (FLANIGEN, 2001).

Figura 2.3 – Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.

Fonte: VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006.

A fórmula estrutural de uma zeólita está baseada na cela unitária cristalográfica, a menor unidade de estrutura que apresenta todas as suas propriedades, representada por:



Em que: n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por cela unitária, x + y é o número total de tetraedros por cela unitária e y/x é a razão Si/Al e tem valores entre 1 e 5, entretanto, no caso de zeólitas com alto teor de sílica y/x está na faixa de 10 e 100 (FLANIGEN, 2001).

Como mencionado anteriormente, a razão entre os átomos de Si e Al na estrutura zeolítica afeta diretamente a densidade de carga negativa na rede cristalina e a capacidade de troca iônica que permite a criação de sítios ativos específicos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (CORMA, 1992).

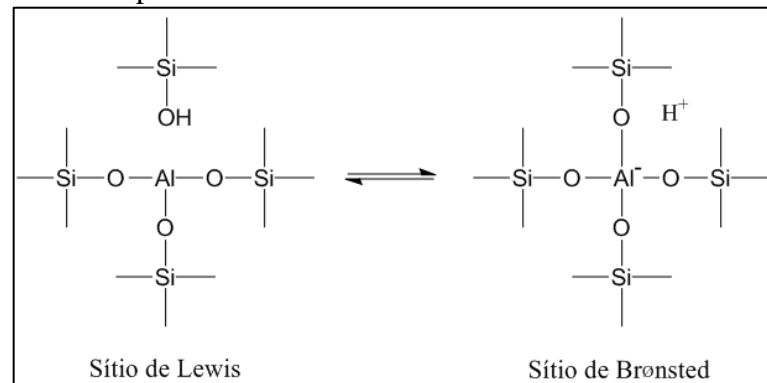
As zeólitas têm sido amplamente utilizadas na indústria em processos de adsorção, separação e catálise, devido, principalmente, à capacidade de desenvolver acidez e alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Algumas importantes reações químicas nas refinarias de petróleo e na indústria petroquímica são catalisadas por zeólitas, que muitas vezes exibem características excepcionais em termos de atividade e seletividade.

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios (GROEN; MOULIJN; PEREZ-RAMIREZ, 2005): Brønsted e Lewis. A Figura 2.4 apresenta a estrutura simplificada de um sítio ácido de Brønsted e de Lewis em zeólitas.

Os sítios de Brønsted são conhecidos como doadores de prótons (H^+) e estão relacionados aos átomos de alumínio tetracoordenados pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons (Figura 2.4).

Os sítios ácidos de Lewis são conhecidos como receptores de elétrons e estão associados aos átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede cristalina ou podem ser formados, também, por defeitos na estrutura (Figura 2.4), que geram elementos receptores de um par de elétrons.

Figura 2.4 – Estrutura simplificada de um sítio ácido Brønsted e de Lewis em zeólitas.



Fonte: BOND, 1987.

O número de sítios ácidos protônicos é igual ao número de átomos de alumínio tetracoordenados na rede e, portanto, quanto maior o teor de Al, maior o número de sítios ativos – ressaltando que, de acordo com a regra de Lowenstein, ligações Al-O-Al não são permitidas em zeólitas, tendo, portanto, razões Si/Al > 1 (LOWENSTEIN, 1954). Entretanto, no caso de estruturas contendo baixas razões Si/Al nem todos os sítios ácidos tem a mesma força, pois ela muda com o número de átomos de Al vizinhos, NNN (do inglês: *Next Nearest Neighbour*). Um sítio que não possui outros átomos de Al vizinhos (sítio isolado), por exemplo, possui força ácida maior que um sítio que está próximo de outros (CORMA, 2003; GUISNET; RIBEIRO, 2004).

No caso do craqueamento catalítico, por exemplo, as reações de quebra de hidrocarbonetos requerem sítios ácidos fortes. Além disso, outras reações ocorrem simultaneamente, tais como as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio entre olefinas e parafinas. A proporção entre a taxa de craqueamento e transferência de hidrogênio tem uma importante consequência no rendimento final dos produtos, de modo que, quando altos rendimentos de olefinas são obtidos, maior proporção de craqueamento/transferência de hidrogênio deve ocorrer e uma zeólita com baixo teor de Al na estrutura é preferido (CORMA, 2003).

2.2. Zeólita ZSM-12 (MTW)

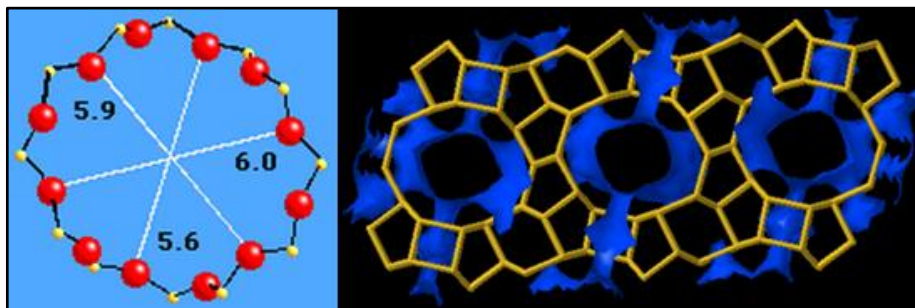
A ZSM-12 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*) pertence à família pentasil com estrutura do tipo MTW. É uma zeólita que contém tipicamente alto teor de silício e foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin em 1974 (ROSINSKI; RUBIN, 1974). Possui um sistema unidimensional de canais lineares e paralelos com aberturas ligeiramente elípticas delimitadas por anéis de 12 membros (tetraedros TO₄, T = Si ou Al) e diâmetro

médio de 0,56 x 0,6 nm na direção cristalográfica [010] (Figura 2.5) (FYFE et al., 1990; BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

A ZSM-12 apresenta-se em um sistema cristalino monoclinico, pertencendo ao grupo espacial C12/c1, com $a = 2,4863$ nm, $b = 0,5012$ nm, $c = 2,4328$ nm e $\beta = 107,72^\circ$ (BAERLOCHER, MCCUSKER, OLSON, 2007). Contém 28 átomos T por cela unitária de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



Figura 2.5 – Representação dos anéis de 12 membros (a) e da estrutura tridimensional (b) da zeólita ZSM-12.



Fonte: IZA - Disponível em: < <http://www.iza-structure.org/databases/> >. Acesso em: Junho de 2013.

A zeólita ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotermicamente a partir de uma mistura reacional ($\text{pH} > 12$) contendo sílica, alumina e um cátion dos metais alcalinos (geralmente Na) na presença de um direcionador orgânico específico (tetraetilamônio ou metiltriethylamônio), na faixa de temperatura de 130 a 160 °C por um período de 120-180 horas (SILVA, 2004).

A forma ácida da ZSM-12 tem sido muito estudada como catalisador de alguns processos de refino de petróleo, tais como o craqueamento e o hidrocrackeamento. No entanto, devido à sua estrutura de microporos unidimensional, a difusão intracristalina é altamente limitada, o que afeta extensamente o desempenho catalítico nessas reações (GOPAL; SMIRNIOTIS, 2004). Assim, a geração de mesoporos em zeólitas unidimensionais, como a ZSM-12, é uma interessante alternativa para promover o uso efetivo desses materiais como catalisadores.

2.3. Síntese de Zeólitas com Mesoporosidade

Em reações catalíticas com moléculas volumosas, a presença exclusiva de microporos nas zeólitas pode limitar o desempenho catalítico devido à restrição ao transporte molecular dentro dos seus cristais. Tendo, portanto, possíveis soluções para esse problema difusional, tais como a diminuição do tamanho do cristal da zeólita e o desenvolvimento de materiais com poros maiores.

A primeira opção tem o intuito de reduzir o caminho para a difusão intracristalina. Todavia, os nanocristais zeolíticos tendem a se agregar e muitas vezes eles apresentam propriedades diferentes quando comparados aos materiais convencionais, como, por exemplo, menores cristalinidade e estabilidade (TAO et al., 2006).

Nas últimas décadas, na tentativa de minimizar este problema, houve o desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados, tais como M41S e SBA (do inglês: *Santa Barbara Amorphous*). No entanto, apesar de possuírem poros maiores (diâmetros de poros entre 2 e 30 nm), os materiais mesoporosos com uma estrutura não cristalina apresentam baixa acidez e baixa estabilidade hidrotérmica, características que limitam suas aplicações práticas (SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006).

Por isso, muitas estratégias de obtenção de aluminossilicatos cristalinos mesoporosos têm sido desenvolvidas, tanto pela síntese direta, utilizando moldes rígidos (*hard templates*) e não-rígidos (*soft templates*), quanto por modificações pós-síntese por tratamento hidrotérmico, alcalino ou ácido, entre outros (NA; CHOI; RYOO, 2013).

2.3.1. Obtenção de Mesoporos em Zeólitas por Síntese Direta

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

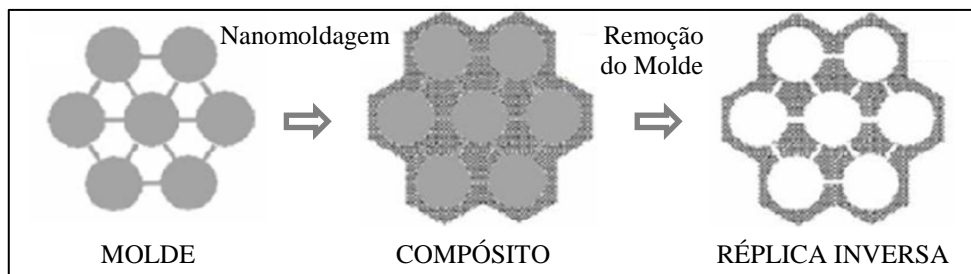
Por outro lado, os moldes não-rígidos são tipicamente sistemas moleculares organizados (SMO) e sistemas poliméricos organizados (SPO), semelhantes às estruturas dos agentes direcionadores aplicados na formação dos materiais puramente mesoporosos, como a MCM-41 e a SBA-15. Outros compostos, como os surfactantes anfífilicos organossilanos, estão sendo estudados especificamente para a formação de materiais mesoporosos com

propriedades zeolíticas (CHOI et al., 2006; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006; SHETTI et al., 2008).

2.3.1.1. Utilização de “Hard Templates”

Na tentativa de criar cristais zeolíticos que contenham mesoporos, diversos pesquisadores utilizaram moldes durante a síntese de zeólitas. O esquema da Figura 2.6 é uma representação simplificada do princípio da técnica de nanomoldagem, descrito por Lu e Schuth (2005). Segundo esses autores, a técnica consiste basicamente de três etapas: síntese de um molde de carbono, etapa da moldagem da zeólita e formação da réplica inversa.

Figura 2.6 – Esquema representativo da nanomoldagem.



Fonte: Adaptada de LU; SCHUTH, 2005.

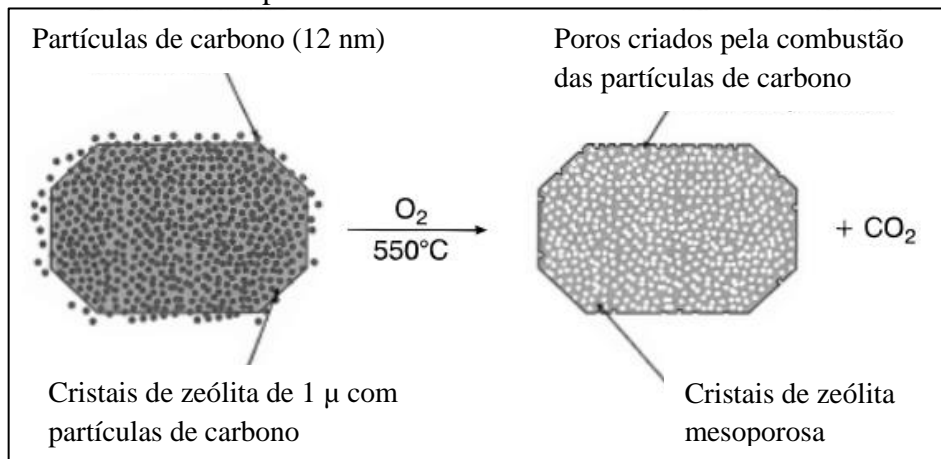
Na primeira etapa, sintetiza-se um molde que pode ser um material orgânico ou inorgânico. Em seguida, este molde é impregnado com um precursor, que pode ser orgânico caso o molde seja inorgânico ou vice-versa. A seguir é feita a remoção do molde, sendo que, se este for inorgânico, sua remoção é feita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

Outra metodologia utilizada na formação de material micro-mesoporoso, que faz uso de um molde rígido (*hard template*) foi publicada por Jacobsen et al. (2000). Esses pesquisadores usaram como moldes, partículas de carbono negro de fumo (Black Pearls - 2000, Cabot Corporation), com tamanho médio de, aproximadamente, 12 nm. Essa rota de síntese consiste em dispersar o molde rígido na mistura reacional de síntese, onde os mesmos são total ou parcialmente encapsulados pelos cristais de zeólitas em crescimento, originando, assim, cristais com partículas de carbono ocluídas em seu interior, como ilustrado na Figura 2.7. Após a cristalização da zeólita e remoção da matriz de carbono, feita por meio de

tratamento térmico com fluxo de ar, obtém-se um material com mesoporos com tamanhos em torno de 12 nm.

Em trabalho semelhante realizado por Wei e Smirniotis (2006b), a zeólita ZSM-12 micro-mesoporosa resultante apresentou distribuição de diâmetro de poro no intervalo entre 10 e 50 nm, atribuído à mesoporosidade intracristalina. Embora tenham verificado uma perda de acidez na zeólita mesoporosa quando comparada à zeólita ZSM-12 convencional, observaram elevada atividade, conferida à maior difusão do reagente devido à presença de mesoporos intracristalinos.

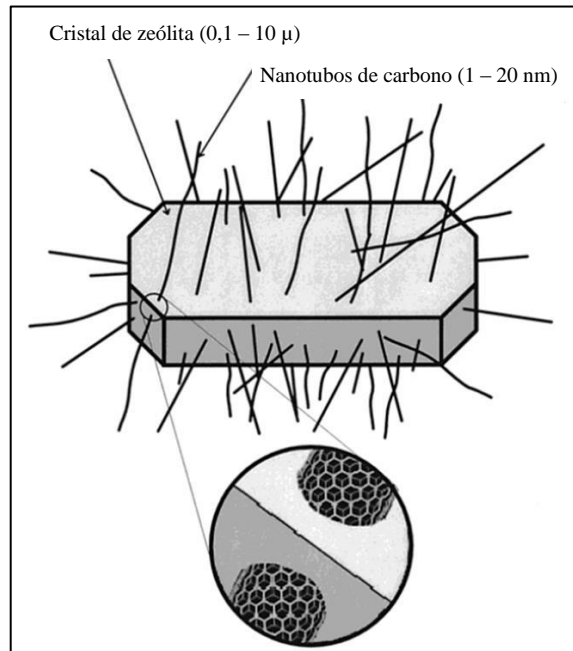
Figura 2.7 – Esquema representativo da obtenção de mesoporosidade intracristalina em zeólitas utilizando-se de nano partículas de carbono como molde.



Fonte: Adaptada de JACOBSEN et al., 2000.

Similarmente à metodologia anterior, Schmidt et al. (2001) e Boisen et al. (2003) usaram nanotubos de carbono como moldes para a formação de zeólitas com mesoporos. Esses autores observaram que os mesoporos formados eram retos e uniformes com 12 a 30 nm de largura, em conformidade com os diâmetros dos nanotubos de carbono utilizados (Figura 2.8).

Figura 2.8 – Ilustração esquemática de monocristais zeólita com mesoporos formados com nanotubos de carbono.

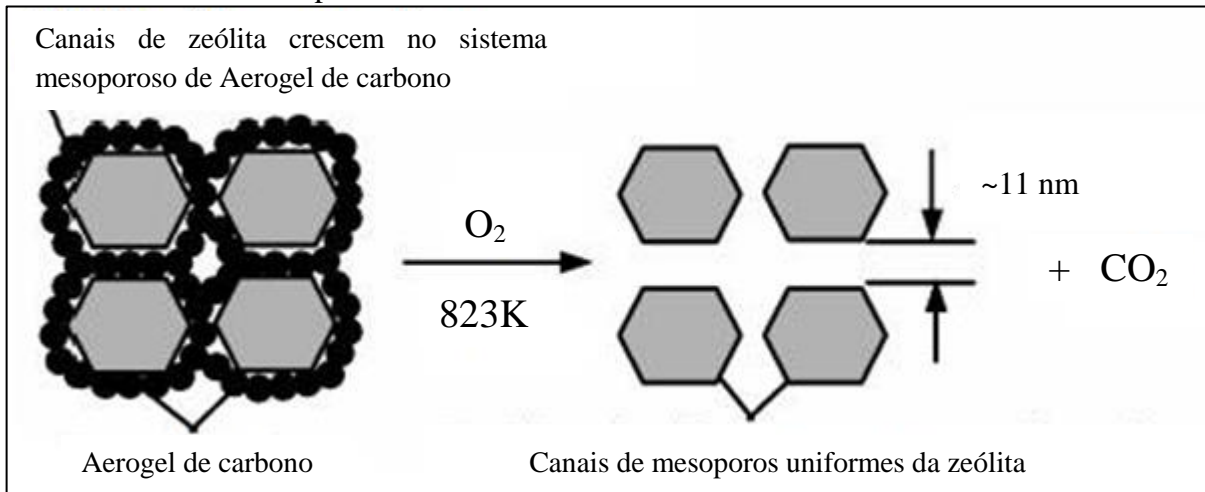


Fonte: Adaptada de SCHMIDT et al., 2001.

A utilização de moldes de aerogel em síntese de zeólitas é uma metodologia também aplicada com o objetivo de se obter mesoporos intracristalinos. Os aerogéis de carbono, CAs (do inglês, *Carbon Aerogel*), são obtidos, principalmente, por pirólise de aerogéis orgânicos em temperaturas acima de 500 °C em atmosfera inerte, como nitrogênio, sendo aqueles de resorcinol-formaldeído os mais estudados (PEKALA et al., 1992; TAMON et al., 1997; HANZAWA et al., 1998). Os CAs possuem elevado volume de mesoporos e alta área superficial específica (HANZAWA et al., 1998; HANZAWA et al., 2002; TAO; KANO; KANEKO, 2003a,b).

A síntese de zeólitas com mesoporos utilizando os CAs consiste em três etapas: (a) introdução do precursor zeolítico nos mesoporos de um aerogel de carbono; (b) cristalização da zeólita nos mesoporos do aerogel de carbono; (c) separação dos cristais de zeólita do aerogel de carbono por calcinação. Na Figura 2.9 encontra-se o esquema simplificado das etapas de síntese (TAO; KANO; KANEKO, 2003b).

Figura 2.9 – Crescimento de um cristal zeolítico em mesoporos uniformes de aerogel de carbono constituídos de partículas uniformes de carbono interconectados.



Fonte: Adaptada de TAO; KANOHI; KANEKO, 2003a.

Moldes de materiais inorgânicos também tem importância para a preparação de zeólitas com função catalítica adicional. Recentemente, Zhu et al. (2008b) reportaram a síntese de zeólitas MFI mesoporosas utilizando como molde carbonato de cálcio ($CaCO_3$), um material de baixo custo e de fácil obtenção. Após a introdução de $CaCO_3$ nanométrico (50-100 nm) na síntese da zeólita, as partículas de $CaCO_3$ são encapsuladas pelos cristais da zeólita, as quais podem ser removidas com soluções ácidas dando origem aos mesoporos intracristalinos. Além disso, esse material sem o tratamento com ácido pode ser calcinado em temperatura alta ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) para a conversão de $CaCO_3$ nos cristais da zeólita em nanopartículas de óxido de cálcio (CaO), que exibem forte basicidade, podendo dar origem a um catalisador bifuncional (ácido/base).

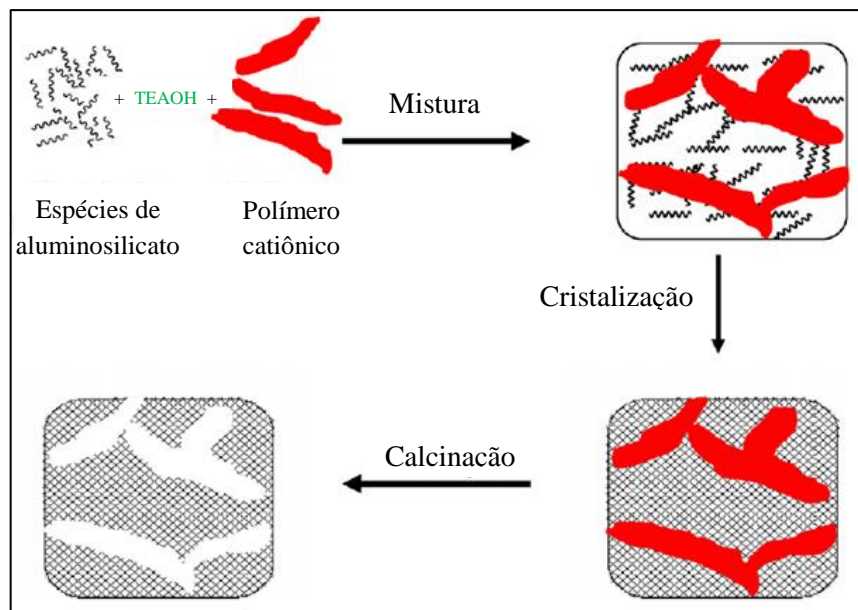
2.3.1.2. Utilização de “Soft Templates”

As zeólitas mesoporosas sintetizadas a partir de moldes rígidos têm mostrado excelente desempenho catalítico (KOO et al., 2010; WEI; SMIRNIOTIS, 2006b), mas as suas aplicações industriais são ainda limitadas pela complexidade dos procedimentos de síntese e sua incompatibilidade química com o gel de síntese, como por exemplo a elevada hidrofobicidade em nanopartículas de carbono não funcionalizadas. Com o objetivo de simplificar tais procedimentos de síntese, tem sido preferível usar *soft templates* por apresentarem, principalmente, grande afinidade química com o ambiente de síntese das zeólitas. No entanto, para a escolha dos *soft templates* os seguintes fatores devem ser cuidadosamente considerados: estabilidade em meio alcalino e em temperaturas relativamente

altas (140-180 °C); capacidade de interagir fácil e fortemente com as espécies de sílica; ter tamanho adequado (mesoescala) e sua morfologia em solução aquosa deve ser semelhante a uma fibra; além disso, deve ser de baixo custo, fator importante para a produção em grande escala para aplicação industrial (MENG; NAWAZ; XIAO, 2009).

Xiao et al. (2006) reportaram pela primeira vez uma rota para a síntese de zeólitas mesoporosas (H-Beta) fácil, controlável e universal utilizando um *soft template*, o polímero catiônico (cloreto de polidialildimetil amônio, PDADMAC) de baixo custo e estável até 200 °C. O polímero foi homogêneo disperso no gel de síntese e com a cristalização hidrotérmica da zeólita, o polímero foi inteiramente ocluído nos cristais formados. Após a calcinação a 550 °C para a remoção do agente direcionador de estrutura obteve-se a zeólita com poros parcialmente interconectados, na faixa de 5-40 nm, (Figura 2.10).

Figura 2.10 - Ilustração esquemática das zeólitas com mesoporos moldados por polímeros catiônicos.

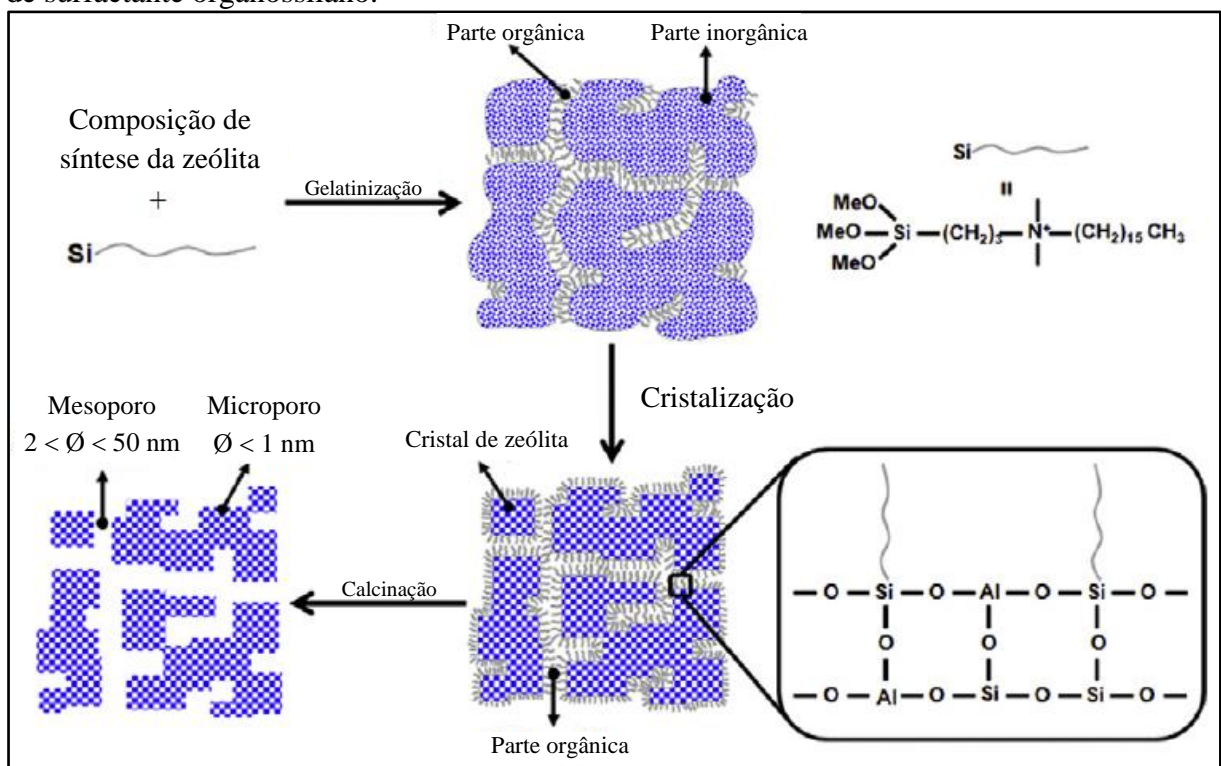


Fonte: Adaptada de MENG; NAWAZ; XIAO, 2009.

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

Em solução alcalina, o organossilano anfifílico tem cargas positivas e silanóis que oferecem sítios ativos para interagir fortemente com as espécies alumínio e silício (Figura 2.11). Em uma síntese típica, o organossilano é adicionado à mistura reacional de síntese da zeólita, contendo o agente direcionador de estrutura, e então submetido ao tratamento hidrotérmico. Após a calcinação, esses moldes orgânicos foram removidos e foi obtida a zeólita contendo mesoporos na faixa de 2-20 nm, que podem variar dependendo das condições de síntese hidrotérmica, da estrutura molecular e da quantidade de organossilano.

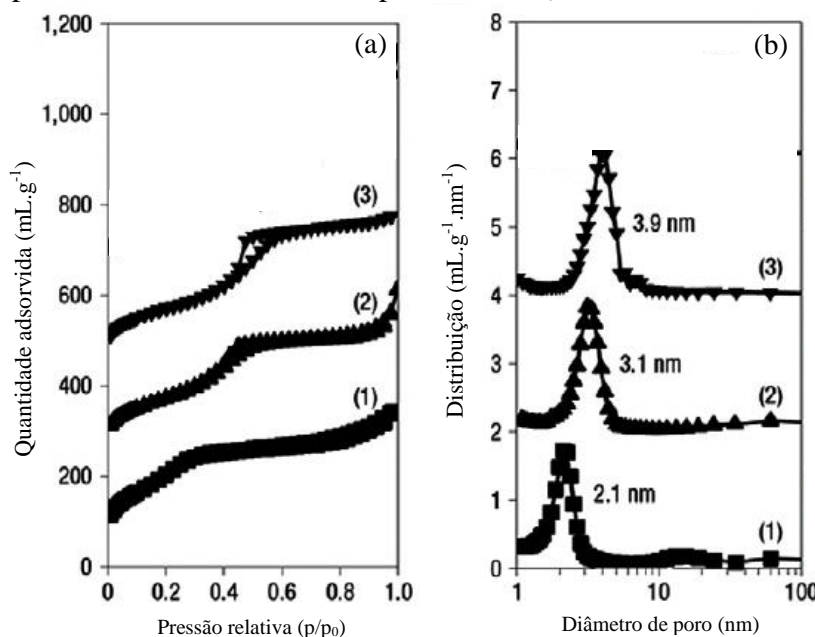
Figura 2.11 – Representação esquemática da formação de mesoporos em zeólitas na presença de surfactante organossilano.



Fonte: Adaptada de NA; CHOI; RYOO, 2013.

Choi et al. (2006) reportaram que os diâmetros dos mesoporos em zeólitas com estrutura MFI podem ser controlados precisamente pelo tamanho molecular do surfactante organossilano adicionado à composição do gel de síntese da zeólita. A Figura 2.12, apresentada por estes autores, permite a visualização de tal constatação pelo deslocamento da inclinação das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para pressões relativas maiores – indicando um aumento progressivo dos tamanhos de poro – em função do aumento do comprimento da cauda do surfactante organossilano, assim como pela distribuição do tamanho de poros.

Figura 2.12 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuições de tamanho dos poros em cristais de zeólita MFI com mesoporosidade ajustável de acordo com o comprimento da cauda de surfactante organossilano ($[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$, $n = 12, 16$ e 18 para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente).



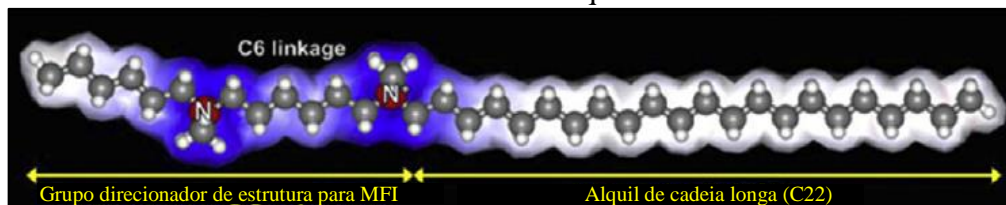
Fonte: CHOI et al., 2006.

Shetti et al. (2008) reportaram que zeólitas MFI mesoporosas sintetizadas com surfactantes organossilano exibiram elevada atividade em várias reações de catálise ácida envolvendo moléculas volumosas que não poderiam difundir nos microporos da zeólita. Os resultados apresentados por esse autores indicaram que a acidez das paredes dos mesoporos não é tão forte quando comparada à acidez do *bulk* da estrutura zeolítica. Entretanto, foi adequada para reações catalíticas que requerem acidez moderada. Além disso, Srivastava et al. (2006) verificaram que a zeólita ZSM-5 mesoporosa pode manter maior tempo de vida útil em várias reações com moléculas pequenas que ocorreram em grande parte dentro dos microporos. Esse efeito foi atribuído à presença de mesoporos que favorecem a rápida remoção de intermediários de reação dos microporos da zeólita, impedindo reações de polimerização e, conseqüentemente, a formação de coque, responsável pela desativação de catalisadores em diversas reações.

Recentemente, Choi et al. (2009) relataram a síntese de *nanosheets* (nanocamadas) de zeólita MFI utilizando surfactantes di-quaternário de amônio ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$). A estrutura destes surfactantes é composta por uma longa cauda alquila (exemplo: $\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$) e uma cabeça composta por dois grupos quaternários de amônio que são conectados por um grupo $\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-}$, como mostrado na Figura 2.13. Todos os demais

substituintes são grupos metilas, com exceção da parte terminal $-C_6H_{13}$. Esse surfactante possibilita, simultaneamente, a formação da estrutura zeolítica MFI microporosa e a formação de uma mesoestrutura lamelar com aproximadamente 2 nm de espessura, correspondendo a apenas uma única dimensão de cela unitária ao longo do eixo *b*. A formação das nanocamadas de zeólita indica que o grupo di-quaternário de amônio da cabeça do surfactante atuou como agente direcionador da estrutura microporosa MFI, enquanto que as caudas alquílias ($-C_{22}H_{45}$) direcionaram a formação de uma estrutura lamelar. O uso desta metodologia é bastante atraente para a síntese de zeólitas hierárquicas, em particular, devido à uniformidade e controlabilidade do tamanho dos mesoporos.

Figura 2.13 – Estrutura molecular do surfactante di-quaternário de amônio.



Fonte: CHOI et al., 2009.

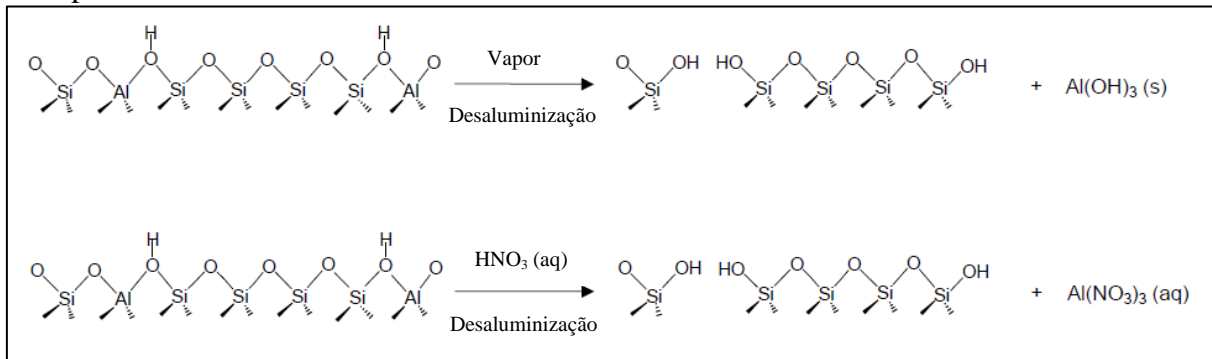
2.3.2. Obtenção de Mesoporos por Tratamentos Pós-Síntese

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

2.3.2.1. Desaluminização

O procedimento de desaluminização é realizado tipicamente em temperaturas altas, da ordem de 500-600 °C, por tratamentos com vapor d'água, ou por tratamentos com ácidos (HCl, HNO₃, EDTA) (Figura 2.14) (SCHERZER, 1990; GROEN, 2007; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005).

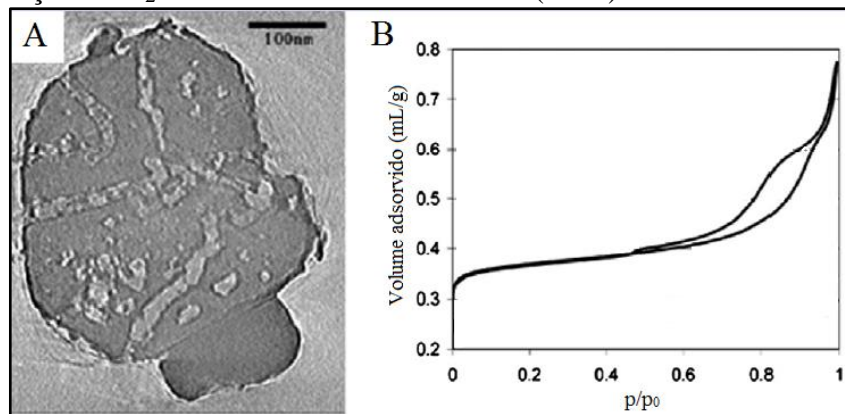
Figura 2.14 – Esquema representativo da desaluminização em zeólitas para a criação de mesoporos.



Fonte: GROEN, 2007.

Durante o processo de desaluminização ocorre hidrólise de ligações Al-O-Si e o alumínio é, então, seletivamente removido da estrutura da zeólita. Isto produz canais que se interconectam, com diâmetros da ordem dos mesoporos, como regiões de defeitos dentro do cristal da zeólita, como pode ser visualizado pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão e pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da Figura 2.15.

Figura 2.15 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita Y desaluminizada (USY).



Fonte: NA; CHOI; RYOO, 2013.

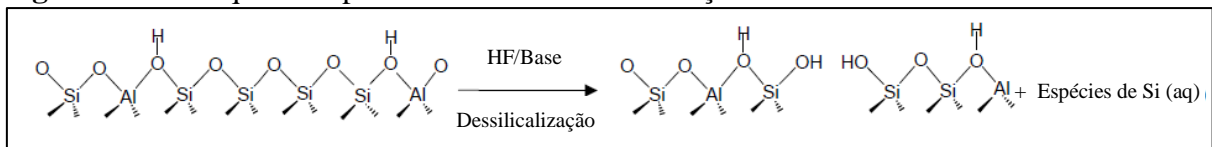
Esse tratamento é largamente utilizado em zeólitas Y, pois além de promover maior acessibilidade aos sítios internos por moléculas relativamente volumosas, promove também maior estabilidade térmica e hidrotérmica, características estas necessárias em alguns processos industriais. Neste caso, o material resultante, chamado de zeólita Y ultra-estável (zeólita USY), apresenta mesoporosidade que varia entre 10 e 20 nm (LYNCH; RAATZ; DUFRESNE, 1987) e maior desempenho catalítico (CORMA, 1997b), sendo este utilizado

como o principal componente ativo do catalisador comercial das unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), um importante processo das refinarias de petróleo.

2.3.2.2. Dessilicalização

A lixiviação com soluções alcalinas tem sido extensamente utilizada nos últimos anos como tratamento pós-síntese de diversas zeólitas a fim de se obter mesoporosidade (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; GROEN et al., 2005; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SUZUKI; OKUHARA, 2001; SU et al., 2003). Em contraste com os tratamentos ácidos, o tratamento alcalino extrai seletivamente átomos de silício da rede zeolítica (TAO et al., 2006), como mostrado na Figura 2.16.

Figura 2.16 – Esquema representativo da dessilicalização seletiva em estruturas zeolíticas.



Fonte: GROEN, 2007.

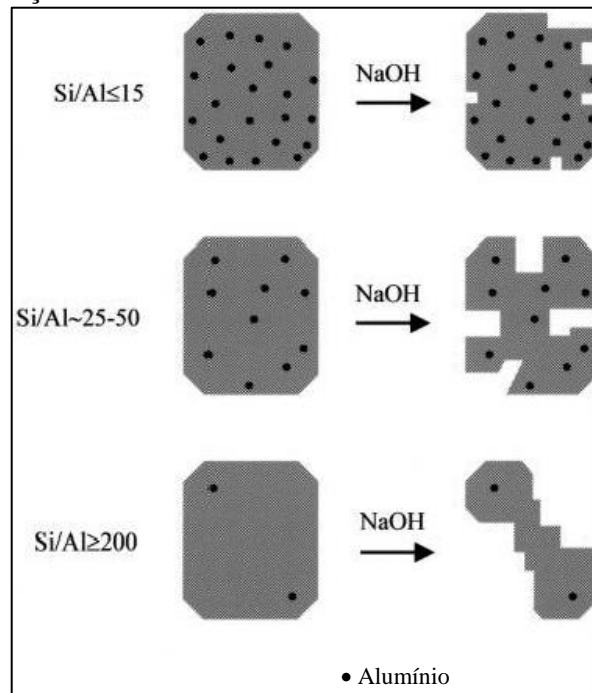
O desenvolvimento considerável de mesoporosidade sem destruir as propriedades intrínsecas das zeólitas tem sido alcançado para várias delas (MFI, MTW, BEA, MOR e FER) pelo tratamento em meio alcalino. As zeólitas, de um modo geral, são suscetíveis à formação de mesoporos por extração de Si da rede, sendo que cada estrutura requer condições específicas de tratamento.

Wei e Smirniotis (2006a) investigaram a influência da concentração da solução de NaOH, do tempo e da temperatura de tratamento na dessilicalização da zeólita ZSM-12 com diferentes razões Si/Al (31-500). Para a ZSM-12 com razão Si/Al igual a 58, mesoporos na faixa de 15 a 20 nm, com volume de 0,05-0,61 cm³.g⁻¹ foram gerados sem destruição significativa da estrutura microporosa da zeólita. A razão Si/Al e a concentração da solução alcalina foram fatores determinantes no processo de dessilicalização.

Groen et al. (2004) mostraram por adsorção de N₂, que os mesoporos formados em cristais da zeólita ZSM-5 tiveram uma distribuição de tamanho em torno de 10 nm e, como consequência da introdução de mesoporosidade, observaram um aumento da área superficial externa de 40 para 225 m².g⁻¹ e redução do volume de microporos de 0,17 para 0,13 cm³.g⁻¹. Esses autores identificaram o papel do alumínio sobre o processo de dessilicalização e descreveram o mecanismo de formação de mesoporos em zeólitas (GROEN

et al., 2004). Como resultado da carga negativa do tetraedro AlO_4^- , a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de OH^- é mais difícil quando comparada com a clivagem da ligação Si-O-Si na ausência de tetraedros de Al. Para uma estrutura do tipo MFI, por exemplo, com razão Si/Al < 20, a presença de altas concentrações de alumínio na rede impede a extração de silício, limitando assim a formação de mesoporos. No entanto, zeólitas com alta razão Si/Al (> 50), possibilitam uma alta extração não seletiva dos átomos de silício, levando à formação de poros grandes da ordem dos macroporos. Razões Si/Al entre 25 e 50 são consideradas ideais para o desenvolvimento substancial de mesoporosidade intracristalina preservando-se os sítios contendo alumínio, como mostrado na Figura 2.17.

Figura 2.17 – Esquema simplificado da influencia do teor de Al de zeólitas MFI na formação de poros por dessilicalização com NaOH.



Fonte: TAO et al., 2006.

A dessilicalização é uma metodologia promissora para a obtenção de mesoporosidade em zeólitas, principalmente, aquelas com alto teor de sílica, visto que sob condições ótimas de tratamento consegue-se considerável volume de mesoporos sem destruir a estrutura microporosa da zeólita e ao mesmo tempo preserva as propriedades ácidas do material, já que a quantidade de Al não é alterada significativamente.

Enfim, todos os esforços feitos pelos diversos grupos de pesquisa para conseguir zeólitas com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, com alta área externa, com presença de mesoporos, sem perder substancialmente o alto volume de microporos, acidez e

crystalinidade tem como principal motivação a aplicação industrial desses materiais em algumas reações importantes, como por exemplo, na produção de combustíveis pelo craqueamento catalítico.

2.4. Craqueamento Catalítico

O início do processamento do petróleo ocorre por meio de destilações à pressão atmosférica e a vácuo, que fornecem produtos como o gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível. No entanto, a produção proveniente dos processos de destilação não possui uma distribuição de produtos adequada à demanda do mercado. Há um excesso de produtos pesados, como o óleo combustível e falta de produtos mais leves, como a gasolina, o GLP, o óleo diesel, olefinas leves (eteno, propeno), entre outros. Além disso, há a geração de resíduo de compostos pesados no fundo das torres de destilação que não possuem valor de mercado (RAWET, 1998).

Uma alternativa para a adequação da produção e demanda do mercado é a utilização de processos de craqueamento. A partir da segunda década do século XX, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciando com o craqueamento térmico em 1914 e, no início dos anos 40, substituído pela versão catalítica, em leitos fixo, móvel ou fluidizado (TAVARES, 2005; WOLTEMANN; DODWELL; LERNER, 1996).

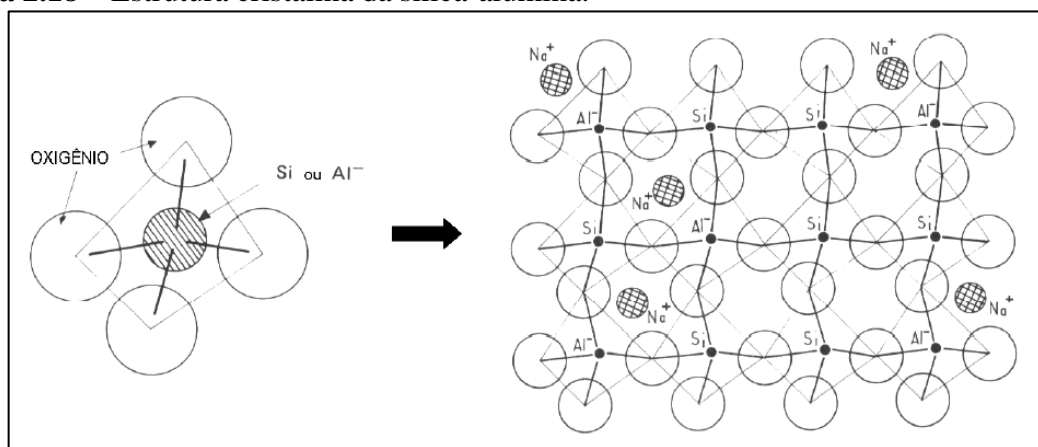
O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de refino largamente utilizado em todo o mundo que visa aumentar, principalmente, a produção de gasolina, diesel e GLP de uma refinaria através da conversão de produtos pesados provenientes da destilação do petróleo em frações mais leves com valor agregado (ABADIE, 1996).

O FCC consiste na quebra de moléculas pesadas de hidrocarbonetos presentes nos gasóleos e resíduos da destilação por ação de um catalisador ácido em altas temperaturas. O primeiro catalisador utilizado foi a argila natural do tipo bentonita, cujo componente principal é a montmorilonita (DECROOCQ, 1984). O material caracteriza-se por apresentar uma camada de moléculas de água com um espaçamento de 1,25 nm sob condições normais e quando desidratado tem um espaçamento de 0,96 nm (BRECK, 1974). A desvantagem do uso das argilas naturais é, principalmente, devido à presença de impurezas que causam uma desativação acelerada do catalisador.

As argilas naturais foram então substituídas por catalisadores sintéticos. O primeiro foi o catalisador constituído por sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), desenvolvido em 1940

nos laboratórios da *Houdry Process Corporation*. A sílica-alumina possui uma estrutura cristalina tetraédrica, com os átomos de oxigênio dispostos em cada vértice e o átomo de Si^{4+} ou o de Al^{3+} localizado no centro do tetraedro. Os tetraedros unem-se para formar uma estrutura tridimensional complexa, agrupados através dos átomos de oxigênio (Figura 2.18). Este material possui uma alta estabilidade nas condições de operação, poucas impurezas e um caráter ácido acentuado que promove a produção de gasolina em maior qualidade (maior octanagem).

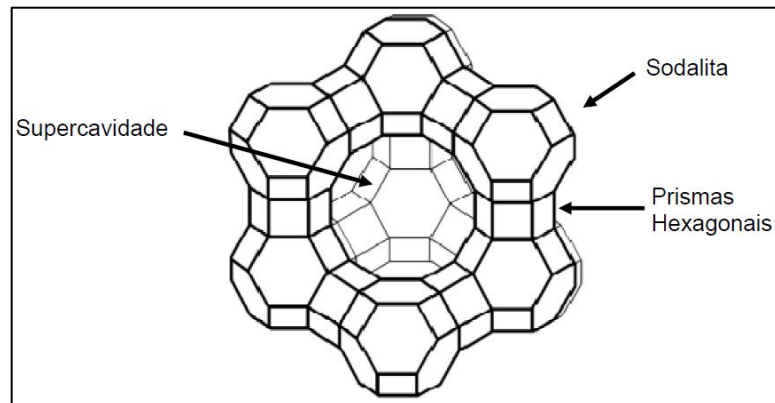
Figura 2.18 – Estrutura cristalina da sílica-alumina.



Fonte: DECROOCQ, 1984.

A terceira fase do desenvolvimento de catalisadores para FCC ocorreu em 1962, com a descoberta das zeólitas sintéticas, como já apresentado. Estes materiais são aluminossilicatos com estrutura cristalina com sistema de poros e cavidades uniformes com dimensões moleculares, além disso, possuem alta estabilidade térmica e hidrotérmica e elevada acidez que os tornam muito atrativos como catalisadores em diversos processos, tais como o FCC. A zeólita Y sintética (desaluminizada - USY) (Figura 2.19), da família faujasita, também encontrada na natureza, é o principal componente ativo do catalisador comercial do FCC nas refinarias de todo o mundo.

Figura 2.19 – Estrutura da zeólita Y.

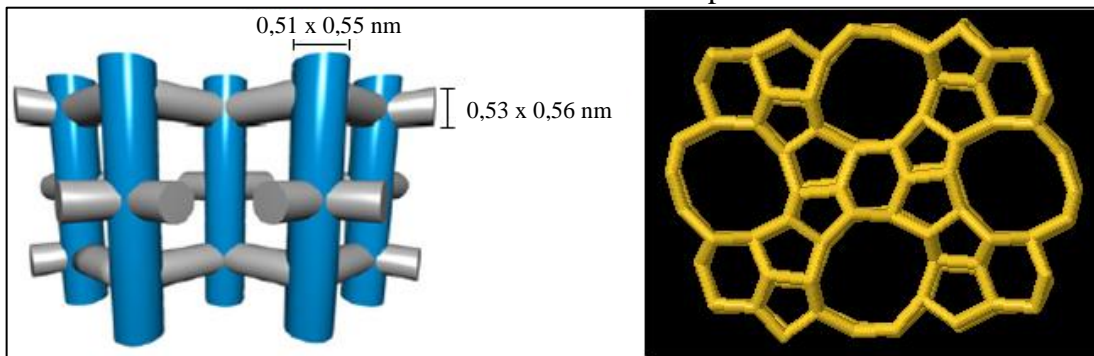


Fonte: IZA - Disponível em: < <http://www.iza-structure.org/databases/> >. Acesso em: Junho de 2013.

O catalisador comercial usado atualmente nas unidades de FCC é composto de zeólita USY (10 a 50%) e partículas aglutinadas compostas tipicamente por uma alumina amorfa, sílica-alumina, ou uma argila. Outra zeólita utilizada como catalisador no craqueamento de hidrocarbonetos é a ZSM-5. Foi desenvolvida em 1972 pelos cientistas da *Mobil Oil Corporation* e colocada em operação como aditivo em uma unidade industrial de craqueamento em 1983, com o objetivo principal de aumentar a octanagem da gasolina e substituir os compostos de chumbo, até então utilizados com essa finalidade (ARGAUER; LANDOLT, 1972; ADEWUYI; KLOCKE; BUCHANAN, 1995; DEGNAN; CHITNIS; SCHIPPER, 2000).

A zeólita ZSM-5 pertence à família pentasil, possui estrutura MFI com sistema tridimensional de poros ou canais. Possui aberturas delimitadas por anéis de 10 membros que formam canais retilíneos de 0,53 x 0,56 nm que interceptam em ângulos bem definidos com canais sinusoidais de 0,51 x 0,55 nm (GIANNETTO, 1989). Uma representação esquemática do sistema de canais é mostrada na Figura 2.20.

Figura 2.20 – Estrutura da zeólita ZSM-5: vista lateral e superior dos canais.

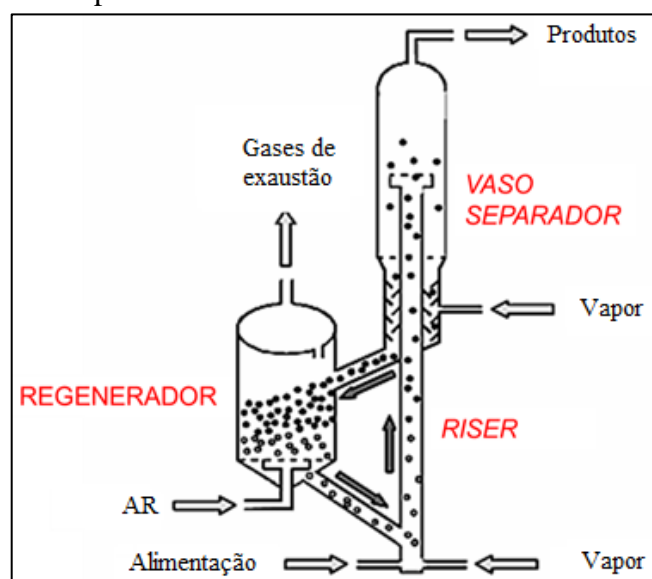


Fonte: IZA - Disponível em: < http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d_JSmol.php >
Acesso em: Junho de 2013.

A zeólita ZSM-5 é, atualmente, utilizada como aditivo (1 a 5%) no catalisador comercial de FCC para aumentar a octanagem da gasolina e, também, a produção de olefinas leves, pois possui uma abertura de poro (inferior à zeólita Y) que restringe a difusão de moléculas com diâmetro molecular crítico superior a 0,6 nm, aproximadamente.

O craqueamento catalítico tem sido, por mais de 60 anos, a principal unidade de conversão nas refinarias de petróleo, em função das melhorias contínuas em seu projeto mecânico, balanço de energia, bem como nos catalisadores empregados. A Figura 2.21 mostra um esquema simplificado da uma unidade de FCC. O processo ocorre em equipamentos chamados de conversores, que são compostos basicamente de um tubo vertical (*riser*), um vaso separador (*stripper*) e um regenerador.

Figura 2.21 – Esquema simplificado da uma unidade de FCC.



Fonte: SCHMIDT, 2006.

O *riser* (Figura 2.21) consiste em uma tubulação vertical normalmente com diâmetro entre 0,6 e 1,8 metros e altura entre 25 e 30 metros que proporciona um meio para facilitar as reações de craqueamento. A carga, contendo hidrocarbonetos de cadeia longa, é pré-aquecida em temperaturas entre 200 e 300 °C, e encaminhada à base dessa tubulação e nesse ponto entra em contato com uma grande quantidade de catalisador regenerado a alta temperatura (677-732 °C). A carga absorve energia do catalisador e é vaporizada, desta forma, as moléculas de hidrocarboneto penetram nos poros das partículas de catalisador, no interior das quais ocorrem as reações de craqueamento através dos sítios ácidos, principalmente da zeólita USY (REFINARIA GABRIEL PASSOS, 1999a).

O catalisador atravessa o *riser* em 1 a 3 segundos e craqueia a carga (WILSON, 1997). Simultaneamente ao processo de craqueamento, vai sendo depositado progressivamente coque na superfície do catalisador (ABADIE, 1997). Ao final do *riser* a carga terá sido transformada em gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta craqueada (gasolina), nafta pesada, óleo leve de reciclo (LCO), óleo pesado de reciclo (HCO), óleo decantado e coque. O coque desativa o catalisador, que precisa ser então regenerado, e para isso, a zeólita carregada com coque é separada da corrente de gás no vaso separador, e transferida a um regenerador com a ajuda de um fluxo de vapor já aquecido, como indicado na Figura 2.21 (BLAUWHOFF et al., 1999; CORMA; MARTÍNEZ, 2002).

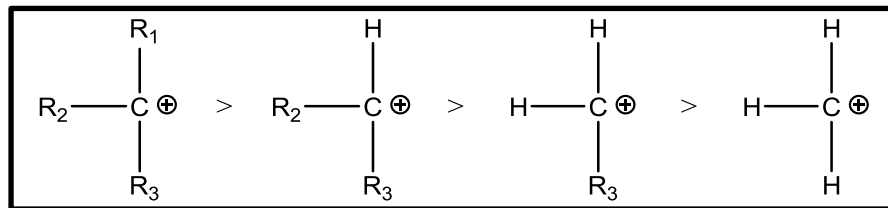
No regenerador ocorre a queima do coque acumulado na superfície do catalisador, transformando-o em gases de combustão. Essa combustão ocorre devido à alta temperatura que o catalisador chega ao regenerador (aproximadamente 530°C) e à injeção de uma grande quantidade de ar com vazão controlada (SADEGHBEIGI, 2000; REFINARIA GABRIEL PASSOS, 1999a). Por meio da queima do coque dá-se a regeneração do catalisador, tornando-o próprio para o uso em novas reações. A queima também promove a liberação de uma grande quantidade de calor, que eleva a temperatura do catalisador regenerado até cerca de 650 a 740 °C. Esse calor absorvido é a maior fonte de energia para o processo e é responsável pelo aquecimento, vaporização da carga e por fornecer a energia necessária às reações endotérmicas que acontecem no *riser* (SADEGHBEIGI, 2000).

Devido aos fatores que diminuem a atividade do catalisador, é necessário compensar diariamente essa perda com a remoção do catalisador em uso e adição de catalisador “recém-sintetizado”. Segundo Guisnet e Ribeiro (2004), são consumidas cerca de 1400 toneladas por dia de catalisadores de FCC em todo o mundo, o que faz deste setor o mais importante mercado de catalisadores.

2.4.1. Reações do Craqueamento Catalítico

As reações de craqueamento (ruptura de ligações C-C) geralmente acontecem sobre os sítios ativos ácidos de superfícies sólidas, tais como zeólitas USY e ZSM-5, a partir da formação de carbocátions, os quais apresentam um caráter de estabilidade descendente em função da substituição das ligações C-H, terciário > secundário > primário > metil (Figura 2.22) (VENUTO; HABIB, 1979).

Figura 2.22 – Ordem decrescente de estabilidade dos carbocátions.



Fonte: BARBOSA, 2004.

Os produtos formados pelo craqueamento catalítico são o resultado de reações primárias e secundárias. As reações primárias envolvem a quebra inicial de ligações C-C de parafinas, olefinas e naftênicos e a desalquilação de aromáticos e a imediata neutralização do carbocátion (GARY; HANDWERK, 1994).

Segundo GATES et al. (1979), as reações de craqueamento são endotérmicas e favorecidas termodinamicamente por altas temperaturas. Mais especificamente, as possíveis reações envolvidas no craqueamento são:

1. Quebra de parafinas para produzir olefinas e parafinas menores:



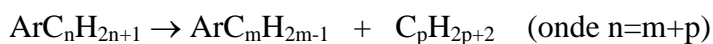
2. Quebra de olefinas para produzir olefinas menores:



3. Desalquilação de alquil-aromáticos:



4. Quebra da ramificação do composto aromático:



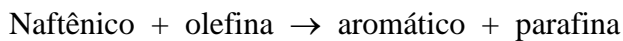
Aromáticos não substituídos (aromáticos sem grupos alquila) podem sofrer uma quebra lenta nas condições operacionais de um processo industrial de craqueamento devido à estabilidade do anel aromático.

5. Quebra de naftênicos (ciclo-parafinas) para produzir olefinas:

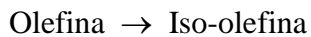


No processo de craqueamento catalítico, as reações secundárias que ocorrem após as etapas de quebra inicial das ligações C-C são importantes na determinação da composição do produto final. Essas reações incluem:

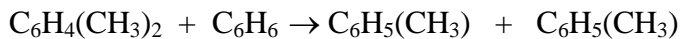
6. Transferência de hidrogênio:



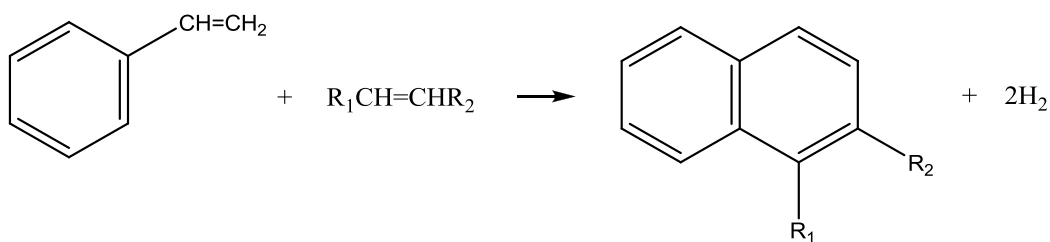
7. Isomerização:



8. Transferência do grupo alquila:



9. Reações de condensação:



10. Desproporcionamento a olefinas de baixo peso molecular:



Apesar do mecanismo básico de reações, a forma e a resposta do craqueamento catalítico diferem muito em relação aos vários tipos de hidrocarbonetos presentes na carga e à formação de coque na superfície do catalisador.

2.4.2. Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo

O craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular para formar produtos menores com alto valor agregado é um dos maiores processos químicos nas refinarias de petróleo (JIMÉNEZ-GARCÍA et al., 2013). Entretanto, para o estudo sistematizado do craqueamento catalítico sobre zeólitas em escala laboratorial, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, tais como n-heptano, n-hexano, cicloexano, metil-cicloexano, entre outros, têm sido utilizados como representativos da nafta (carga inicial).

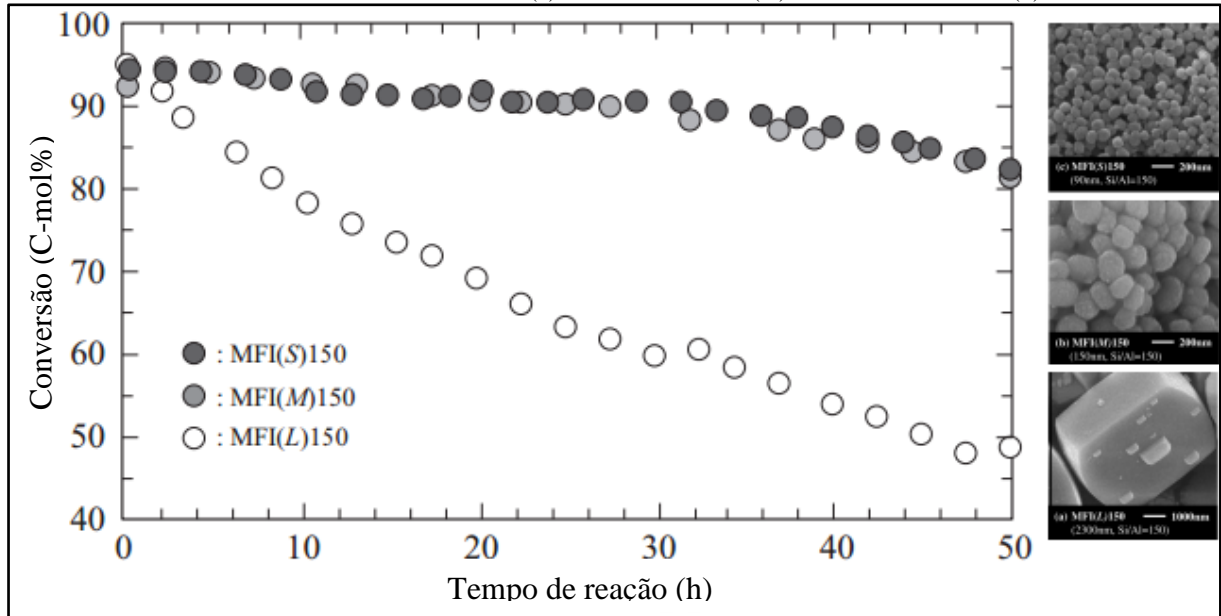
Para a realização de tais transformações orgânicas, são necessários catalisadores, como as zeólitas, com propriedades ácidas, texturais e estabilidades apropriadas. Por isso, além dos parâmetros operacionais, como a temperatura de reação, pressão, fluxo de reagente, as características das zeólitas, como acidez, sistema de poros (uni-, bi- ou tri-dimensional), tamanho de cristal são também avaliados com o intuito de se desenvolver um sistema catalítico com excelente rendimento e seletividade para os produtos de interesse.

Corma et al. (2001) estudaram o efeito da estrutura de poro de zeólitas ácidas com tamanho médio (ZSM-5, MCM-22, ITQ-2), grande (FAU, BEA) e ultra-grande (UTD-1) e a estrutura mesoporosa MCM-41 no craqueamento de decalina e tetralina. Estes autores observaram que as zeólitas com poros ultra-grandes apresentaram as maiores conversões por sítio ácido, atribuídas à menor restrição difusional das moléculas dos reagentes no sistema de poros da zeólita. Além disso, as zeólitas ZSM-5 e MCM-22 (anel de 10 membros) foram mais seletivas à produção de olefinas leves, como o propeno. Por outro lado, as zeólitas FAU e BEA (anel de 12 membros) favoreceram a formação de produtos provenientes da abertura de ciclo. Esses resultados demonstraram que o tamanho de poro tem uma forte influência sobre a difusão e, conseqüentemente, sobre a atividade e a seletividade em reações, tais como a abertura do anel, desalquilação, transalquilação, transferência de hidreto e formação de coque.

Konno et al. (2012) estudaram o efeito do tamanho de cristal de zeólitas ácidas ZSM-5 no craqueamento de n-hexano na temperatura de reação de 650 °C. Os resultados mostraram diferenças significativas na desativação dos catalisadores, sendo que as zeólitas com menores tamanhos de cristal se apresentaram mais estáveis. Estes autores consideraram que a desativação ocorreu pela formação de coque, principalmente, sobre a superfície externa dos cristais de zeólita. Assim, uma vez que a zeólita com cristais maiores possui área superficial externa menor em relação às demais amostras, o entupimento dos poros pela deposição de coque ocorreu com taxas mais elevadas, com conseqüente diminuição da atividade catalítica. Por outro lado, as zeólitas com cristais menores e com grande área

superficial externa sofreram menos desativação pela deposição de coque, como pode ser visto pela Figura 2.23.

Figura 2.23 – Conversão de n-hexano ao longo do tempo sobre zeólitas ZSM-5 (Si/Al = 150) com diferentes tamanhos de cristal ($\varnothing_{MFI(S)}$ ~ 90 nm, $\varnothing_{MFI(M)}$ ~ 150 nm e $\varnothing_{MFI(L)}$ ~ 2300 nm).



Fonte: KONNO et al., 2012.

As zeólitas mesoporosas, tais como ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-11 têm sido extensamente investigadas no craqueamento de alcanos lineares pesados, como o n-hexadecano. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 com mesoporosidade modelada por carbonos mostrou uma conversão de n-hexadecano (52%) significativamente maior em comparação com a ZSM-5 convencional (17%) (CHRISTENSEN; SCHMIDT; CHRISTENSEN, 2004).

Similarmente, estudos com a zeólita ZSM-12 mesoporosa também mostraram atividade mais elevada em comparação com ZSM-12 puramente microporosa no craqueamento de n-hexadecano. Além disso, estas zeólitas mesoporosas exibiram maior resistência à desativação por deposição de coque, pois os mesoporos aumentam o número de pontos de entrada para o sistema microporoso, bem como a área superficial total. Desta forma, seriam necessárias quantidades de coque relativamente maiores para restringir a acessibilidade aos sítios ativos, o que aumenta o tempo de vida útil do catalisador (KUSTOVA et al., 2007).

Atualmente, as zeólitas com sítios ácidos fortes em combinação com a presença de mesoporos têm sido consideradas como promissoras materiais catalíticos em diversos processos químicos industrialmente relevantes, como o craqueamento catalítico. Tais

materiais podem possibilitar reações envolvendo grandes moléculas e minimizar a desativação por deposição de coque (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo Geral*

A presente Tese de Doutorado teve como objetivo geral a síntese e caracterização de zeólitas ZSM-12 via metodologia convencional e mesoporosa, a partir de uma rota de síntese direta na presença de um agente direcionador de mesoporos, o organossilano cloreto de 3-(trimetoxi-silil)propil-octadecildimetil amônio (TPOAC) e por tratamento pós-síntese com solução alcalina (NaOH). Além disso, as zeólitas obtidas foram avaliadas na reação de craqueamento do cicloexano, como reação modelo para testar o efeito na conversão do reagente, rendimento e seletividade a produtos em função da presença de mesoporos na zeólita ZSM-12.

3.2. *Objetivos Específicos*

1 – Preparar zeólitas ZSM-12 mesoporosas pelo método de síntese direta utilizando um agente direcionador de mesoporos, o surfactante anfifílico organossilano cloreto de 3-(trimetoxi-silil)propil- octadecildimetil amônio (TPOAC), e estudar a influência das razões TPOAC/SiO₂ e H₂O/SiO₂, do envelhecimento da mistura reacional, da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico na formação de mesoporos, na pureza e na cristalinidade do produto final.

2 – Preparar zeólitas ZSM-12 mesoporosas pelo tratamento pós-síntese com solução alcalina de NaOH. Para a otimização do tratamento, foram utilizadas diferentes concentrações da solução de NaOH e temperaturas.

3 – Caracterizar os materiais quanto às propriedades físico-químicas pelas técnicas: difratometria de raios X (DRX), análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear do ²⁷Al (RMN-MAS ²⁷Al) e dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃).

4 – Avaliar a influência da mesoporosidade nas zeólitas ZSM-12, obtidas por diferentes metodologias, na conversão, rendimento e seletividade na reação de craqueamento catalítico de cicloexano, utilizado como molécula modelo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese da Zeólita ZSM-12 Convencional

A zeólita ZSM-12 convencional foi preparada segundo adaptação da metodologia apresentada por Gopal et al. (2001), que considera as seguintes proporções molares entre reagentes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0,155$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 13$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,155$. Para essa síntese foram utilizados, hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, 35 wt% em H_2O , Aldrich) como agente direcionador de estrutura, sílica coloidal (Ludox® AS-30, 30 wt% em H_2O , Aldrich) como fonte de silício, aluminato sódio (54 wt% Al_2O_3 , 41 wt% Na_2O e 5 wt% H_2O , Riedel-deHaën) como fonte de alumínio e água destilada.

Nessa síntese, 22,340 g de TEOH, 14,849 g de H_2O e 0,685 g de aluminato de sódio foram misturados nesta ordem e deixados sob agitação (500 rpm) por 10 min para a completa homogeneização. Após esse período, 66,80 g de sílica coloidal foram adicionadas à mistura inicial sob agitação vigorosa, a qual foi mantida por mais 10 min para a obtenção de uma mistura uniforme.

A mistura resultante foi transferida para uma autoclave de aço inox contendo um recipiente de teflon acoplado e então fechada e mantida em estufa a 160 °C por 5,5 dias. Após o período de cristalização em estufa (tratamento hidrotérmico), o sólido formado foi separado por filtração, lavado com água destilada até pH próximo da neutralidade e, posteriormente, seco em estufa a 80 °C por 12 h.

4.2. Síntese da Zeólita ZSM-12 na Presença de um Surfactante Anfifílico Organossilano

Para a síntese da zeólita ZSM-12 mesoporosa, foi utilizado o surfactante anfifílico organossilano cloreto de [3-(trimetoxi-silil)propil] octadecildimetil amônio (TPOAC) (72 wt% em metanol, Aldrich – CAS number: 27668-52-6) como gerador de mesoporos.

A fim de otimizar a síntese da zeólita ZSM-12 mesoporosa, foram utilizadas diferentes razões de TPOAC/ SiO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, temperaturas e tempos de envelhecimento da mistura reacional de síntese e de cristalização.

As zeólitas sintetizadas foram denominadas como ZSM-12(n)_{T,t}, sendo n a razão molar de organossilano TPOAC em relação à SiO_2 na mistura reacional; T e t a temperatura e o tempo de cristalização, respectivamente.

4.2.1. Efeito da Razão TPOAC/SiO₂

Para verificar a influência da quantidade de surfactante organossilano na síntese da zeólita ZSM-12, diferentes razões de TPOAC/SiO₂ (0; 0,03; 0,06; 0,09) foram utilizadas e as amostras resultantes foram nomeadas como apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Razões de TPOAC/SiO₂ e códigos das amostras de ZSM-12.

Razão TPOAC/SiO ₂	Código da amostra
0	ZSM-12
0,03	Z12(0,03) _{160;5,5}
0,06	Z12(0,06) _{160;5,5}
0,09	Z12(0,09) _{160;5,5}

Condições de síntese: Temperatura de cristalização = 160 °C; Tempo de cristalização = 5,5 dias.

Fonte: Acervo pessoal.

A razão dos demais componentes da mistura reacional foi mantida constante: SiO₂/Al₂O₃ = 80; TEAOH/SiO₂ = 0,155; H₂O/SiO₂ = 13; OH/SiO₂ = 0,155.

Nessa síntese, seguiu-se o procedimento descrito no item 4.1, sendo que o TPOAC foi adicionado à mistura final sob agitação vigorosa, mantida constante por 30 min.

4.2.2. Efeito da Razão H₂O/SiO₂

As propriedades de transporte na mistura reacional podem variar com a quantidade de água, sendo que uma baixa quantidade de água aumenta a viscosidade da mistura reacional, o que corresponde à baixa mobilidade dos seus componentes e um decréscimo da reatividade do sistema, levando a menores taxas de cristalização (WEI; SMIRNIOTIS, 2006b). Assim, a fim de obter a ZSM-12 com alta cristalinidade e com maior relação TPOAC/SiO₂, maiores proporções de H₂O/SiO₂ (= 19,5 e 26) foram utilizadas para aumentar a mobilidade dos vários componentes da mistura reacional de síntese, já que a adição de TPOAC aumenta a viscosidade do sistema.

Foram realizados testes com variação do teor de H₂O para as razões TPOAC/SiO₂ de 0,03 e 0,06 a 160 °C por 5,5 dias. A razão dos demais componentes da mistura reacional resultante foi mantida constante: SiO₂/Al₂O₃ = 80; TEAOH/SiO₂ = 0,155; OH/SiO₂ = 0,155.

Para essas sínteses, seguiu-se, também, o procedimento descrito no item 4.1, sendo que o TPOAC foi adicionado à mistura final sob agitação vigorosa, mantida constante por 30 min.

4.2.3. Efeito do Tempo de Envelhecimento

O envelhecimento da mistura reacional antes do tratamento hidrotérmico é um importante parâmetro para a síntese de zeólitas. Mesmo curtos tempos de envelhecimento, realizados a temperatura ambiente, podem influenciar na cinética da cristalização e ser crítico para a obtenção de uma fase cristalina desejada. Diversos pesquisadores investigaram a influência do envelhecimento na nucleação e cinética de crescimento de cristais de zeólita. Tem sido aceito que o envelhecimento diminui os tempos de cristalização, a uma determinada temperatura, e o tamanho dos cristais nos produtos finais (LI et al., 2001).

Pretende-se com a avaliação desse parâmetro a obtenção de amostras de ZSM-12 com razões TPOAC/SiO₂ iguais a 0,03 e 0,06 com alta cristalinidade, sem a necessidade de longos tempos de cristalização hidrotérmica. Para essas sínteses, seguiu-se, também, o procedimento descrito no item 4.1. No entanto, o TPOAC foi adicionado à mistura final sob agitação vigorosa e mantida constante por 24, 48 e 72 h. Após estes períodos, a mistura reacional foi colocada em autoclave e mantida em estufa a 160 °C por 5,5 dias, conforme item 4.1.

4.2.4. Efeito do Tempo de Cristalização

O tempo de cristalização é um importante parâmetro na formação das zeólitas, podendo variar de algumas horas a até várias semanas para obter uma determinada zeólita, em determinadas condições operacionais, com elevada cristalinidade. Neste trabalho, foram estudados três diferentes tempos de cristalização ($t = 5,5; 11; 16,5$ dias) da zeólita ZSM-12 na presença do surfactante anfifílico organossilano em diferentes razões molares de TPOAC/SiO₂ de 0,03 e 0,06 a 160 °C.

Para essas sínteses, seguiu-se, também, o procedimento descrito no item 4.1, sendo que o TPOAC foi adicionado à mistura final sob agitação vigorosa, mantida constante por 30 min.

4.2.5. Efeito da Temperatura de Cristalização

A temperatura de cristalização é um dos parâmetros mais importantes de um trabalho de síntese. Cada tipo de zeólita apresenta faixas de temperatura específicas, nas quais

é possível obter a estrutura desejada. De um modo geral, a temperatura de cristalização de zeólitas está compreendida entre a temperatura ambiente e 300 °C.

Gopal et al. (2001) investigaram a influência da temperatura de cristalização na síntese hidrotérmica da ZSM-12. Para tal, realizaram um conjunto de sínteses cujas temperaturas de cristalização variavam na faixa de 140 a 175 °C. Desta forma, neste trabalho estudou-se a síntese de ZSM-12 com razões TPOAC/SiO₂ de 0,03 e 0,06 a 160 e 175 °C por 5,5 dias. A razão dos demais componentes da mistura reacional resultante foi mantida constante: SiO₂/Al₂O₃ = 80; TEAOH/SiO₂ = 0,155; H₂O/SiO₂ = 13; OH/SiO₂ = 0,155.

Para essas sínteses, seguiu-se, também, o procedimento descrito no item 4.1, sendo que o TPOAC foi adicionado à mistura final sob agitação vigorosa, mantida constante por 30 min.

4.3. Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador de Estrutura

Com o objetivo de eliminar o agente orgânico direcionador de estrutura da zeólita e o organossilano anfifílico TPOAC, todos os materiais obtidos foram submetidos a um tratamento térmico sob fluxo de ar, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5°.min⁻¹ até atingir a temperatura de 600 °C, sendo mantida por 6 h.

4.4. Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-12 com Hidróxido de Sódio (NaOH)

O tratamento alcalino é um método muito utilizado para retirar seletivamente silício da rede cristalina de zeólitas tipicamente com alto teor de sílica. Tem-se como resultado deste tratamento, a produção de poros com diâmetros na faixa dos mesoporos e/ou macroporos. É possível obter o tamanho de poro numa faixa desejável, controlando as condições de tratamento, tais como: concentração da base (NaOH, KOH, entre outras) e temperatura de tratamento.

Tendo como base o trabalho de Groen et al. (2007), neste trabalho utilizou-se a base NaOH em duas diferentes concentrações ($C_{\text{NaOH}} = 0,2$ e $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$) e três diferentes temperaturas de tratamento ($T = 45; 65$ e 85 °C). Para realizar tal tratamento, 3,3 g de zeólita ZSM-12 sintetizada conforme item 4.1 foram deixados em contato com 0,1 L de solução de NaOH com concentração molar de 0,2 ou $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ por 30 min sob agitação (500 rpm) e temperatura controlada.

Após esse período, o conjunto foi resfriado em banho de gelo e o sólido final separado do sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada até pH próximo de 7,0 e seco em estufa a 80 °C por 12 h.

As amostras resultantes foram denominadas como apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições de tratamento alcalino e códigos das amostras de ZSM-12.

Concentração de NaOH (mol.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Código da amostra
0,2	45	Z12_45(0,2)
0,8	45	Z12_45(0,8)
0,2	65	Z12_65(0,2)
0,8	65	Z12_65(0,8)
0,2	85	Z12_85(0,2)
0,8	85	Z12_85(0,8)

Fonte: Acervo pessoal.

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

Para a obtenção de sítios ácidos, todos os materiais de interesse foram submetidos ao processo de troca iônica do cátion sódio por cátions amônio utilizando o reagente cloreto de amônio (NH₄Cl, ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich).

Para tal procedimento, 3,3 g de cada material foram adicionados a 0,1 L de solução de NH₄Cl 1,0 mol.L⁻¹ e mantidos em contato sob agitação (500 rpm) por 3 h à temperatura do ambiente. Após este período os sólidos foram filtrados a vácuo e lavados com água destilada (500 mL) – para remover os íons sódio (Na⁺) trocados e os íons cloreto (Cl⁻) – e colocados novamente em contato com 0,1 L de solução de NH₄Cl 1,0 mol.L⁻¹, seguindo-se o procedimento inicial por mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Após a troca, os sólidos foram lavados, centrifugados, secos em estufa ventilada a 80 °C por 12 h e tratados termicamente sob fluxo de ar, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5°.min⁻¹ até 600 °C, sendo mantida nesta temperatura por 6 h, para a eliminação da amônia e consequente obtenção dos sítios ácidos de Brønsted.

4.6. Caracterização dos Materiais

As propriedades físico-químicas das zeólitas ZSM-12 foram caracterizadas por: difratometria de raios X (DRX), análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear do ²⁷Al (RMN-MAS ²⁷Al) e dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃).

4.6.1. Difratometria de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar) pelo método do pó utilizando-se um difratômetro Rigaku Multiflex equipado com tubo de cobre e filtro de níquel operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, com variação angular nos intervalos de 1 a $5^\circ(2\theta)$ e 5 a $50^\circ(2\theta)$.

A determinação da cristalinidade relativa dos materiais foi realizada utilizando a Equação 4.1 (MOKRZYCKI; SULIKOWSKI; OLEJNICZAK, 2009):

$$CR(\%) = \left(\frac{\sum I_{\text{amostra}}}{\sum I_{\text{referência}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que:

I_{amostra} = Intensidade dos picos de difração da amostra em análise ($2\theta \sim 7,4; 8,8; 20,8$ e $23,2^\circ$);

$I_{\text{referência}}$ = Intensidade dos picos de difração da amostra com maior intensidade ($2\theta \sim 7,4; 8,8; 20,8$ e $23,1^\circ$).

Para determinação do diâmetro médio de cristalito (domínio cristalográfico) para um plano hkl foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 4.2):

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Equação 4.2}$$

Em que:

K = coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15406 nm);

θ = ângulo de Bragg ($2\theta \sim 20,8$ e $23,1^\circ$);

β = largura a meia altura do pico (FWHM)

O parâmetro β foi corrigido utilizando a seguinte Equação 4.3:

$$\beta^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad \text{Equação 4.3}$$

Em que:

β_{inst} é a largura instrumental da meia altura do pico extraída da amostra padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ($\sim 10 \mu\text{m}$);

β_{exp} é a largura experimental da meia altura do pico da amostra a ser analisada. O padrão utilizado foi o silício metálico.

O D_{hkl} médio foi calculado usando os resultados para cada plano de difração, esse valor médio foi obtido por meio da média aritmética entre os valores calculados para cada plano.

Os refinamentos pelo método de Rietveld (MR) (RIETVELD, 1969) para a análise de pureza e quantificação de fases foram realizados utilizando o programa GSAS (do inglês: *General Structure Analysis System*) (LARSON; VON DREELE, 2004), acessado por meio da interface EXPGUI (TOBY, 2001).

O MR foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld e consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas (CIF – *Crystallographic Information File*), com seu padrão de difração medido experimentalmente. Esse ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas (ALTOMARE et al., 2001).

O MR de refinamentos de estruturas cristalinas com dados de difração de raios X tem possibilitado a análise quantitativa de fases de materiais policristalinos com grande precisão e simplicidade, mesmo em amostras envolvendo um elevado número de fases e difratogramas com grande superposição de picos (HILL; HOWARD, 1987; BISH; HOWARD, 1988; ALTOMARE et al., 2001).

Durante o refinamento existem alguns índices de qualidade que podem ser acompanhados, como por exemplo, os índices R_{wp} e χ^2 , relacionados ao perfil e o R_{Bragg} , que pode ser relacionado à estrutura cristalina que está sendo refinada (LARSON; VON DREELE, 2004). Eles mostram, de um modo geral, se o refinamento está convergindo para um valor mínimo ou não. Espera-se ao final do refinamento, que o χ^2 esteja próximo de 1 e os demais abaixo de 10%, entretanto, o critério mais importante para o julgamento da qualidade do refinamento é o ajuste do padrão calculado com os dados experimentais, observado pela sobreposição dos respectivos difratogramas (McCUSKER et al., 1999).

Todos os refinamentos desse trabalho foram realizados utilizando o CIF referente à carta JCPDS 86-2364 para a estrutura MTW e para a estrutura MFI foi utilizado o CIF fornecido pelo site da IZA (*International Zeolite Association*), www.iza-online.org/.

As análises de difratometria de raios X para determinação de pureza e quantificação de fase utilizando-se o refinamento pelo MR foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Ni, tensão de 40 kV e

corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 5 a $60^\circ(2\theta)$, com um passo de $0,02^\circ(2\theta)$ e tempo de contagem de 3,0 segundos por passo.

4.6.2. Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196°C usando um equipamento Micromeritics ASAP 2020 do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar). Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos, todas as amostras foram previamente tratadas a 200°C sob condições de vácuo por 2 h.

A distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método *t*-plot e o volume de mesoporos pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos.

4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG (25 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários) e/ou um microscópio FEI Magellan 400L (2 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários) instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA/UFSCar).

Para a preparação das amostras, utilizou-se aproximadamente 20 mg de material que foram dispersos em acetona (99,5 vol%) e, em seguida, submetidos a um tratamento com ultrassom por 30 min para a desaglomeração das partículas. Após esse período, com o auxílio de um conta-gotas, algumas gotas do sobrenadante foram colocadas sobre um porta amostra de alumínio até se observar a deposição do material. Para a análise no equipamento FEG, após a completa evaporação do solvente, as amostras foram submetidas a um tratamento de metalização com ouro.

Após a obtenção das imagens de MEV, foram construídos os histogramas das distribuições do tamanho de cristal e de partícula utilizando-se uma amostragem com um mínimo de 100 observações (cristais ou partículas) e o *software Image-Pro Plus 6.0*.

4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A razão Si/Al das amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises foram realizadas em um espectrômetro NORAN Instruments acoplado ao microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, operando a 25 kV,

instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar).

As amostras foram preparadas pulverizando-as sobre uma fita de carbono aderida a um porta-amostra de alumínio.

4.6.5. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos de ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear de sólidos do núcleo de alumínio (^{27}Al) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III 500, realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG). Utilizou-se uma solução de nitrato de alumínio como referência, pulsos de $0,6 \mu\text{s}$ ($\pi/18$), tempo de repetição de 0,8 segundos e frequência de MAS de 14,8 KHz.

4.6.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3)

As medidas de dessorção à temperatura programada utilizando amônia foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer com um detector de condutividade térmica (TCD), instalado no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), com o objetivo de determinar a acidez das zeólitas ZSM-12.

Para essas medidas, aproximadamente 0,1 g de amostra foi pré-tratada termicamente (remoção de água e gases fisissorvidos), sob fluxo de hélio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), com uma razão de aquecimento de $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C , mantida nesta temperatura por 30 min. Após esse período, o reator foi resfriado a 120°C , mantendo a corrente de hélio nesta temperatura por 60 min. Em seguida, fez-se a adsorção de amônia a 120°C passando-se um fluxo de uma mistura de 15% de NH_3 em hélio por 30 min. Após a saturação, passou-se gás hélio na amostra durante uma hora para remoção do excesso de amônia. Por fim, iniciou-se a dessorção à temperatura programada de amônia, sob fluxo de He de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se uma razão de aquecimento de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C .

Para quantificar a fração de sítios fracos, médios e fortes realizou-se a decomposição das curvas de dessorção à temperatura programada de amônia, assumindo-se que os picos têm o formato de uma curva gaussiana.

4.7. Avaliação Catalítica

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica montada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

As zeólitas ZSM-12 preparadas foram avaliadas utilizando-se a reação de craqueamento da molécula modelo, cicloexano (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados com 0,2 g de zeólita (diluídos em 0,2 g de quartzo) em um micro-reator tubular de leito fixo a 400 °C, pressão atmosférica e tempo espacial igual a 0,54 h. O fluxo de gás de arraste na unidade catalítica (nitrogênio) foi de 40 mL.min⁻¹ e o reagente cicloexano foi enviado ao vaporizador (180 °C) com fluxo de 4,4 mL.h⁻¹ por meio de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H₂ 50/60) e arrastado para o reator pelo fluxo de nitrogênio. Os produtos formados foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010) com coluna capilar Al/KCl (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento) acoplada a uma coluna capilar de guarda RTX (0,25 mm de diâmetro e 10 m de comprimento) e identificados e quantificados por um espectrômetro de massas (Shimadzu, QP 2010 Plus).

As condições de análise cromatográfica foram: temperatura do injetor: 150 °C; temperatura do detector: 180 °C; temperatura da Interface: 150 °C e razão de *split*: 1:40. Para realizar a separação, inicialmente a fase estacionária foi estabilizada a 60 °C, e em seguida realizou-se a programação térmica como demonstrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Programação da temperatura da coluna cromatográfica.

Taxa de Aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de Permanência (min)
-	60	4,5
6,0	150	2,0

Fonte: Acervo pessoal.

A atividade catalítica foi expressa em termos da conversão mássica total, rendimento e seletividade a produtos da transformação do cicloexano sobre os catalisadores ácidos utilizados.

Devido à quantidade de produtos e pelo fato de não se dispor dos compostos de forma pura para criação de curvas de calibração, os resultados obtidos foram trabalhados de forma a considerar-se que todos os componentes possuem o mesmo fator de resposta frente ao detector de massas. Logo a porcentagem em área dos picos foi considerada igual à porcentagem em massa dos componentes da mistura. Para tal, os cálculos quantitativos foram realizados por normalização interna da área dos picos (CIOLA, 1973).

No método de normalização interna assume-se que a área total dos picos é proporcional à massa total da mistura e que a área de cada pico é proporcional à massa de

constituente que o produziu (CIOLA, 1973). Assim, a porcentagem em massa de cada constituinte será sua área dividida pelo somatório das áreas, multiplicado por cem.

Considerando as discussões anteriores, a conversão do cicloexano em cada uma das corridas cromatográficas foi calculada de acordo com a Equação 4.4.

$$X\% = 100 - \%MC \quad \text{Equação 4.4}$$

Em que:

$X\%$ = conversão

$\%MC$ = Porcentagem mássica de cicloexano presente no efluente.

É importante destacar que o cálculo da conversão pela equação anterior representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de coque, que se deposita sobre o catalisador durante a reação.

O rendimento (Re) e a seletividade (Se) a produtos foram calculados fazendo-se o balanço de massa para o carbono, convertendo-se as porcentagens mássicas fornecidas pelo detector em molaridade e em seguida utilizando-se as Equações 4.5 e 4.6.

$$Se\% = \frac{\text{mols de carbono do produto}}{\text{mols de carbono de cicloexano convertido}} \times 100 \quad \text{Equação 4.5}$$

$$Re\% = \frac{\text{mols de carbono do produto no efluente}}{\text{mols de carbono totais no efluente}} \times 100 \quad \text{Equação 4.6}$$

Desta forma obtém-se uma relação entre seletividade, rendimento e conversão dada pela Equação 4.7 (SCHERER, 2009; MIER et al., 2010).

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{Seletividade} \times \text{Conversão} \quad \text{Equação 4.7}$$

Posteriormente, os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram selecionados para a realização do estudo da influência da temperatura na conversão e distribuição dos produtos. As temperaturas avaliadas foram 400, 500 e 600 °C.

Testes “em branco” foram realizados com o reator contendo somente quartzo nas condições experimentais dos demais testes para verificar a possível ocorrência de craqueamento térmico. Não foi observada a presença de produtos nos testes a 400, 500 e 600 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Zeólitas ZSM-12

As zeólitas ZSM-12 convencional e com mesoporosidade foram caracterizadas por difratometria de raios X, fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, ressonância magnética nuclear do ²⁷Al e dessorção de amônia à temperatura programada.

5.1.1. Zeólita ZSM-12 Sintetizada na Ausência ou na Presença de Surfactante Anfifílico Organossilano (TPOAC)

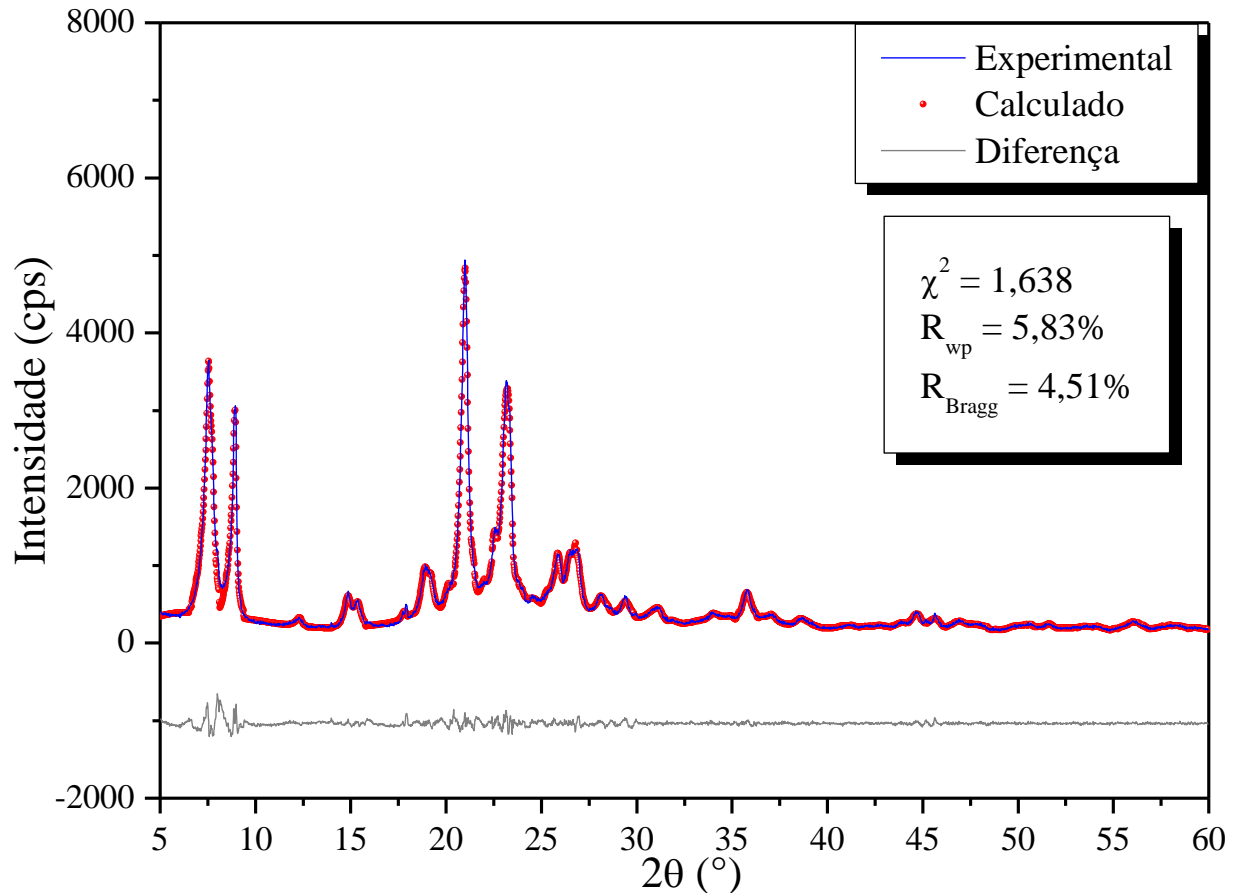
Existe um grande número de variáveis que podem influenciar a síntese de uma zeólita que vai desde a natureza dos reagentes até o tipo de autoclave utilizada (GIANNETTO, 1989). A seguir serão apresentados e discutidos resultados da síntese da zeólita ZSM-12 com ou sem TPOAC e a variação de alguns parâmetros importantes envolvidos na cristalização de zeólitas, tais como, temperatura de cristalização, razão H₂O/SiO₂, tempo de envelhecimento da mistura reacional e tempo de cristalização hidrotérmica.

5.1.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

Com a finalidade de identificar as fases presentes e verificar o grau de cristalinidade nas amostras, realizaram-se análises de DRX para todas as amostras de ZSM-12 após a remoção do direcionador orgânico por tratamento térmico a 600 °C em atmosfera oxidante.

O difratograma de raios X da zeólita ZSM-12 convencional (Figura 5.1) apresenta um perfil de difração com os principais picos centrados em valores de graus 2 θ iguais a 7,4, 8,8, 20,8, 23,1, coincidentes aos encontrados na carta JCPDS 86-2364, referente à estrutura tipo MTW. Além disso, foi confirmada a pureza de fase (100% MTW) pela aplicação do refinamento de Rietveld para esta amostra, com satisfatórios valores de índices de qualidade, $\chi^2 = 1,638$, $R_{wp} = 5,83\%$ e $R_{Bragg} = 4,51\%$ e sobreposição dos padrões experimental (linha contínua azul) e calculado (símbolos em vermelho), como indicado no gráfico da Figura 5.1 (McCUSKER et al., 1999). Esses dados indicaram que o método de síntese empregado neste trabalho foi efetivo para a produção de ZSM-12 com elevada pureza e cristalinidade.

Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita ZSM-12 convencional.



Fonte: Acervo Pessoal.

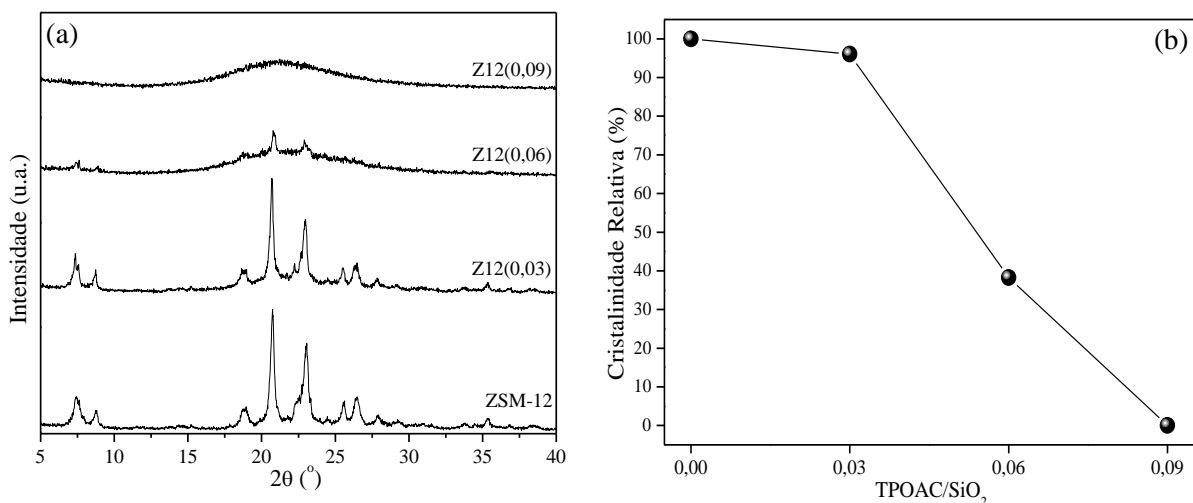
Os perfis de DRX das zeólitas sintetizadas com diferentes razões de TPOAC/SiO₂ (0,03; 0,06 ou 0,09) estão apresentados na Figura 5.2. Verifica-se que a cristalização da ZSM-12 é altamente influenciada pela adição de TPOAC como direcionador de mesoporos na mistura reacional. Para a amostra de ZSM-12 com razão TPOAC/SiO₂ = 0,03, o perfil de difração é semelhante ao perfil da ZSM-12 convencional, observa-se apenas uma queda da cristalinidade para 96% (Figura 5.2b). Por outro lado, o perfil de difração e a cristalinidade são extremamente prejudicados para as amostras com maior quantidade de TPOAC. Para a amostra Z12(0,06) observam-se alguns picos referentes ao padrão de difração da ZSM-12, porém com uma acentuada diminuição da cristalinidade. Já para a amostra com maior teor de TPOAC (Z12(0,09)), observa-se apenas um pico alargado na região entre 15 e 30°(2θ), perfil de difração típico de materiais com baixa cristalinidade ou amorfos (Figura 5.2a).

Os valores de cristalinidade para as zeólitas ZSM-12 sintetizadas com TPOAC foram calculados em relação à amostra de ZSM-12 convencional. O cálculo foi realizado pela

medida das intensidades dos picos em graus 2θ iguais a 7,4, 8,8, 20,8, 23,1. As intensidades foram somadas e a razão entre esta soma e a obtida ao analisar a amostra padrão forneceu a cristalinidade relativa. Os dados estão apresentados na Figura 5.2b.

Observa-se que a presença de TPOAC na síntese da ZSM-12 em pequena quantidade não afeta significativamente sua formação com alta cristalinidade, tendo um ligeiro decréscimo de aproximadamente 4% na cristalinidade da amostra Z12(0,03), ao contrário do observado para as amostras Z12(0,06) e Z12(0,09), que apresentaram drástica redução na cristalinidade, associado possivelmente à formação de mesoporos ou fases amorfas. Verifica-se, portanto, que a cristalinidade diminui progressivamente com o aumento da razão TPOAC/SiO₂, sendo, desta forma, necessário realizar um ajuste das condições operacionais de síntese (teor de H₂O, temperatura e tempo) para minimizar os efeitos negativos impostos pela presença de TPOAC no sistema reacional.

Figura 5.2 – (a) Difratoogramas de raios X das zeólitas ZSM-12 sintetizadas com diferentes razões TPOAC/SiO₂ a 160 °C por 5,5 dias e (b) perfil de cristalinidade relativa em função da razão TPOAC/SiO₂.



Fonte: Acervo Pessoal.

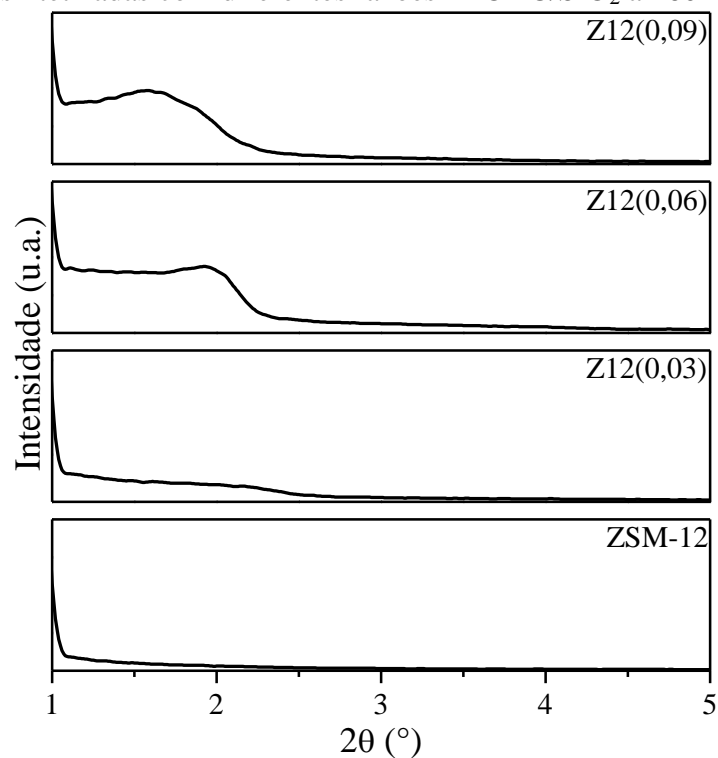
Foram realizadas também análises de DRX na faixa de 1 a 5° 2θ para todos os materiais para verificar a possível ocorrência de picos referentes à difração de raios X devido à presença de mesoporos organizados (KOEKOEK et al., 2011).

As reflexões em pequenos ângulos, observadas na Figura 5.3 para as amostras sintetizadas com diferentes quantidades de TPOAC, são atribuídas ao aluminossilicato mesoporoso amorfo. Koekkoek et al. (2011), em trabalhos semelhantes com ZSM-5, também

verificaram a presença de picos de difração em, aproximadamente, $2,3^\circ 2\theta$ e conferiram a esse material a forma estrutural típica da sílica com mesoporos ordenados.

Essas reflexões aumentam à medida que a razão TPOAC/SiO₂ aumenta na mistura reacional inicial, indicando que a formação de aluminossilicato amorfo mesoporoso está diretamente relacionado à presença de TPOAC na síntese. Segundo Koekkoek et al. (2011), essa fase amorfa é formada nas primeiras horas e desaparece para tempos maiores de tratamento hidrotérmico, resultando em um material zeolítico tipicamente cristalino.

Figura 5.3 – Difratomogramas de raios X na região de ângulos pequenos das amostras de ZSM-12 convencional e sintetizadas com diferentes razões TPOAC/SiO₂ a 160 °C por 5,5 dias.

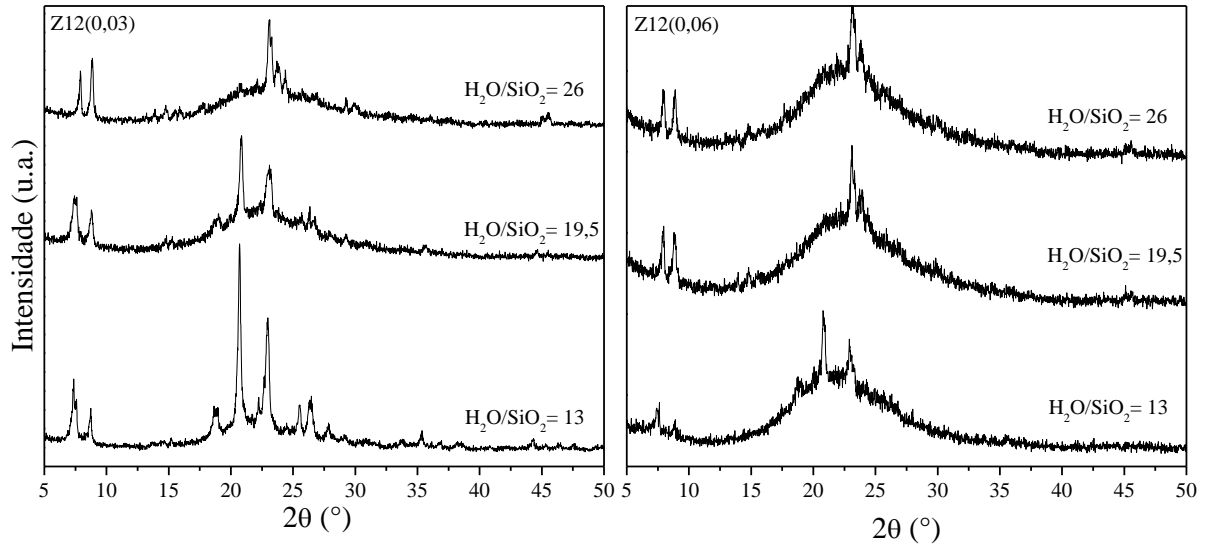


Fonte: Acervo Pessoal.

Para a cristalização da ZSM-12 com diferentes razões TPOAC/SiO₂ no gel de síntese, observou-se que a quantidade de TPOAC adicionada no sistema exerce um importante papel no processo de cristalização e, possivelmente, na geração de mesoporosidade, já que o TPOAC atua como direcionador de mesoporos. Entretanto, maiores quantidades deste direcionador causam um aumento da viscosidade no sistema, o que reduz a mobilidade dos demais reagentes e, conseqüentemente, reduz a velocidade de cristalização. A fim de obter ZSM-12 com alta cristalinidade e com maior relação TPOAC/SiO₂, maiores proporções de H₂O/SiO₂ (= 19,5 e 26) foram utilizadas para reduzir a viscosidade do gel de

síntese e aumentar o transporte de espécies, viabilizando maior velocidade de cristalização. Os resultados estão apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Difratomogramas de raios X das zeólitas Z12(0,03) e Z12(0,06) com diferentes razões H_2O/SiO_2 com 5,5 dias de cristalização a 160 °C.



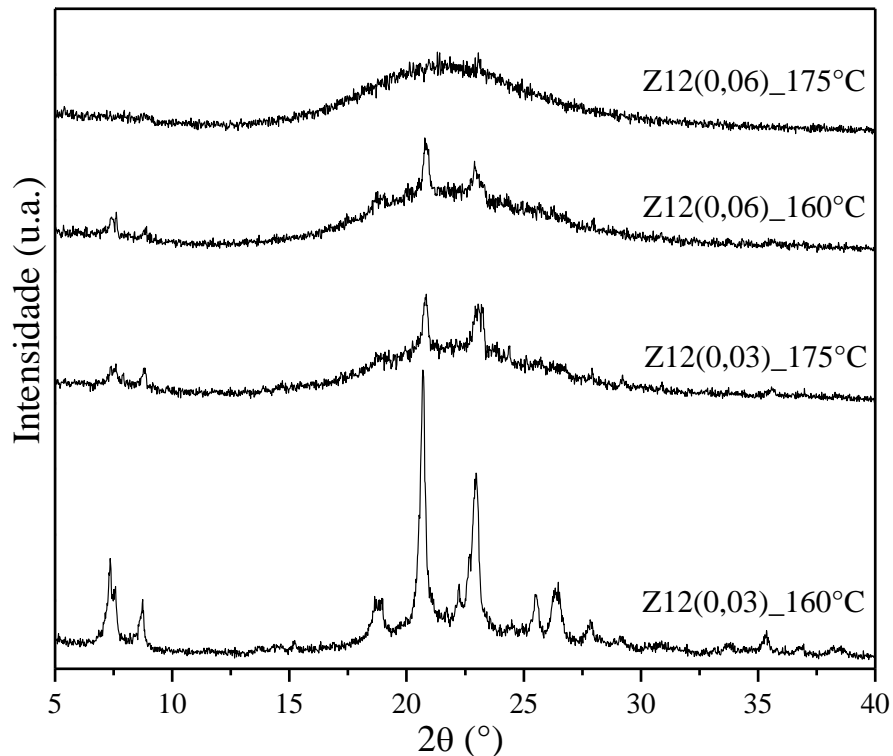
Fonte: Acervo Pessoal.

O aumento da quantidade de água resultou na ocorrência de materiais com menor cristalinidade quanto comparados aos materiais com razão H_2O/SiO_2 inicial igual a 13 (Figura 5.4). Além disso, houve o desaparecimento do pico de difração em $20,8^\circ 2\theta$ da estrutura MTW e o surgimento de picos na região de 23 a $25^\circ 2\theta$, configurando um perfil que sugere a formação simultânea da estrutura tipo MFI. Neste caso, observa-se que o sistema em estudo é extremamente sensível à mudança de concentração de H_2O e que a maior razão TPOAC/ SiO_2 que poderia ser alcançada com alta cristalinidade foi de 0,03 com H_2O/SiO_2 de 13. Em suma, adição de maiores quantidade de TPOAC ou H_2O no sistema proporcionou a síntese de materiais com baixa cristalinidade ou amorfos e com impurezas.

Outro parâmetro de grande importância na síntese de zeólitas é a temperatura de cristalização, pois cada tipo de zeólita apresenta faixas de temperatura específicas, nas quais é possível obter a estrutura desejada. Gopal et al. (2001) investigaram a influência da temperatura de cristalização na síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-12. Para tal, realizaram um conjunto de sínteses cujas temperaturas de cristalização variaram na faixa de 140 a 175 °C. Esses autores concluíram que a temperatura ideal para a cristalização da zeólita ZSM-12 é 160 °C. Entretanto, como foi discutido anteriormente, o processo de cristalização da ZSM-12 é significativamente afetado pela adição de TPOAC na mistura reacional de síntese.

Desta forma, poderia se esperar que o aumento da temperatura compensasse o efeito negativo imposto no processo de cristalização pela presença de TPOAC. Na Figura 5.5 são apresentados os perfis de DRX dos materiais sintetizados com razões TPOAC/SiO₂ de 0,03 e 0,06 por 5,5 dias a 160 ou 175 °C .

Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X das zeólitas Z12(0,03) e Z12(0,06) sintetizados a 160 ou 175 °C por 5,5 dias.



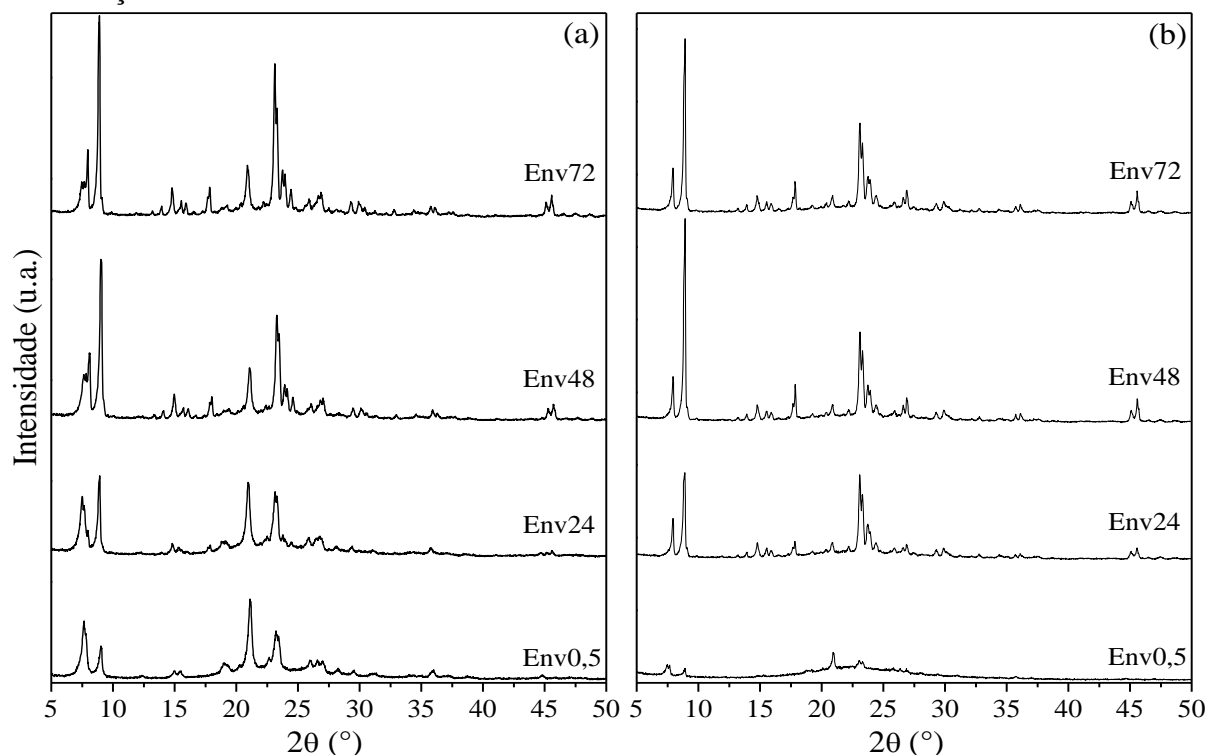
Fonte: Acervo Pessoal.

A cristalização dos materiais em temperatura maior (175 °C) resultou na formação de ZSM-12 com impurezas (MFI) ou com menor cristalinidade, no caso das amostras Z12(0,03) e Z12(0,06) (Figura 5.5). De um modo geral, houve um decréscimo na eficiência do processo de cristalização e pode-se concluir que mesmo na presença de TPOAC, a cristalização da ZSM-12 é mais favorável em temperaturas menores.

Outro parâmetro de síntese analisado foi o envelhecimento da mistura reacional antes de submetê-la a temperatura de cristalização (160 °C). Esse envelhecimento se baseia em deixar o gel de síntese sob agitação constante ou em repouso durante tempos determinados a certa temperatura. Durante este período, ocorre uma reorganização química entre as espécies constituintes da mistura reacional, favorecendo posteriormente a obtenção do produto final (GIANNETTO, 1989).

Neste estudo, as misturas reacionais de síntese das amostras Z12(0,03) e Z12(0,06) foram mantidos sob agitação constante por 0,5, 24, 48 e 72 horas, a temperatura controlada de 25 °C. Os difratogramas das amostras obtidas são mostrados na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Z12(0,03) e (b) Z12(0,06) sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional e 5,5 dias de cristalização hidrotérmica a 160 °C.



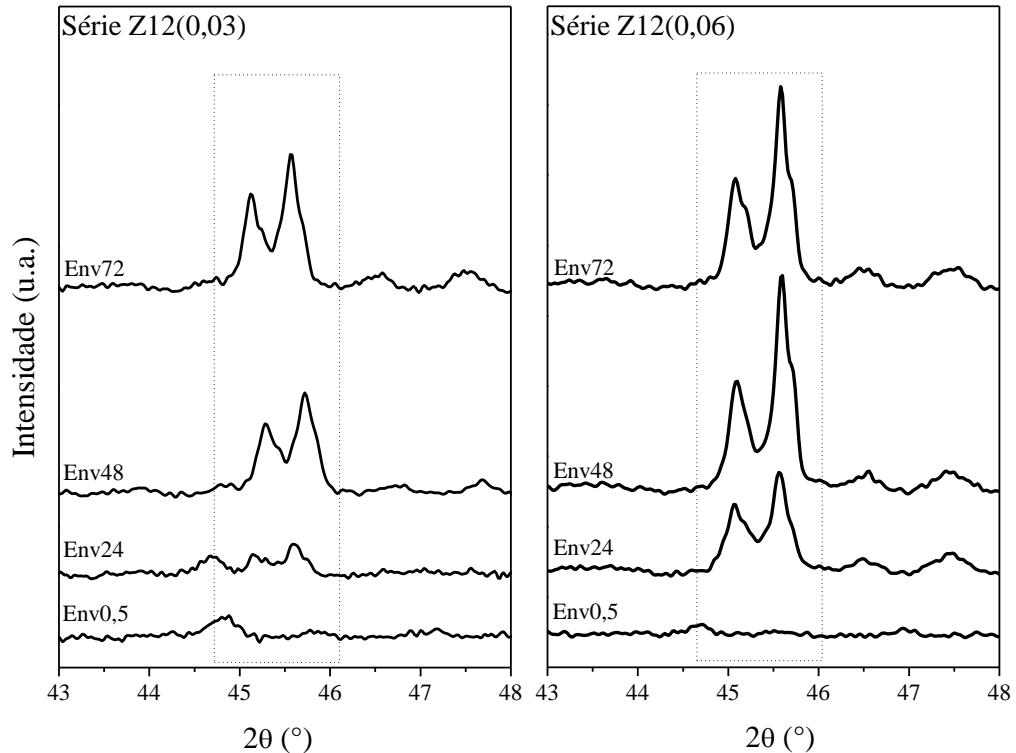
Fonte: Acervo Pessoal.

Observa-se claramente o aparecimento de uma fase secundária com o aumento do tempo de envelhecimento para as amostras Z12(0,03) (Figura 5.6a), como foi também verificado anteriormente com o aumento do teor de água. Este efeito se intensifica para a série Z12(0,06) (Figura 5.6b), ficando evidente um perfil de difração distinto da estrutura MTW (ZSM-12).

Pela análise dos difratogramas, esta segunda fase poderia ser associada às peneiras moleculares com estruturas do tipo MFI (ZSM-5, silicalita-1) ou MEL (ZSM-11, silicalita-2), pois seus perfis de difração são intimamente relacionados (<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml>). Entretanto, é possível diferenciá-las pela ampliação do difratograma na região entre 44° 2θ e 46° 2θ (Figura 5.7). Para as peneiras com estrutura MFI se observa nesta região a presença de um pico duplo e para as peneiras com estrutura MEL apenas um pico simples (CUNDY; FORREST, 2004). Desta forma, pela

Figura 5.7, conclui-se que a fase secundária poderia ser tanto a ZSM-5 (aluminosilicato), quanto a silicalita-1 (sílica pura) devido à presença do duplete.

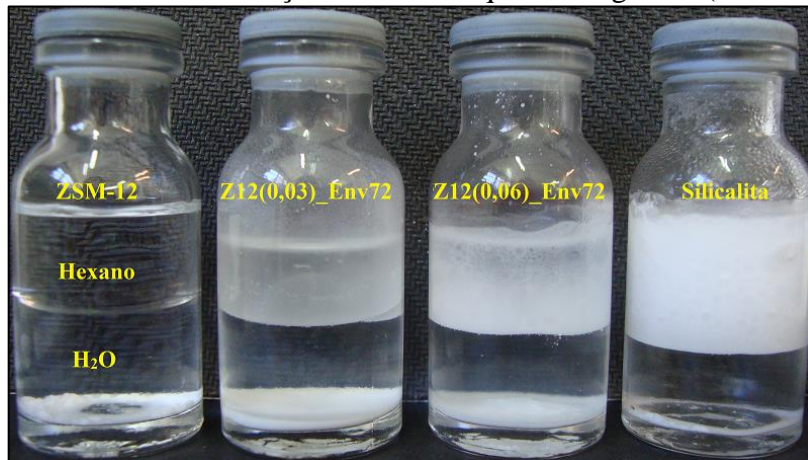
Figura 5.7 – Ampliação do difratograma de raios X na região entre 43 e 48° 2θ do padrão de difração da Figura 5.6.



Fonte: Acervo Pessoal.

A silicalita-1 é uma peneira molecular composta inteiramente por sílica cristalina microporosa, portanto, não apresenta as propriedades de troca iônica e a capacidade de gerar sítios ácidos de Brønsted típicas de outras zeólitas (por ex. a ZSM-5), e ainda, por não conter essencialmente nenhum sítio de alumínio (hidrofílico) ou cátion que possa gerar campos de gradientes fortes, exibe caráter hidrofóbico (sem afinidade ao meio aquoso) e organofílico (afinidade ao meio orgânico) (FLANIGEN et al., 1978). Assim, para determinar qual era a fase secundária, pequenas quantidades das amostras ZSM-12 convencional, Z12(0,03)_Env72, Z12(0,06)_Env72 e silicalita-1 comercial foram colocadas em frascos contendo água e hexano (Figura 5.8) (ZAPATA et al., 2013). Observa-se nessa figura que a amostra ZSM-12 convencional permaneceu integralmente na região hidrofílica (meio aquoso), enquanto que as amostras Z12(0,03)_Env72 e Z12(0,06)_Env72 ficaram divididas nas duas regiões, ou seja, a fração ZSM-12 (MTW) permaneceu na região hidrofílica (água) e a fração silicalita-1 (MFI) permaneceu na região hidrofóbica (hexano). A amostra de silicalita-1 permaneceu integralmente no meio orgânico.

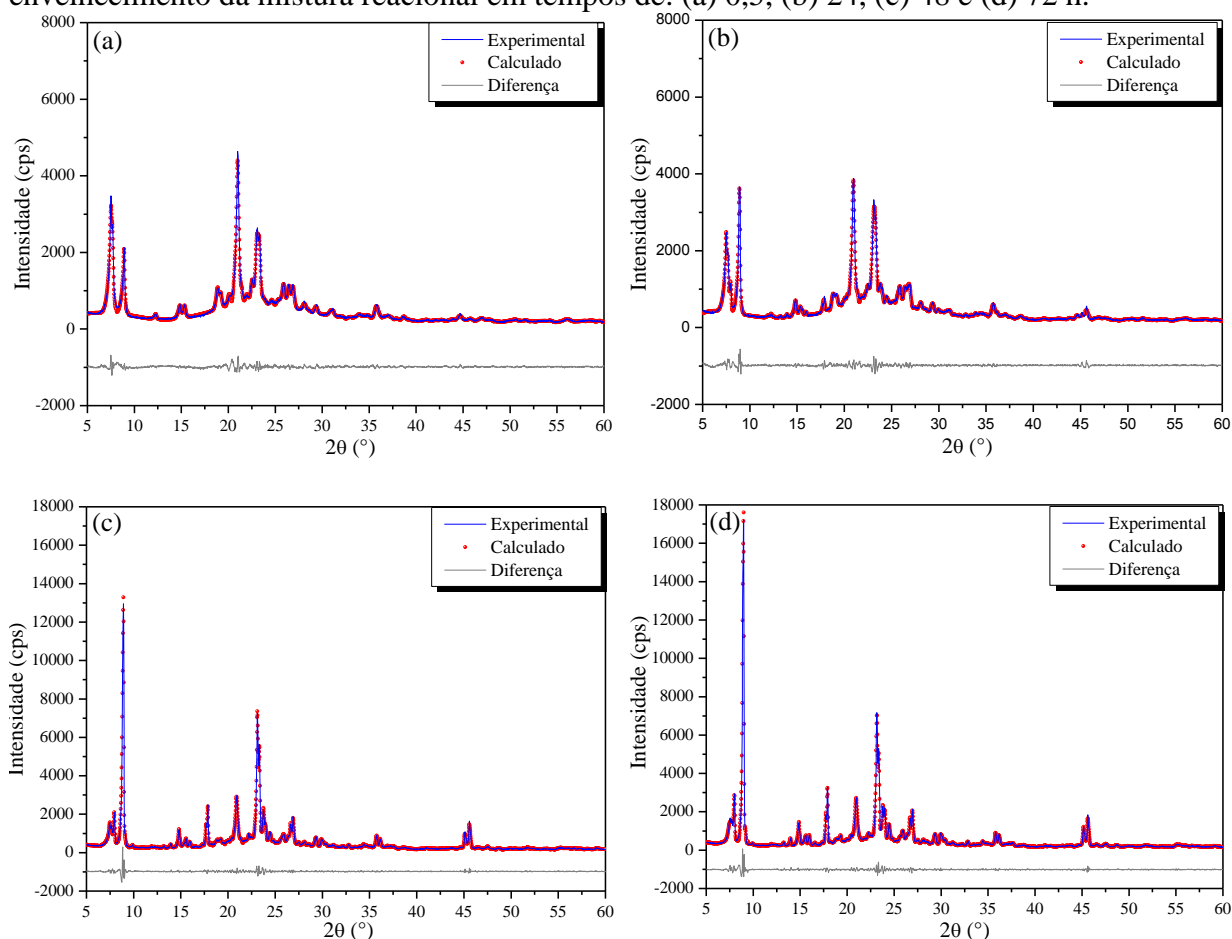
Figura 5.8 – Imagem das amostras ZSM-12, Z12(0,03)_Env72, Z12(0,06)_Env72 e silicalita-1 comercial mostrando suas distribuições em meio aquoso e orgânico (hexano).



Fonte: Acervo Pessoal.

O Refinamento de Rietveld e o ajuste com os dados de difração de raios X das amostras da série Z12(0,03) (Figura 5.9) confirmam a presença das fases MTW e MFI com frações mássicas relativas que variam com o tempo de envelhecimento da mistura reacional. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados da análise quantitativa de fases e os índices de qualidade do refinamento. Os valores destes índices são acompanhados durante o refinamento e mostram se está convergindo para um valor mínimo ou não. O R_{wp} e o χ^2 são relacionados ao perfil e o R_{Bragg} está relacionado à estrutura cristalina que está sendo refinada. De um modo geral pode-se considerar satisfatório o refinamento para cada amostra, com índices com baixos valores, em que χ^2 se aproxima de 1 e R_{wp} e R_{Bragg} são menores que 10% (McCUSKER et al., 1999). Além disso, observa-se pela Tabela 5.1 que a amostra Z12(0,03) sintetizada sem a etapa de envelhecimento exibe 100% de pureza para a estrutura do tipo MTW. Para as demais amostras, nota-se um decréscimo gradual desta estrutura e o aparecimento da estrutura MFI, chegando a um valor de, aproximadamente, 69% em massa da amostra Z12(0,03) com 72 horas de envelhecimento. Foram realizados os refinamentos, também, para as amostras da série Z12(0,06) (Apêndice A), exceto para a Z12(0,06) sem envelhecimento devido à baixa cristalinidade, todas apresentaram frações mássicas acima de 70% para a estrutura MFI. Esses resultados comprovam que há uma tendência à formação de MFI com a metodologia de síntese empregada neste trabalho, principalmente, na presença de TPOAC e com envelhecimento da mistura reacional.

Figura 5.9 – Refinamento de Rietveld das amostras da série Z12(0,03) sintetizadas com envelhecimento da mistura reacional em tempos de: (a) 0,5, (b) 24, (c) 48 e (d) 72 h.



Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5.1 – Análise quantitativa de fases e índices^a de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras da série Z12(0,03).

Amostra	MTW (%)	MFI (%)	χ^2	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)
Z12(0,03)_Env0,5	100	-	1,351	5,32	3,28
Z12(0,03)_Env24	68,1	31,9	1,216	5,08	2,35
Z12(0,03)_Env48	35,7	64,3	1,298	5,67	9,98
Z12(0,03)_Env72	31,0	69,0	1,673	5,53	5,51

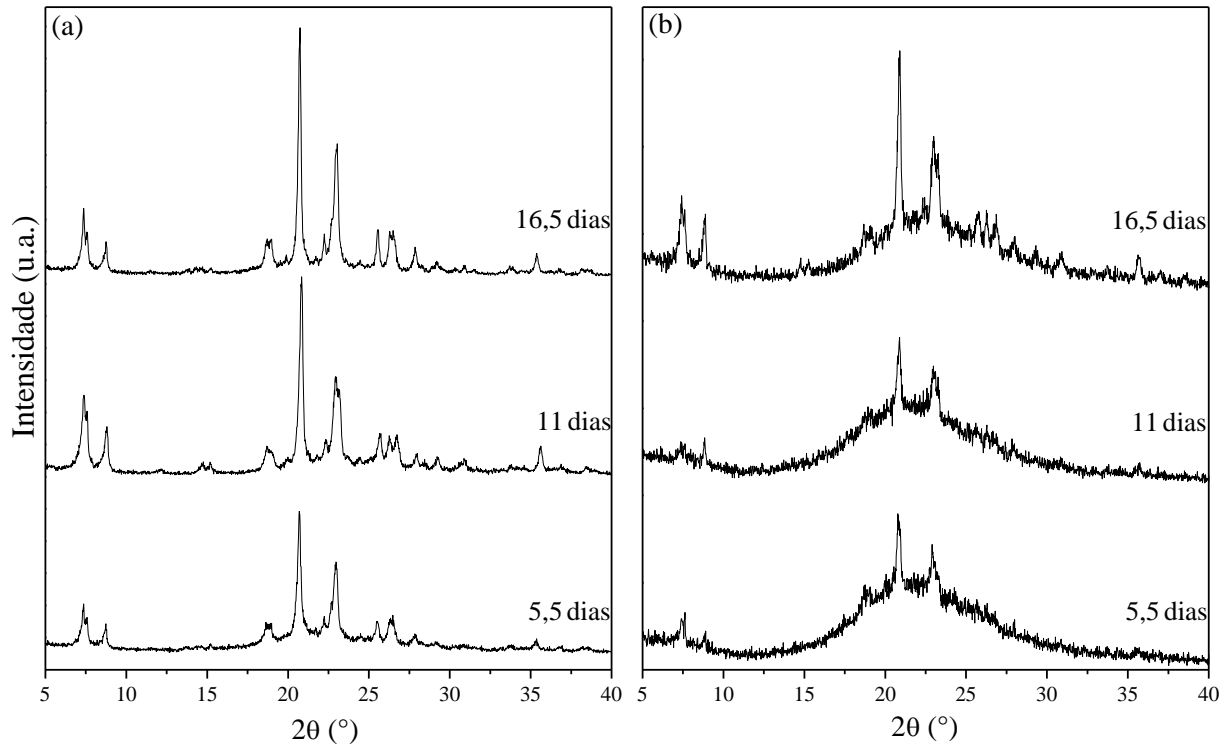
^aVer definições no Anexo A.

Fonte: Acervo pessoal.

Em termos catalíticos, que é o propósito deste trabalho, a presença de MFI (silicalita-1) nas amostras poderá reduzir a atividade na reação de craqueamento devido à ausência de sítios ácidos de Brønsted, como mencionado anteriormente. Portanto, com o objetivo de otimizar a síntese de ZSM-12 pura contendo mesoporos gerados pelo organossilano TPOAC, o progresso da cristalização para a ZSM-12 com razões TPOAC/SiO₂

iguais a 0,03 e 0,06 foi realizado em três tempos diferentes a 160 °C. Os resultados de DRX estão apresentados na Figura 5.10.

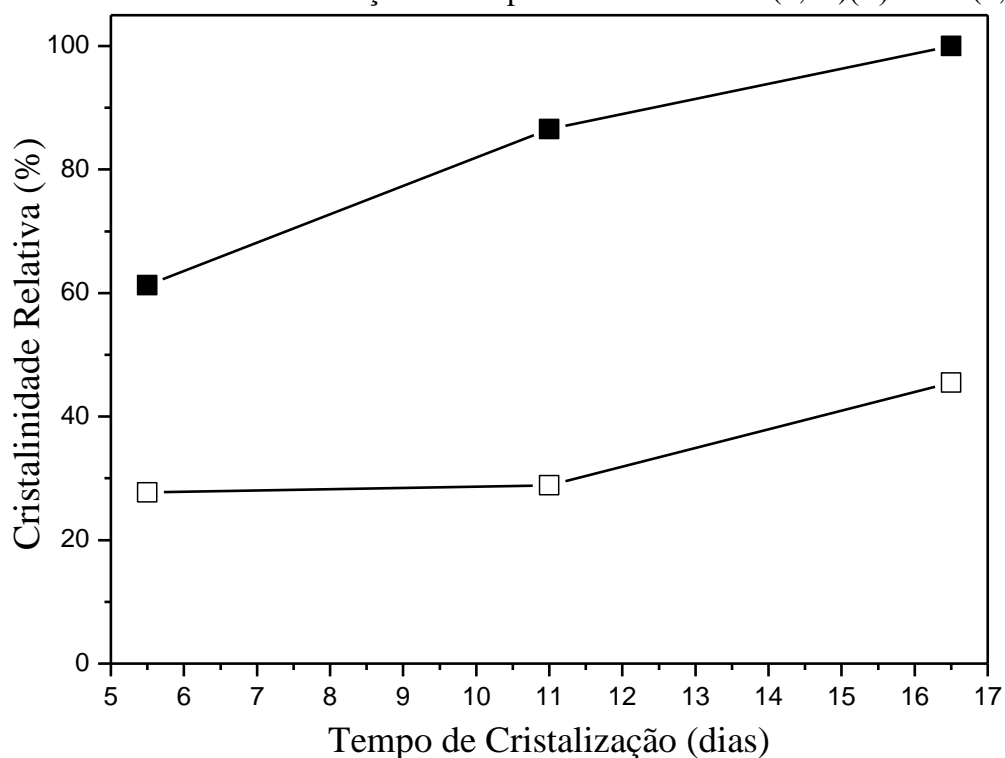
Figura 5.10 – Difratomogramas de raios X das amostras (a) Z12(0,03) e (b) Z12(0,06) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias a 160 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

Verifica-se claramente (Figura 5.10) para todos os materiais um perfil de difração com picos bem definidos em graus 2θ iguais a 7,4, 8,8, 20,8, 23,1, referentes à estrutura do tipo MTW com 100% de pureza confirmada pelo refinamento de Rietveld (Apêndice B). Além disso, nota-se uma forte influência da cristalinidade com o tempo de tratamento hidrotérmico. A Figura 5.11 mostra a cristalinidade em função do tempo para as amostras sintetizadas com razões de TPOAC/SiO₂ de 0,03 e 0,06, tomando-se como referência para os cálculos, a amostra com maior cristalinidade, a Z12(0,03) com 16,5 dias de cristalização. Nota-se um aumento significativo da cristalinidade de, aproximadamente, 38 e 17% para os materiais Z12(0,03) e Z12(0,06), respectivamente, considerando os tempos de cristalização de 5,5 e 16,5 dias. A partir desses resultados, observa-se que tempos maiores de tratamento hidrotérmico são requeridos para a obtenção de ZSM-12 com alta cristalinidade sintetizada com maiores quantidades de TPOAC.

Figura 5.11 – Cristalinidade em função do tempo das amostras Z12(0,03)(■) e Z12(0,06)(□).



Fonte: Acervo Pessoal.

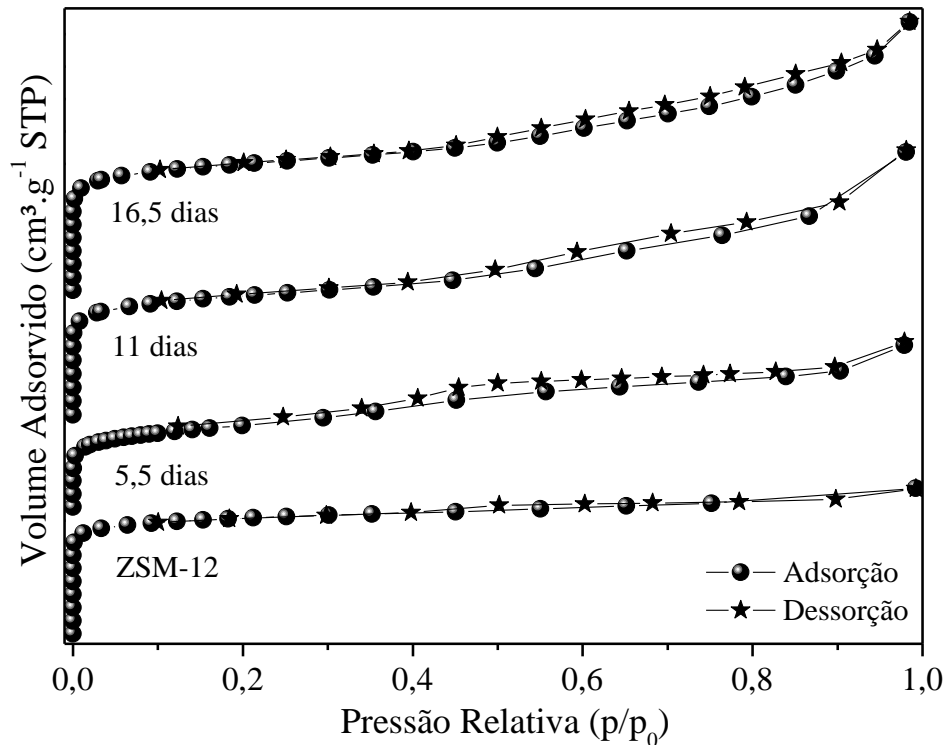
5.1.1.2. Fisissorção de Nitrogênio

Foram realizadas análises de fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para os materiais sintetizados com razões de TPOAC/ SiO_2 iguais 0,03 (Z12(0,03)) ou 0,06 (Z12(0,06)) em 5,5, 11 ou 16,5 dias de tratamento hidrotérmico e para a ZSM-12 convencional sintetizada com 5,5 dias.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de Z12(0,03) e para a ZSM-12 convencional são apresentadas na Figura 5.12.

A ZSM-12 convencional apresentou um perfil de isoterma do Tipo I, segundo classificação da IUPAC, característico de materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas, próximas à zero. No entanto, observa-se que para todas as amostras sintetizadas na presença de TPOAC houve a ocorrência de adsorção a baixas pressões relativas, referente aos microporos (isoterma do Tipo I) e uma inclinação a pressões relativas próximas de 0,4 e histerese do Tipo H4, indicando a presença de micro e mesoporosidade nos materiais. Resultados semelhantes foram encontrados por Koekkoek et al. (2011) para as amostras de ZSM-5 sintetizadas, também, com TPOAC.

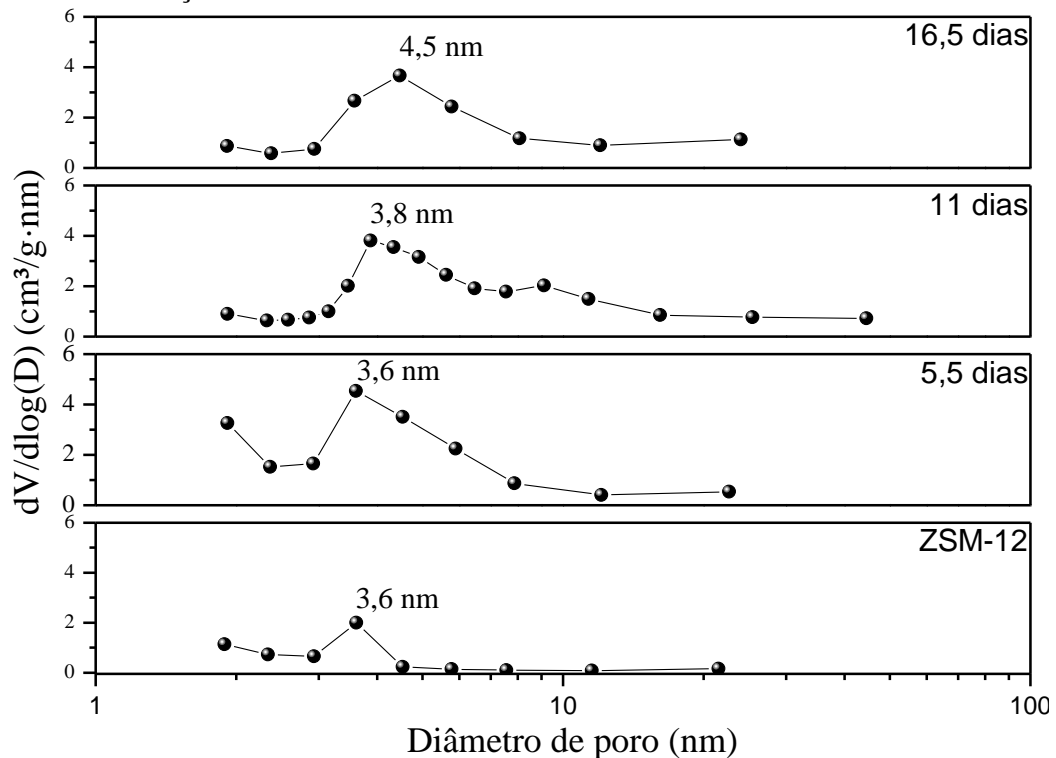
Figura 5.12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras de ZSM-12 convencional e das Z12(0,03) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias de cristalização.



Fonte: Acervo Pessoal.

A distribuição de diâmetro de poro dos materiais Z12(0,03), assim como da amostra de ZSM-12 convencional, está apresentada na Figura 5.13. Os materiais, de um modo geral, apresentam uma distribuição em uma ampla faixa de tamanho de poro de, aproximadamente, 2 a 12 nm, com maior concentração em torno de 4 nm. O aparecimento de mesoporos (~ 3,6 nm) para a ZSM-12 convencional, que a princípio possui estrutura puramente microporosa – após descartada a possibilidade de serem falsos poros devido ao fenômeno físico de cavitação (Apêndice E), pode ser devido à presença de aglomerados de nanocristais que originam mesoporosidade intercristalina.

Figure 5.13 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as amostras de ZSM-12 convencional e Z12(0,03) em diferentes tempos de cristalização.

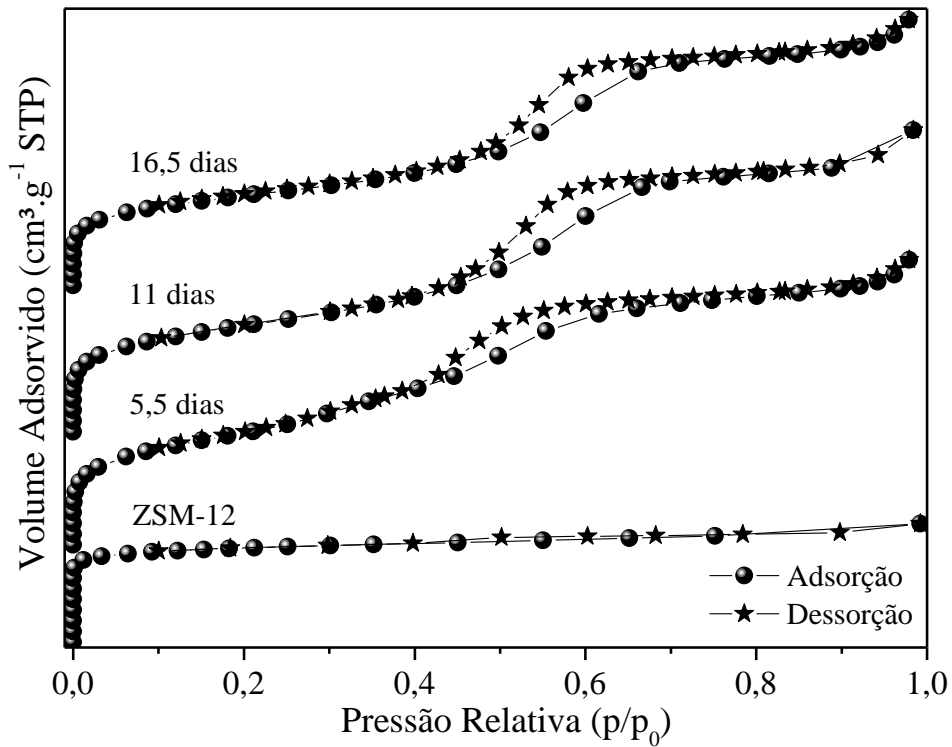


Fonte: Acervo Pessoal.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de Z12(0,06) em diferentes tempos de cristalização e para a ZSM-12 convencional são apresentadas na Figura 5.14.

Observa-se para todas as isotermas das amostras Z12(0,06) a ocorrência de adsorção a baixas pressões relativas, referente aos microporos (isoterma do Tipo I) e, em seguida, verifica-se uma mudança na inclinação da isoterma ($p/p_0 = 0,4$) referente à presença de mesoporos (isoterma do Tipo IV). Este tipo de isoterma se caracteriza por apresentar três regiões diferentes: (a) inicialmente ocorre um aumento linear do volume adsorvido a baixas pressões relativas devido à adsorção nos microporos; (b) há um aumento no volume adsorvido a uma pressão relativa intermediária, atribuído a condensação nos mesoporos primários de 3 a 4 nm; (c) há um aumento do volume adsorvido a pressão relativa alta, atribuída a adsorção na multicamada sobre a superfície externa e/ou a condensação do gás nos mesoporos secundários (TRONG On; ZAIDI; KALIAGUINE, 1998; SILVA, 2008). De forma geral, a associação das isotermas do Tipo I e IV em um mesmo perfil de isoterma indica a coexistência de micro e mesoporos nos materiais analisados.

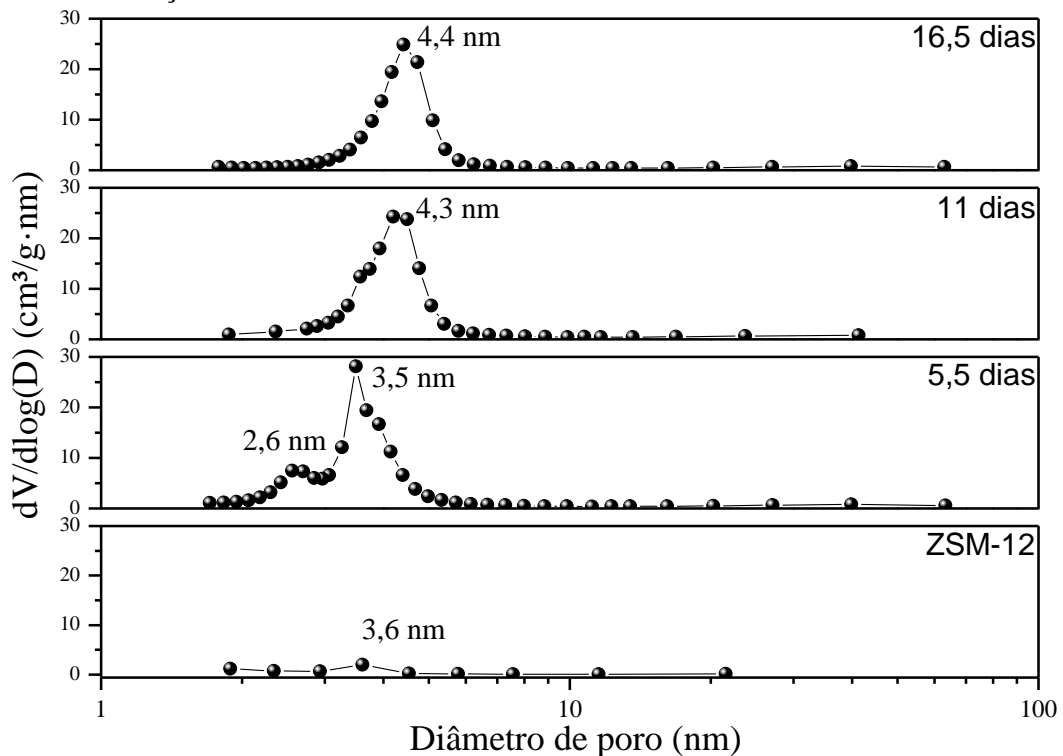
Figura 5.14 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras ZSM-12(0,06) sintetizadas com 5,5, 11 e 16,5 dias de cristalização.



Fonte: Acervo Pessoal.

A distribuição de diâmetro de poros dos materiais Z12(0,06), assim como da amostra de ZSM-12 convencional, está apresentada na Figura 5.15. Observa-se a presença de poros com tamanhos na faixa dos mesoporos, entre 2 a 5 nm, para todos os materiais.

Figure 5.15 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as amostras de ZSM-12 convencional e Z12(0,06) em diferentes tempos de cristalização.



Fonte: Acervo Pessoal.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores de área superficial externa, volume de microporos, volume de mesoporos e volume total, obtidos a partir dos dados das isotermas de adsorção de N_2 .

Observa-se que a amostra ZSM-12 convencional apresentou volume de microporos de $0,107 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, típico desse tipo de estrutura (DIMITROV et al., 2011), porém, o volume de microporos dos materiais sintetizados na presença de TPOAC diminuiu com o aumento da quantidade de organossilano adicionada ao gel de síntese. Por outro lado, houve um aumento do volume total de poros, o que pode ser atribuído à formação de mesoporos devido à adição de TPOAC. Para os materiais da série Z12(0,03), nota-se que aproximadamente 70% do total de poros são conferidos a presença de mesoporos e para os materiais da série Z12(0,06), aproximadamente 93%. Verifica-se, também, um aumento da área superficial externa com o aumento da razão TPOAC/ SiO_2 . As amostras não apresentaram diferenças significativas nas suas propriedades texturais em relação ao tempo de tratamento hidrotérmico, com exceção das amostras Z12(0,03) e Z12(0,06) sintetizadas em 5,5 dias, que exibiram comportamento irregular quando comparadas com as demais.

Estes resultados, aliados aos obtidos por DRX, indicam que a redução mais significativa no volume de microporos está associada à redução na cristalinidade e à formação de espécies amorfas (baixa organização estrutural).

Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos materiais.

Amostras	^a S _{Externa} (m ² /g)	^b V _{micro} (cm ³ /g)	^c V _{meso} (cm ³ /g)	^d V _{Total} em p/p ₀ =0,98 (cm ³ /g)	^c V _{meso} / ^d V _{Total}
ZSM-12	71	0,107	0,067	0,174	0,385
Z12(0,03) _{160;5,5}	142	0,052	0,157	0,209	0,751
Z12(0,03) _{160;11}	122	0,090	0,223	0,313	0,712
Z12(0,03) _{160;16,5}	121	0,098	0,222	0,320	0,694
Z12(0,06) _{160;5,5}	334	0,018	0,399	0,417	0,813
Z12(0,06) _{160;11}	290	0,028	0,414	0,442	0,937
Z12(0,06) _{160;16,5}	237	0,028	0,361	0,389	0,928

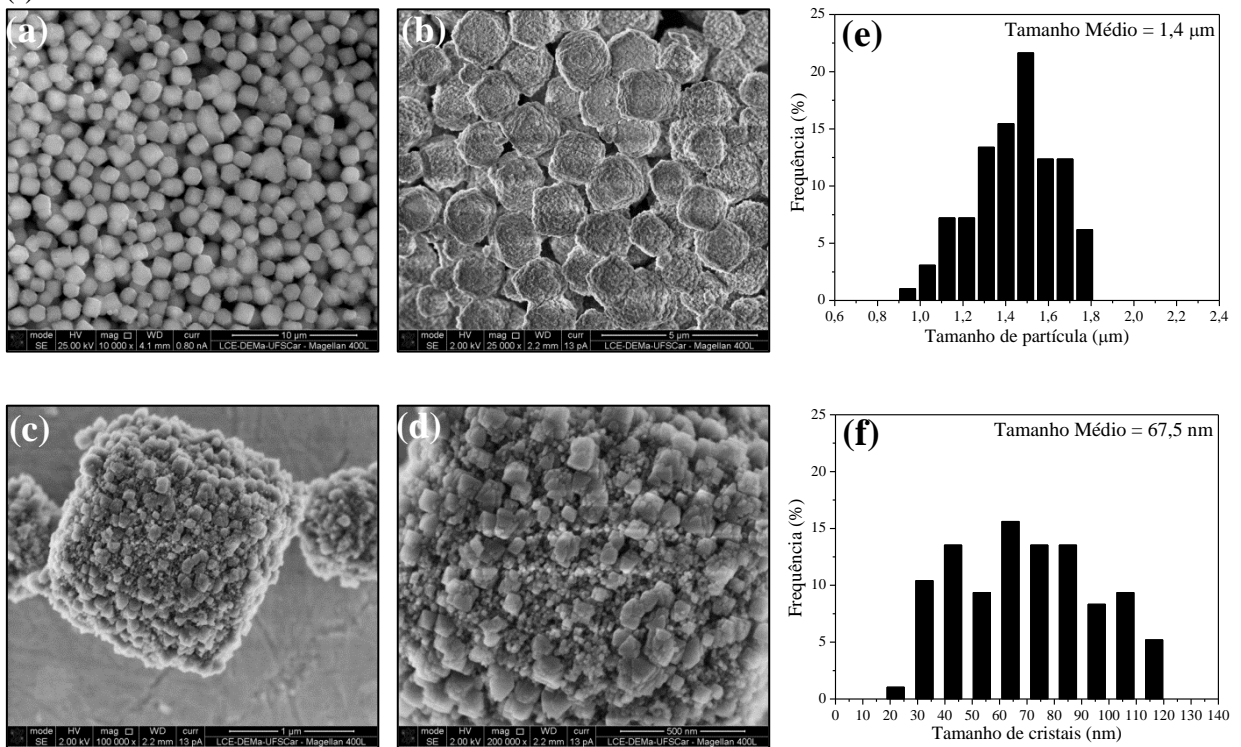
^aS_{Externa} – área superficial externa; ^bV_{micro} – volume de microporos; ^cV_{meso} – volume de mesoporos; ^dV_{Total} – volume total.

Fonte: Acervo pessoal.

5.1.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.16 apresenta as imagens de MEV obtidas em um microscópio de alta resolução (FEI Magellan 400L) da zeólita ZSM-12, ampliadas 10.000, 25.000, 100.000 e 200.000 vezes, além da distribuição do tamanho de partícula e de cristal. É possível visualizar claramente que a ZSM-12 convencional apresenta partículas uniformes com formato cúbico bem definido e tamanho médio entre 1 e 2 μm, compostas por abundantes cristais aglomerados com tamanhos na faixa de 20 a 120 nm, como pode ser visto nos gráficos de distribuição de tamanhos de partículas (Figura 5.16e) e de cristais (Figura 5.16f), respectivamente. A agregação desses nanocristais pode ser devido à sua alta energia livre de Gibbs superficial (WU et al., 2013).

Figura 5.16 – Imagens de MEV da ZSM-12 convencional com diferentes ampliações: (a) 10.000, (b) 25.000, (c) 100.000, (d) 200.000; e distribuição do tamanho de (e) partícula e de (f) cristal.

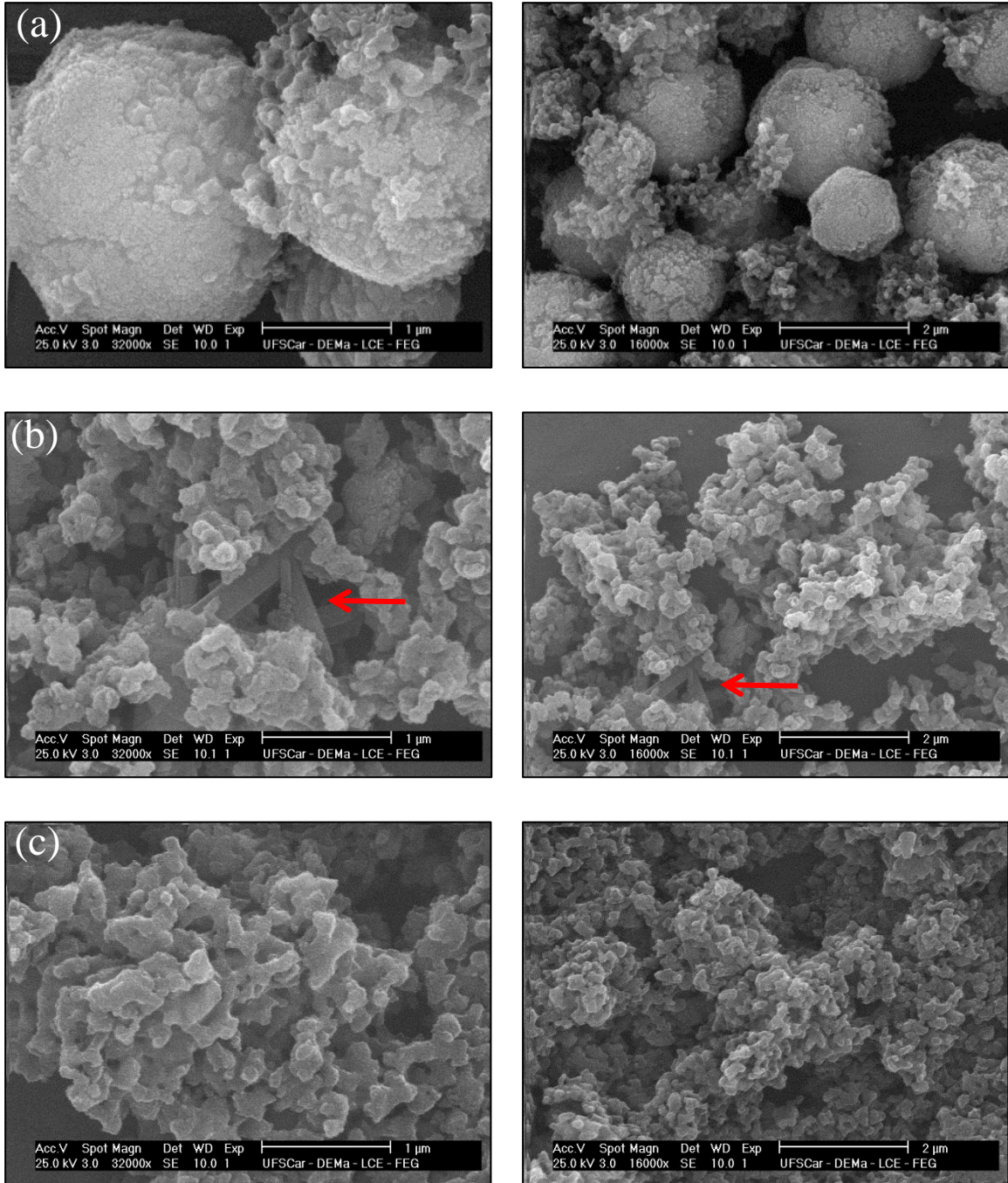


Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 5.17 apresenta as imagens de MEV das amostras de ZSM-12 sintetizadas com diferentes razões de TPOAC/SiO₂, ampliadas 16.000 e 32.000 vezes, obtidas em um microscópio Philips XL 30 FEG. As amostras de zeólitas sintetizadas na presença de TPOAC exibiram significativas diferenças na morfologia. A amostra Z12(0,03) (Figura 5.17a) apresenta partículas com formas arredondadas e o aparecimento de material amorfo, referente ao aluminossilicato com baixa organização e com certa ordenação dos mesoporos, como observado e discutido nos dados de DRX a ângulos pequenos (Figura 5.3). Tais mudanças foram relatadas em trabalhos com síntese de zeólitas ZSM-5 na presença de um surfactante anfifílico organossilano, o cloreto de [3-(tri-metoxisilil) propil] hexadecildimetilamônio (TPHAC) (CHOI et al., 2006). A amostra Z12(0,06) (Figura 5.17b) além de exibir grande quantidade de material amorfo, apresenta uma drástica mudança na sua morfologia, passando a ter cristais maiores com forma de bastões interconectados. Nas imagens referentes ao material sintetizado com maior quantidade de TPOAC, amostra Z12(0,09), observa-se somente a presença de material amorfo (Figura 5.17c), corroborando os resultados de DRX (Figura 5.2). As diferenças entre as amostras sintetizadas na forma tradicional ou com

TPOAC observadas por DRX e MEV sugerem que a presença de organossilano impõe grandes dificuldades no processo de cristalização nestas condições de síntese.

Figura 5.17 – Imagens de MEV dos materiais sintetizados na presença do organossilano TPOAC: (a) $Z_{12}(0,03)_{160;5,5}$, (b) $Z_{12}(0,06)_{160;5,5}$ e (c) $Z_{12}(0,09)_{160;5,5}$.

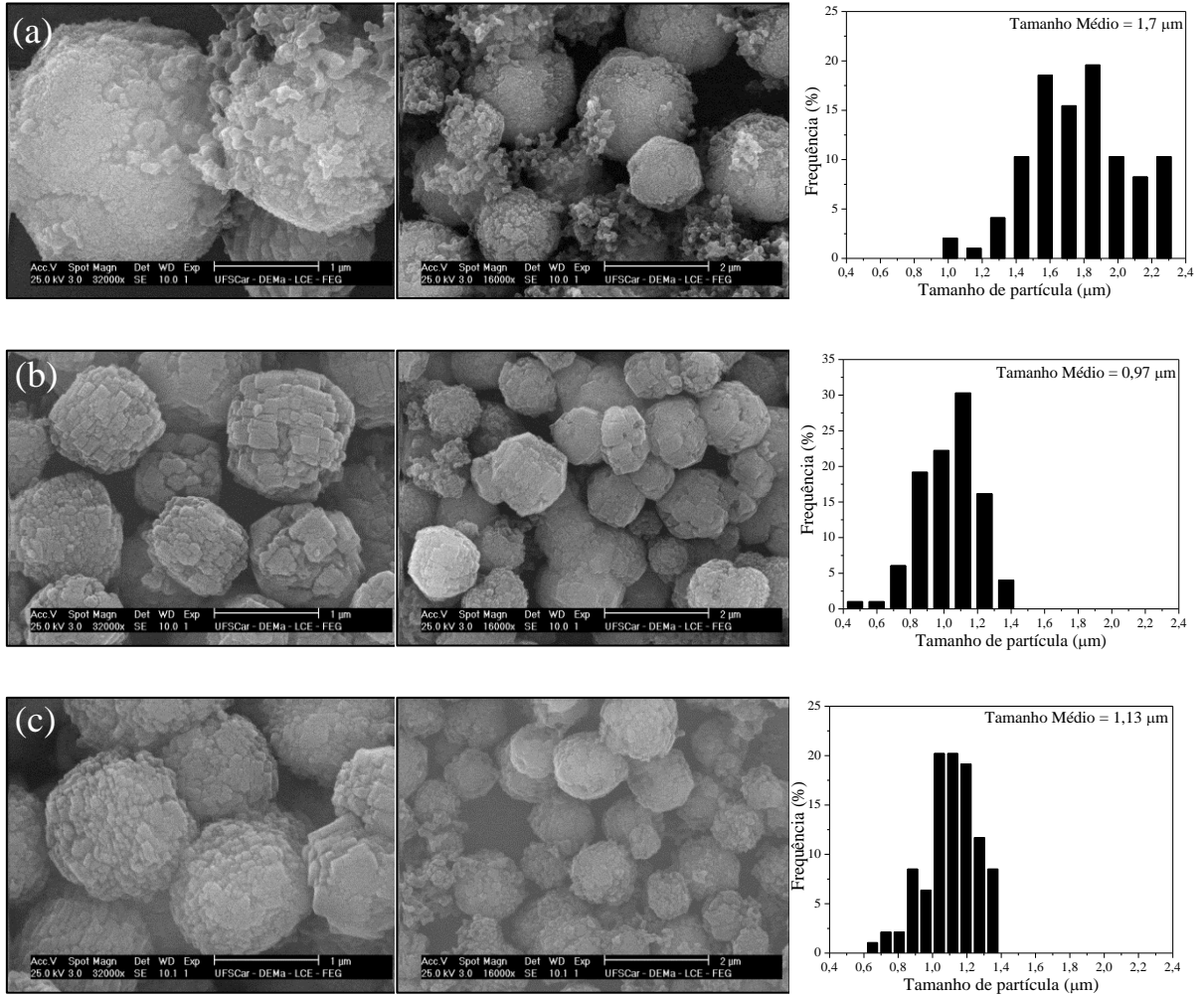


Fonte: Acervo Pessoal.

As micrografias de MEV (ampliadas 16.000 e 32.000 vezes) da zeólita Z12(0,03) sintetizada com 5,5, 11 e 16,5 dias de tratamento hidrotérmico a 160 °C são mostradas na Figura 5.18.

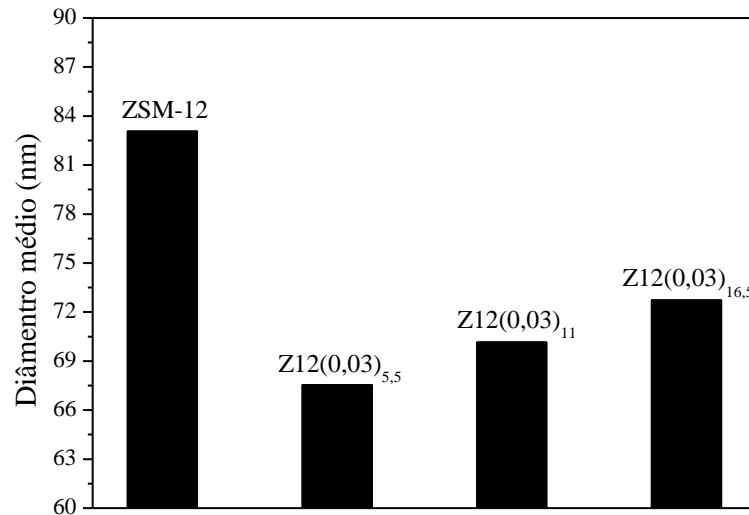
Essas imagens mostram que os materiais sintetizados têm morfologia semelhante com partículas cúbicas com cantos arredondados. Como discutido anteriormente, estas partículas são organizadas a partir da agregação de cristais pequenos com dimensões nanométricas. Para esta série de síntese, o tempo não teve influência significativa na morfologia, entretanto, nota-se pelos gráficos de distribuição da Figura 5.18 um decréscimo no tamanho médio dos aglomerados de cristais para as amostras com 11 e 16,5 dias de tratamento hidrotérmico em comparação com a amostra Z12(0,03)_{160;5,5}. É bem conhecido que o aumento do tempo de cristalização permite a obtenção de materiais com cristais maiores. De fato, pelos dados de DRX e pela equação de Scherrer se verifica um ligeiro aumento dos cristais para as amostras sintetizadas com tempos mais longos, como mostrado na Figura 5.19. O aumento do tamanho dos aglomerados com cristais relativamente menores da amostra Z12(0,03)_{160;5,5} é um indicativo de que a cristalização não foi concluída e que ainda há pequenas quantidades de material amorfo entre os cristais de zeólita, provocando uma expansão destes aglomerados. Estes resultados sugerem ainda que ocorre, primeiramente, a formação de material com baixa organização estrutural que dissolve gradualmente com tempos adicionais de tratamento hidrotérmico. Além disso, observa-se que a presença do surfactante organossilano na proporção TPOAC/SiO₂ igual a 0,03 provoca uma diminuição destes cristais em relação à zeólita ZSM-12 convencional (Figura 5.19), corroborando os resultados de fisissorção de N₂ (Tabela 5.2), nos quais observa-se um aumento da área superficial externa.

Figura 5.18 – Imagens de MEV das amostras de Z12(0,03) sintetizadas com: (a) 5,5, (b) 11 e (c) 16,5 dias a 160 °C e suas respectivas distribuições de tamanho de partícula.



Fonte: Acervo Pessoal.

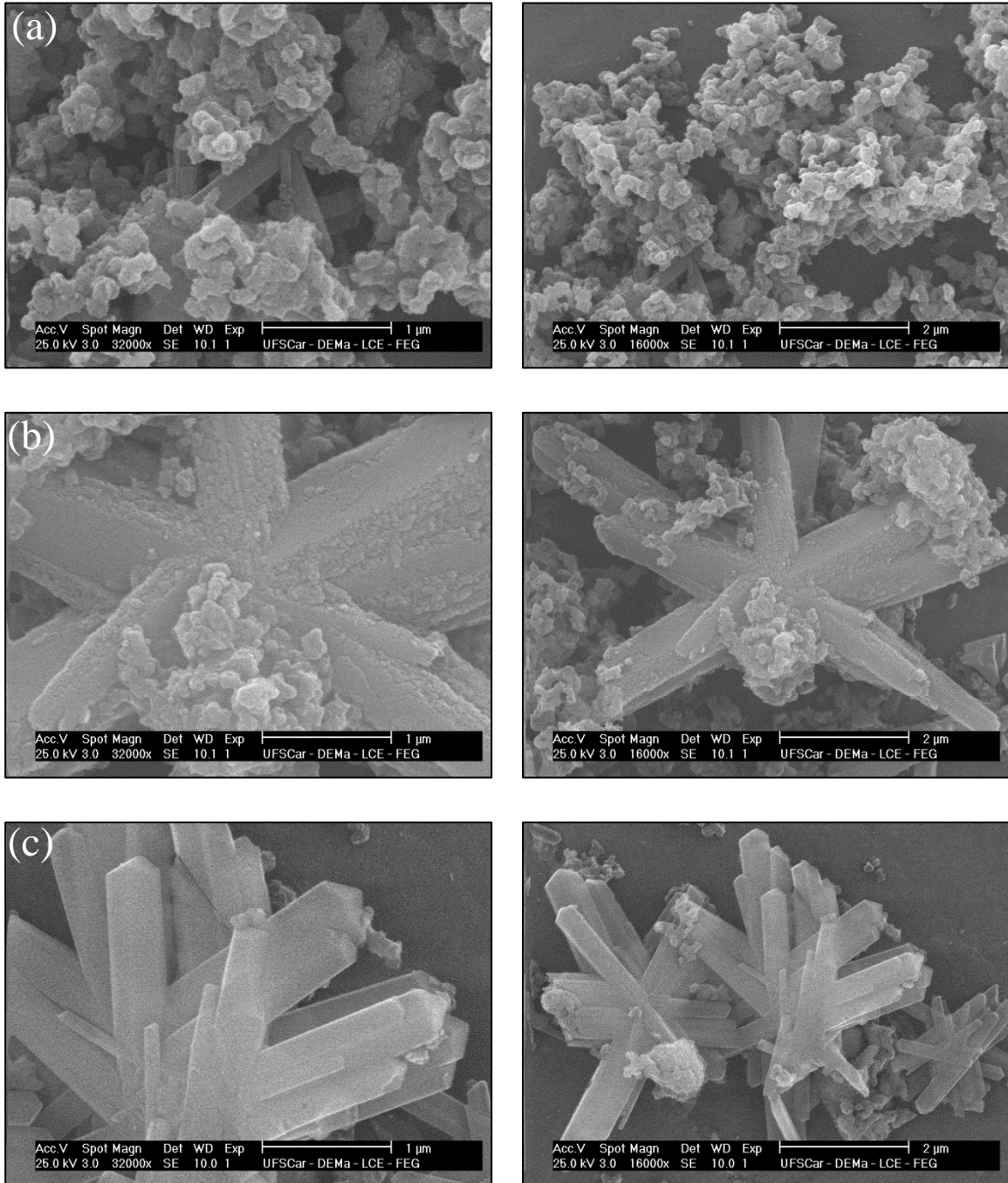
Figura 5.19 – Tamanho de cristal calculado pela equação de Scherrer para as amostras ZSM-12 e Z12(0,03) sintetizadas com diferentes tempos de cristalização a 160 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

As micrografias de MEV (ampliadas 16.000 e 32.000 vezes) da zeólita Z12(0,06) sintetizada com 5,5, 11 e 16,5 dias de tratamento hidrotérmico a 160 °C são mostradas na Figura 5.20. Verifica-se dessas figuras uma progressiva diminuição da fase amorfa com o aumento do tempo de cristalização, ficando mais evidente a presença de cristais com forma de bastões interconectados. Essas diferenças podem ser atribuídas às diferenças químicas, de tamanho e de forma entre os direcionadores, hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) e o organossilano TPOAC, que durante a cristalização da fase ZSM-12 podem conduzir o crescimento dos cristais e/ou partículas em uma direção preferencial, causando consequentes diferenças na morfologia final. O aumento da quantidade de TPOAC na mistura reacional de síntese acarretou uma maior influência na formação de ZSM-12 com tal morfologia. Resultados semelhantes foram encontrados por Ernst et al. (1987) para a zeólita ZSM-12 com razão Si/Al igual 120, sintetizada com o direcionador de estrutura metil tetraetilamônio.

Figura 5.20 – Imagens de MEV das amostras de ZSM-12(0,06) sintetizadas com: (a) 5,5, (b) 11 e (c) 16,5 dias a 160 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

As amostras de ZSM-12 convencional e aquelas sintetizadas na presença de TPOAC foram submetidas à análise química via EDX, onde foram determinadas as porcentagens atômicas de silício (Si) e alumínio (Al) presentes na região selecionada para análise.

A Tabela 5.3 e 5.4 apresenta as razões Si/Al obtidas das amostras com razão TPOAC/SiO₂ igual a 0,03 e 0,06 submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, além da ZSM-12 convencional.

No caso da ZSM-12 convencional, a razão Si/Al foi muito próxima a do gel de síntese, indicando que praticamente todo o alumínio do gel foi incorporado ao sólido durante o processo de cristalização. Por outro lado, para as amostras sintetizadas com o organossilano TPOAC, observa-se um ligeiro aumento da razão Si/Al, sugerindo que a presença de TPOAC dificulta a introdução de alumínio na estrutura do material.

Para nenhuma amostra foram encontrados valores detectáveis de sódio, indicando a eficiência do procedimento de troca iônica utilizado neste trabalho para a obtenção dos sítios ácidos de Brønsted, necessários para a reação de craqueamento de hidrocarbonetos. Entretanto, pelos resultados apresentados observa-se que para a síntese de ZSM-12 com TPOAC, a substituição isomórfica do Al³⁺ pelo Si⁴⁺ é favorecida. Desta, forma, o impedimento da incorporação dos cátions Al³⁺ na estrutura contribui com a diminuição de sítios ácidos de Brønsted e consequentes alterações da atividade catalítica em reações dependentes de tais sítios ativos, como é o caso da reação de craqueamento catalítico.

Tabela 5.3 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 e da série Z12(0,03).

Amostras	Si/Al*	Si/Al**
ZSM-12	40	39,7
Z12(0,03) _{160;5,5}	40	43,5
Z12(0,03) _{160;11}	40	45,7
Z12(0,03) _{160;16,5}	40	43,1

*relação nominal; **relação determinada por EDX

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5.4 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 e da série Z12(0,06).

Amostras	Si/Al*	Si/Al**
ZSM-12	40	39,7
Z12(0,06) _{160;5,5}	40	40,3
Z12(0,06) _{160;11}	40	51,2
Z12(0,06) _{160;16,5}	40	58,0

*relação nominal; **relação determinada por EDX

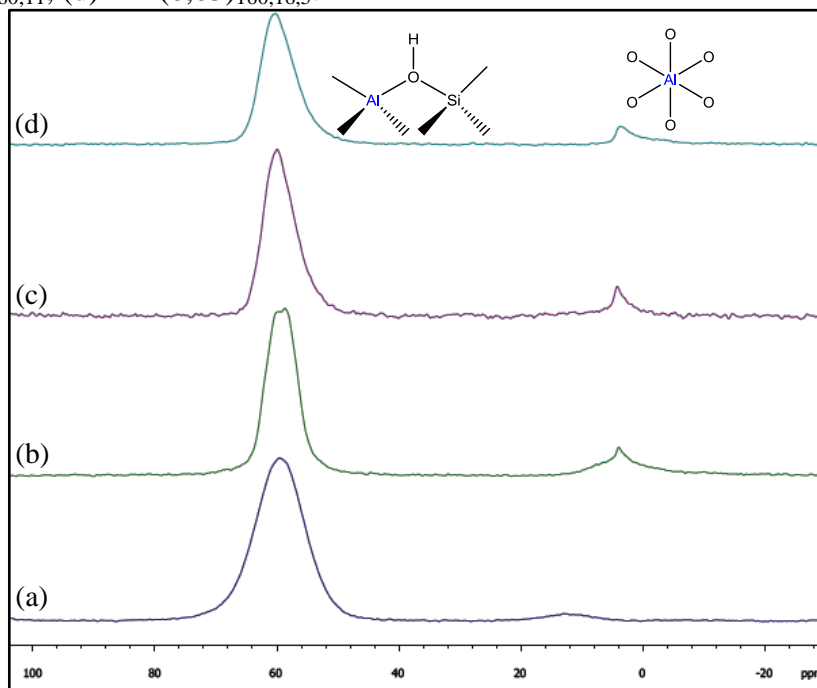
Fonte: Acervo pessoal.

5.1.1.5. Ressonância Magnética Nuclear do ^{27}Al

A ressonância magnética nuclear de sólidos tem sido de grande utilidade no estudo de zeólitas para a determinação do ambiente dos átomos de alumínio. O pico compreendido no intervalo de 50 a 70 ppm é atribuído às espécies de alumínio em coordenação tetraédrica (Al^{IV}) na estrutura cristalina da zeólita, enquanto o pico com deslocamento químico (δ) entre 0 e 5 ppm é relacionado às espécies de alumínio em coordenação octaédrica (Al^{VI}) fora da estrutura zeolítica (extra-rede) (DIMITROV et al., 2011). Os espectros de RMN-MAS ^{27}Al das amostras de ZSM-12 sintetizadas sem ou com TPOAC são mostrados na Figura 5.21.

O espectro da zeólita ZSM-12 (Figura 5.21a) apresenta somente um deslocamento químico centrado em 60 ppm, indicando apenas a presença de Al^{IV} incorporados na estrutura cristalina da zeólita. Os espectros para as amostras da série Z12(0,03) mostram perfis muito semelhantes entre elas com um sinal principal centrado em $\delta \sim 60$ ppm e um segundo sinal em $\delta \sim 4$ ppm, correspondente ao alumínio octaédrico (Al^{VI}) extra-rede. Pode-se observar que este parâmetro representa uma pequena percentagem para todas as amostras. Portanto, a maior parte do alumínio apresenta coordenação tetraédrica, estando, desta forma, incorporado na rede zeolítica. Este é um fato importante, pois os átomos de alumínio coordenados octaedricamente, ou seja, fora da rede zeolítica, geram sítios ácidos de Lewis, enquanto os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente originam na estrutura da zeólita sítios ácidos de Brønsted. Consequentemente, a maioria dos sítios de alumínio presentes ao longo destes catalisadores é de natureza Brønsted, que são os principais responsáveis pela atividade catalítica em reações de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos.

Figura 5.21 – Espectros de RMN-MAS ^{27}Al das amostras (a) ZSM-12, (b) $\text{Z12(0,03)}_{160;5,5}$, (c) $\text{Z12(0,03)}_{160;11}$, (d) $\text{Z12(0,03)}_{160;16,5}$.

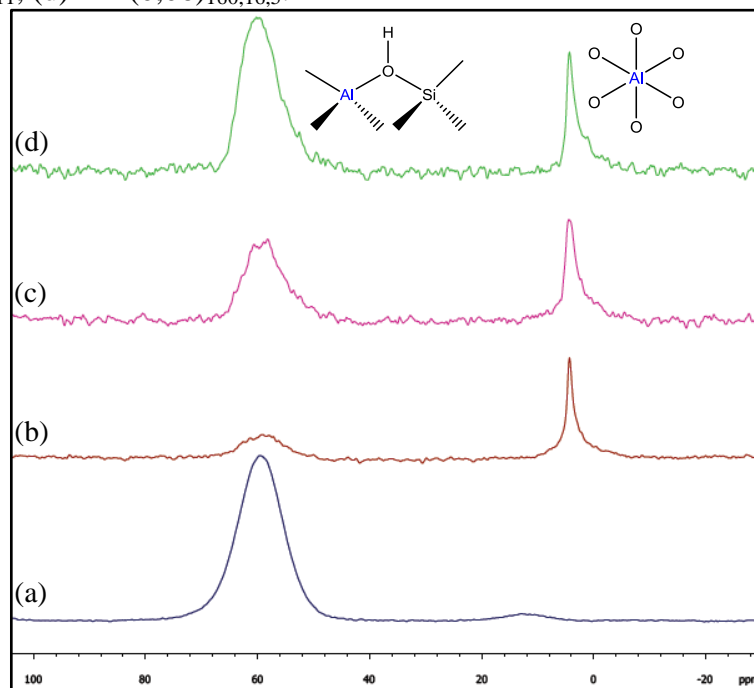


Fonte: Acervo Pessoal.

Por outro lado, notam-se nos espectros da série das amostras Z12(0,06) , perfis significativamente, diferentes devido às intensidades dos picos de ressonância em $\delta \sim 60$ ppm e $\delta \sim 4$ ppm (Figura 5.22). O pico referente às espécies de alumínio extra-rede é claramente mais intenso para estas amostras comparado com os picos das amostras da Figura 5.22. Além disso, o pico em $\delta \sim 60$ ppm (espécies de Al^{IV}) para a amostra Z12(0,06) sintetizada com menor tempo de tratamento hidrotérmico (Figura 5.22b) é praticamente inexistente, corroborando os resultados de DRX (Figura 5.2 e 5.3), nos quais observa-se baixa cristalinidade relativa. Para as demais zeólitas (Figura 5.22c e d), há um aumento progressivo da intensidade deste sinal ($\delta \sim 60$ ppm), indicando que os átomos de alumínio foram gradualmente inseridos na rede cristalina com o aumento do tempo de cristalização hidrotérmica, o que não eliminou a formação de uma estrutura não-zeolítica com Al^{VI} em coordenação octaédrica ($\delta \sim 4$ ppm).

Com base nestes resultados, pode-se sugerir que a amostra mais ácida (sítios de Brønsted) deverá ser a zeólita ZSM-12, visto que contém alumínio apenas em coordenação tetraédrica, seguida pelas amostras da série Z12(0,03) , podendo assim ser promissores catalisadores para reações que demandem elevada acidez de Brønsted, como o craqueamento catalítico que será discutido nas próximas seções.

Figura 5.22 – Espectros de RMN-MAS ^{27}Al das amostras (a) ZSM-12, (b) Z12(0,06) $_{160;5,5}$, (c) Z12(0,06) $_{160;11}$, (d) Z12(0,06) $_{160;16,5}$.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.1.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3)

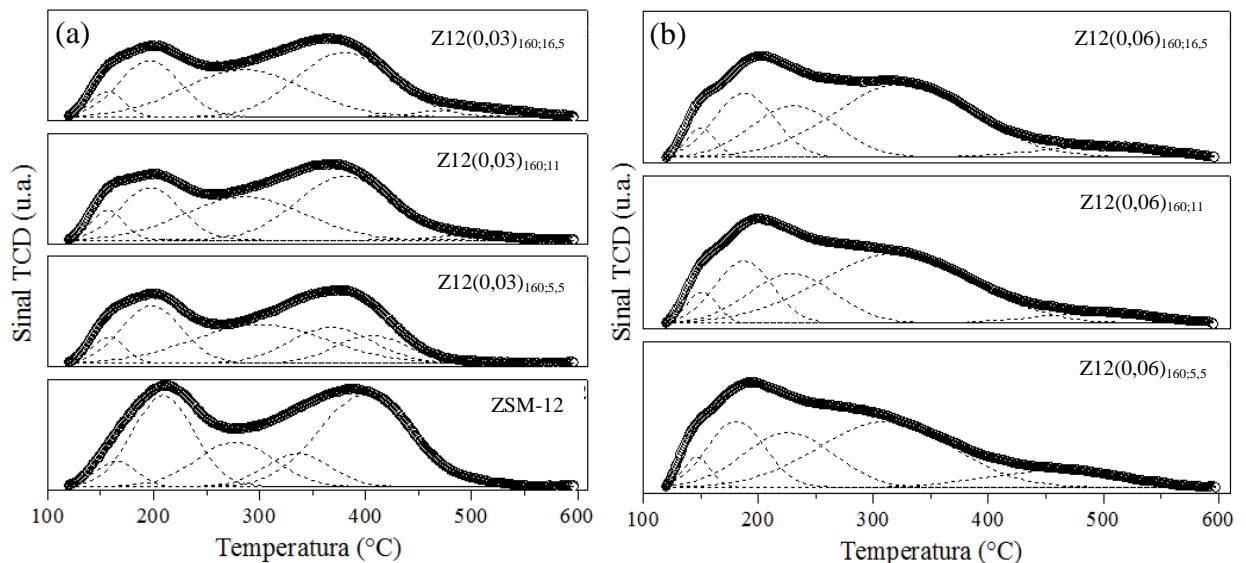
Pelos resultados da análise química observa-se um aumento da razão Si/Al para as amostras de ZSM-12 sintetizadas na presença de TPOAC, indicando um possível impedimento da incorporação de alumínio na estrutura da zeólita, confirmado por RMN, tendo como consequência a diminuição dos sítios ácidos de Brønsted. Entretanto, a técnica de DTP- NH_3 não nos permite diferenciar sítios de Brønsted e sítios de Lewis, podendo existir ambos a altas e baixas temperaturas de dessorção de amônia. Desta forma, a técnica apenas nos fornece informações da quantidade total e da força ácida destes sítios (LÓNYI; VALYON, 2001). Portanto, com o objetivo de verificar o efeito na acidez em função da presença de TPOAC na síntese da ZSM-12, medidas de DTP- NH_3 foram realizadas na faixa de temperatura entre 120 e 600 °C e os resultados estão apresentados na Figura 5.23.

Os resultados da Figura 5.23 mostram que todas as amostras apresentam curvas de DTP- NH_3 com picos largos sobrepostos, difíceis de serem distinguidos. Assim, todos os picos foram decompostos utilizando uma função Gaussiana múltipla assumindo a posição do centro do pico como a estimativa inicial. O uso de funções gaussianas é justificado pela forma dos picos de DTP, que são um resultado de uma distribuição contínua de energias de ligação dos grupos da superfície (FIGUEIREDO et al., 2007). Todas as curvas foram decompostas

com excelente ajuste ($R^2 > 0,99$) utilizando cinco pontos de máximo. Para facilitar a discussão, definiram-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 120 a 250 °C, 250 a 350 °C e 350 a 600 °C, respectivamente (VISHWANATHAN et al., 2004).

Para as amostras da série Z12(0,03), comparadas com a ZSM-12 convencional, observa-se claramente o aparecimento de um ombro que, pela decomposição Gaussiana, é representado por um pico pequeno a baixas temperaturas, centrado em torno de 150 °C, que foi atribuído à presença de sítios de menor força nas paredes dos mesoporos. Além disso, verifica-se, também, um leve deslocamento de todos os picos para temperaturas menores, o que poderia ser resultado do rápido transporte das moléculas de NH_3 por causa da mesoporosidade adicional. No caso das amostras sintetizadas com maior teor de TPOAC (Figura 5.23b), observa-se uma pronunciada redução da intensidade dos picos a altas temperaturas, atribuída à redução da densidade dos sítios fortes. Este efeito pode estar relacionado à diminuição do volume de microporos para estas amostras, como verificado nos dados obtidos por fisissorção de N_2 (Tabela 5.2). Kim et al. (2012) relataram que os sítios ácidos mais internos de uma estrutura zeolítica são relativamente mais fortes que os sítios externos. Além disso, houve uma diminuição das espécies de Al^{IV} coordenados tetraedricamente, como apresentado nos resultados de RMN ^{27}Al (Figura 5.21), responsáveis pela presença dos sítios ácidos de Brønsted, os quais proporcionam elevada força ácida nos sistemas zeolíticos.

Figura 5.23 – Curvas de DTP- NH_3 decompostas ($R^2 \geq 0,99$) da ZSM-12 convencional, das amostras Z12(0,03) e Z12(0,06) sintetizadas a 160 °C em diferentes tempos de cristalização.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de amônia dessorvida de material para todas as amostras nas faixas de temperaturas estabelecidas para os sítios fracos, médios e fortes. A zeólita ZSM-12 convencional apresentou a maior quantidade de sítios ácidos bem distribuídos em três regiões de temperaturas, considerados com acidez de força fraca, média e forte. Estes últimos, em maior proporção, podem ser resultantes da coordenação tetraédrica dos átomos de alumínio, como discutido anteriormente em RMN ^{27}Al , assim como, o progressivo aumento destes sítios de força forte para as demais amostras. Esses resultados comprovam que a acidez dos materiais está intimamente relacionada com suas razões Si/Al (análise química) e com a coordenação dos átomos de alumínio (RMN ^{27}Al) dentro e fora da rede cristalina.

Tabela 5.5 – Resultados da caracterização da acidez por DTP de NH_3 .

Amostras	Si/Al*	Sítios Fracos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sítios Médios ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sítios Fortes ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
ZSM-12	39,7	143,6	121,5	187,6	452,7
Z12(0,03) _{160;5,5}	43,5	97,7	117,1	112,3	327,1
Z12(0,03) _{160;11}	45,7	91,2	113,6	141,8	346,6
Z12(0,03) _{160;16,5}	43,1	94,5	125,6	152,3	372,4
Z12(0,06) _{160;5,5}	40,3	73,3	215,5	34,6	323,4
Z12(0,06) _{160;11}	51,2	67,2	221,6	17,6	306,4
Z12(0,06) _{160;16,5}	58,0	53,3	164,7	14,1	232,1

*relação determinada por EDX

Fonte: Acervo pessoal.

5.1.2. Tratamento Pós-Síntese da Zeólita ZSM-12 com Hidróxido de Sódio (NaOH)

A fim de verificar a viabilidade de geração de mesoporosidade na zeólita ZSM-12, sintetizada com razão Si/Al igual a 40 conforme procedimento descrito em 4.1, a mesma foi submetida ao tratamento alcalino com NaOH.

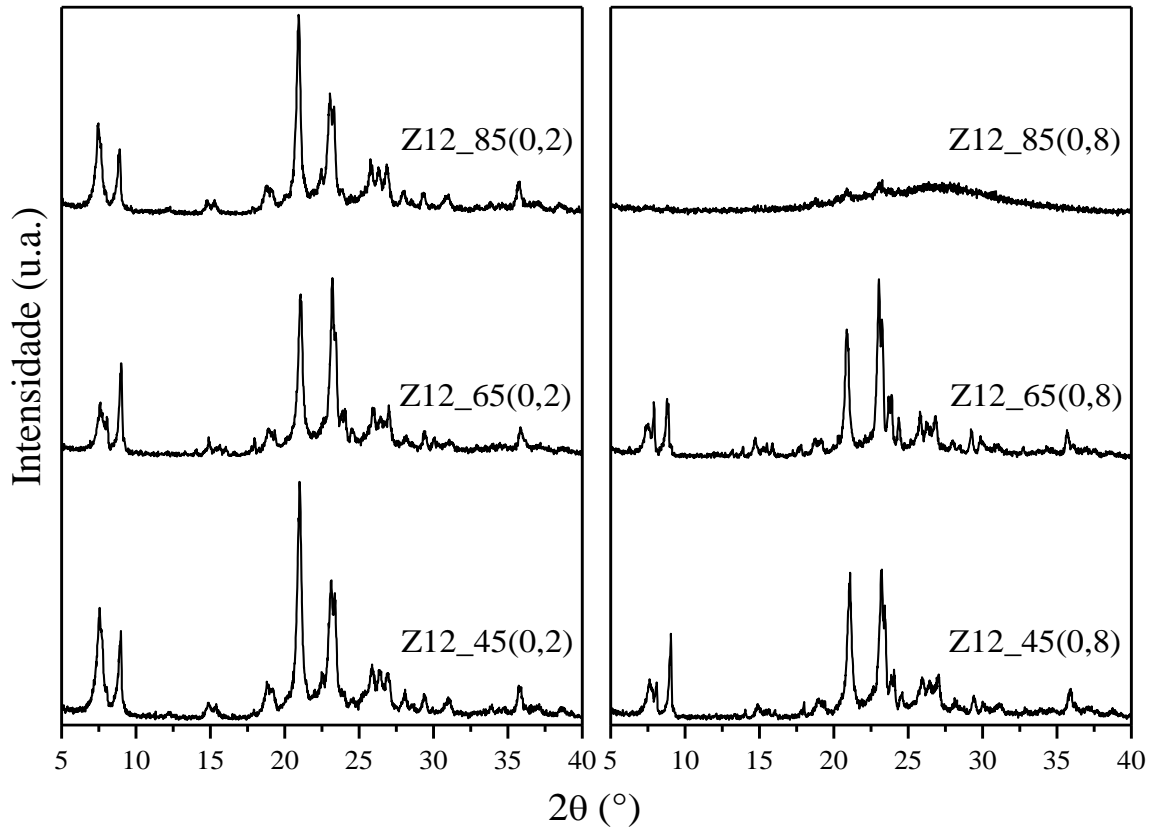
A principal consequência do tratamento em meio alcalino é a extração seletiva de Si da rede cristalina zeolítica. Baseado nesse princípio se espera que a dessilicalização das zeólitas seja fortemente dependente de três principais parâmetros: concentração da base, temperatura e tempo de tratamento. Neste trabalho, foram realizados testes com variações de concentração da solução de NaOH e temperatura de tratamento, com tempo fixo de 30 minutos.

5.1.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada para identificar a estrutura da zeólita sintetizada (Figura 5.1) e obter o grau de cristalinidade. Os perfis de DRX dos materiais tratados com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹, em diferentes temperaturas, são mostrados na Figura 5.24.

Observa-se pela Figura 5.24 que as amostras tratadas, exceto para a amostra Z12_85(0,8), exibem os principais picos de DRX característicos da estrutura MTW (° 2θ ~ 7,4, 8,8, 20,8, 23,1 - JCPDS 86-2364). Isto indica que estrutura cristalina da zeólita ZSM-12 precursora durante o tratamento alcalino foi, ao menos, parcialmente preservada. De fato, os padrões de DRX dessas amostras tratadas apresentam picos de difração com intensidades menores quando comparadas com ZSM-12 precursora, indicando uma consequente diminuição da cristalinidade. Como se verifica também na Figura 5.24, quando a zeólita ZSM-12 precursora foi submetida ao tratamento com NaOH 0,8 mol.L⁻¹ a 85 °C houve praticamente total perda de cristalinidade.

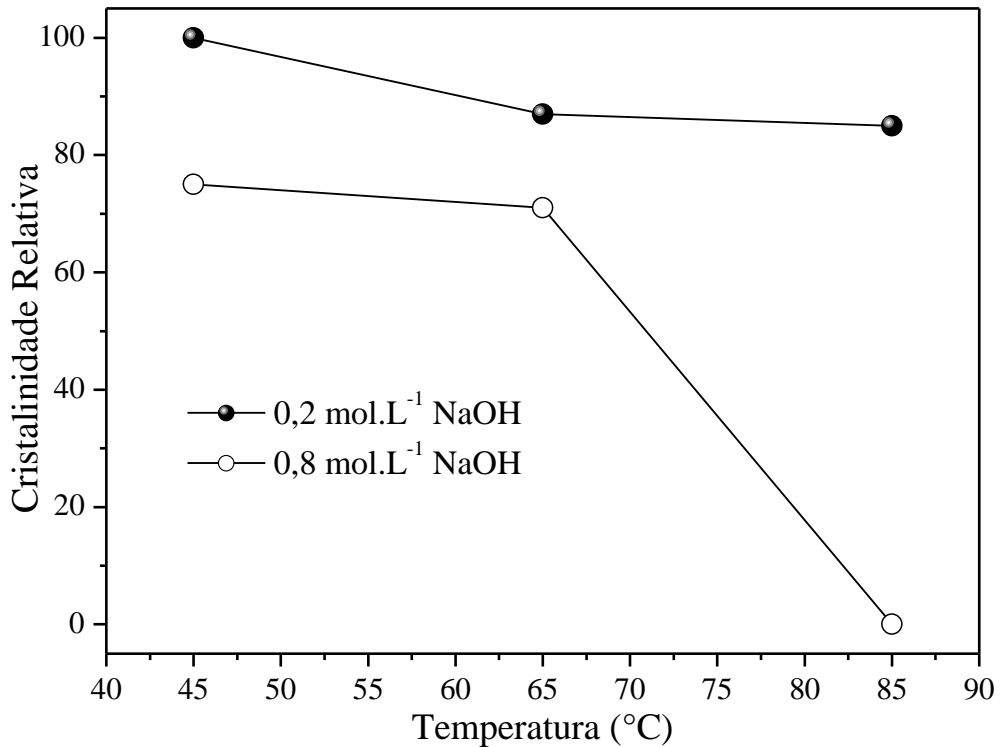
Figura 5.24 – Difratomogramas de raios X da zeólita ZSM-12 precursora tratada com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ a 45, 65 e 85 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 5.25 apresenta a cristalinidade das zeólitas tratadas em função da temperatura e da concentração de NaOH. Verifica-se que a cristalinidade, calculada com base na amostra submetida ao tratamento alcalino sob condições mais brandas (Z12_45(0,2)), diminuiu 13 e 15% para as amostras tratadas a 65, 85 °C com NaOH 0,2 mol.L⁻¹. Para as amostras tratadas a 45, 65 e 85 °C com NaOH 0,8 mol.L⁻¹, houve uma diminuição mais pronunciada de, aproximadamente, 25, 30 e 100%, respectivamente. Como já observado, para essa última amostra, o drástico decréscimo da cristalinidade deve-se às condições de temperatura e concentração da base (85 °C; NaOH 0,8 mol.L⁻¹), nas quais a zeólita ZSM-12 precursora (Si/A=40), tem sua estrutura praticamente destruída.

Figura 5.25 – Cristalinidade das zeólitas ZSM-12 em função da temperatura e da concentração de NaOH utilizadas na dessilicalização.

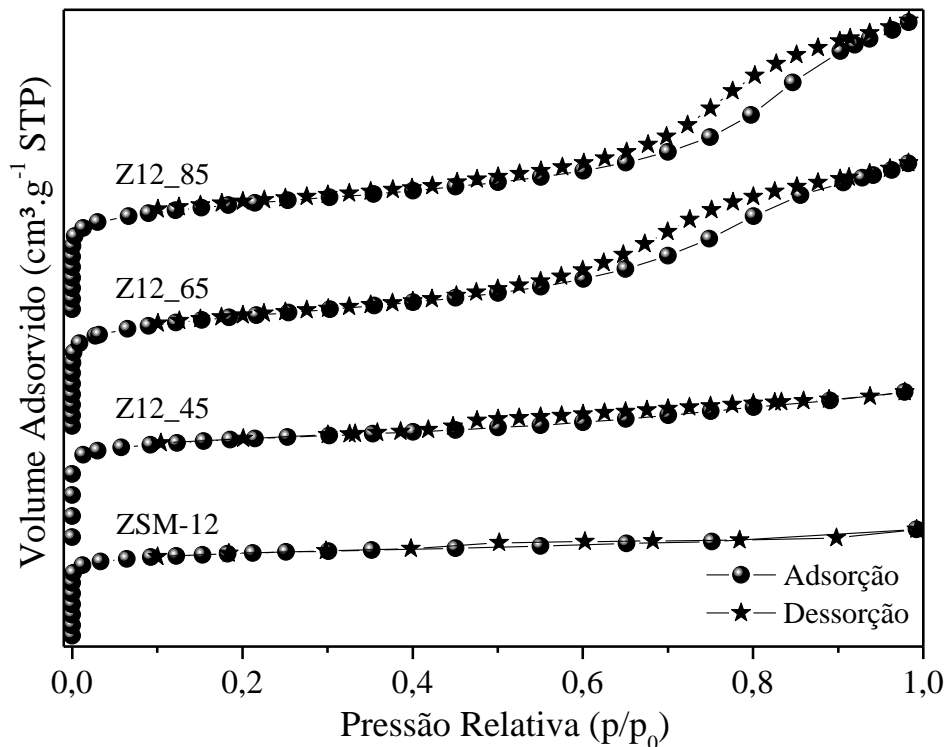


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.2. Fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas para todas as zeólitas ZSM-12 cuja estrutura resistiu ao tratamento pós-síntese. Os resultados estão apresentados na Figura 5.26. A adsorção de N₂ para a ZSM-12 precursora resultou em uma isoterma do Tipo I que, segundo a classificação da IUPAC, é resultante de um material exclusivamente microporoso. Para todas as amostras após o tratamento alcalino, a isoterma original do Tipo I foi transformada em uma combinação de isotermas do Tipo I e Tipo IV, sendo essa última resultante da presença de mesoporos gerados pela dessilicalização. Observa-se da Figura 5.26, também, um aumento progressivo na adsorção de N₂, além de um ligeiro deslocamento da inclinação das isotermas (para pressões relativas p/p_0 maiores que 0,4), à medida que aumenta a temperatura do tratamento alcalino, indicando uma forte influência da temperatura no aumento da formação de mesoporosidade. A histerese do Tipo H3 sugere a presença de poros com forma de fendas, que são resultantes da extração de silício (Si) da estrutura zeolítica.

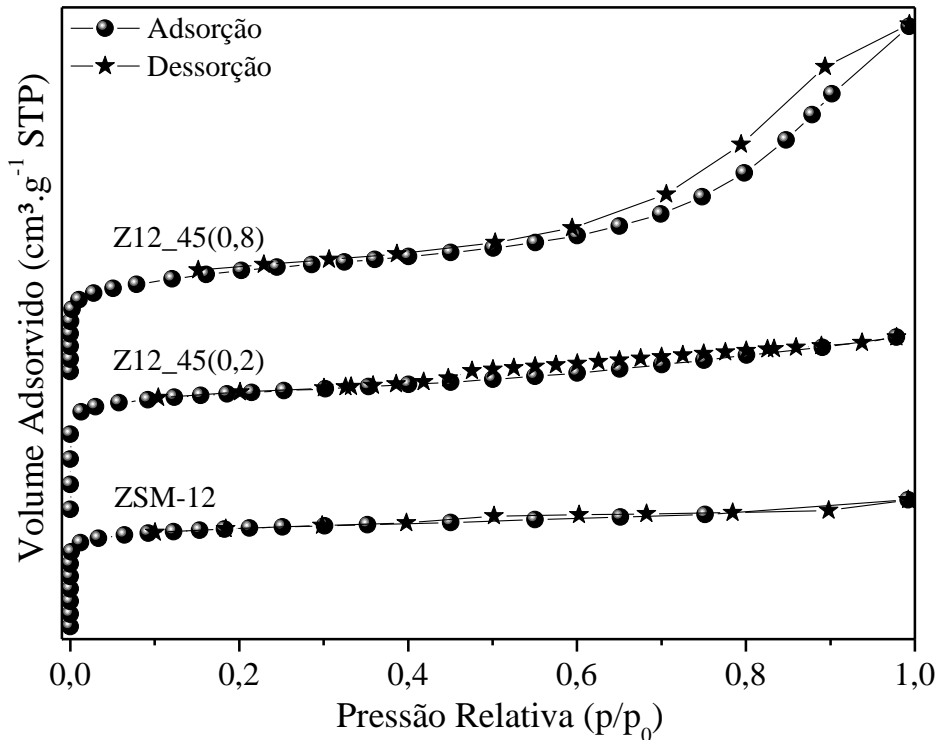
Figura 5.26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita ZSM-12 precursora e das zeólitas ZSM-12 resultantes do tratamento com NaOH 0,2 mol.L⁻¹ em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo Pessoal.

Para se verificar mais claramente o efeito da concentração da solução de NaOH na extração de Si da estrutura da ZSM-12 (Si/Al=40) e, portanto, na criação de mesoporos, as isotermas das zeólitas Z12_45(0,2), Z12_45(0,8) e ZSM-12 precursora, foram colocadas na Figura 5.27. Pode-se observar, dessa figura, isotermas do Tipo I para a ZSM-12 e do Tipo I combinadas ao Tipo IV para as zeólitas Z12_45(0,2) e Z12_45(0,8), como já observado anteriormente. Como era esperado, houve um aumento na adsorção de N₂ e um deslocamento da inclinação da isoterma para pressões relativas $p/p_0 > 0,4$ para a amostra tratada com solução básica com maior concentração (NaOH 0,8 mol.L⁻¹). O deslocamento da inclinação das isotermas é um forte indicativo de que houve a formação de mesoporos com maiores aberturas, obviamente devido ao efeito das maiores concentrações de íons OH⁻ em solução que possibilitam a intensificação da ocorrência de hidrólise das ligações de Si com os demais átomos da estrutura zeolítica. Como já discutido, a temperatura também ocasiona tal efeito.

Figura 5.27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da ZSM-12 precursora e das zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ a 45 °C.



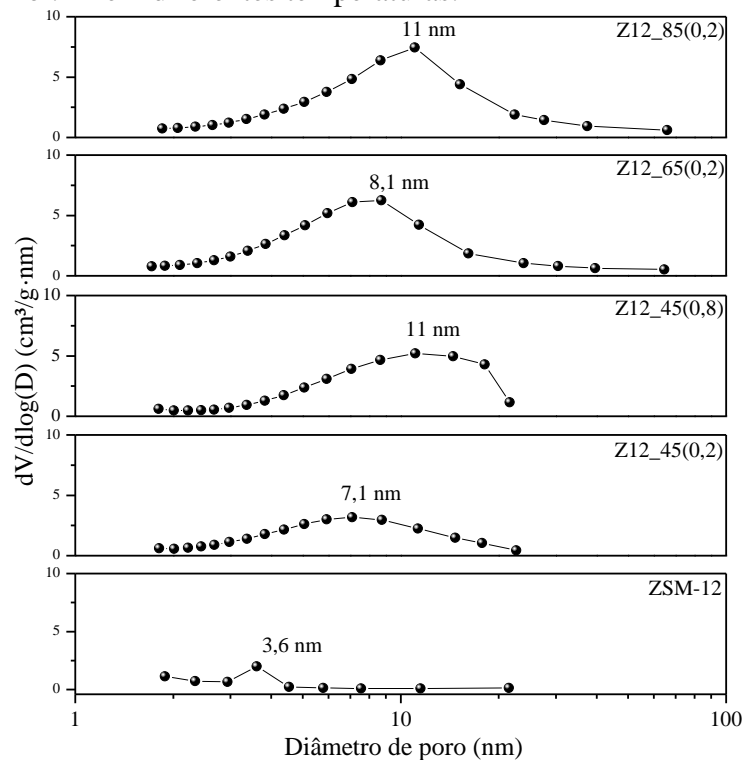
Fonte: Acervo Pessoal.

As curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pelo modelo desenvolvido por Barrett-Joyner-Halenda (BJH), usando os dados da dessorção, estão apresentadas na Figura 5.28.

A ZSM-12 precursora possui uma estreita faixa de distribuição de diâmetro de poro centrada em 3,6 nm, conferida à presença dos espaçamentos entre os nanocristais que formam os aglomerados da zeólita. Por outro lado, as curvas de distribuição das zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH exibem uma ampla faixa de tamanhos de poros, de 2,9 a 23 nm, o que comprova a formação de mesoporosidade adicional. Além disso, ressalta-se que houve a formação de mesoporos maiores para as amostras submetidas aos tratamentos mais agressivos de temperatura e de concentração da base, como foi mencionado anteriormente pela observação do deslocamento da inclinação das isotermas.

Pelos dados de DRX (Figura 5.24), observou-se que os picos de difração típicos da estrutura do tipo MTW foram preservados para todas as zeólitas modificadas - exceção da amostra Z12_85(0,8), tendo apenas um ligeiro decréscimo da intensidade de cada pico. Esses dados, associados aos resultados de fisissorção de N₂ confirmam que a remoção de quantidade adequada de Si da rede da zeólita não provoca graves danos à sua estrutura, mas conduz a geração eficiente de mesoporos, como pode ser visto na Tabela 5.6.

Figura 5.28 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as zeólitas ZSM-12 modificadas obtidas após tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo Pessoal.

Na Tabela 5.6 estão resumidos os dados de volume total de poros (V_{total}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e área superficial externa ($S_{Externa}$). Observa-se que a amostra de ZSM-12 precursora apresenta volume de microporos de 0,107 cm³.g⁻¹, típico desse tipo de estrutura, e que a dessilicalização provoca mudanças significativas na estrutura porosa da zeólita, o que resulta em um expressivo aumento da área superficial externa, acompanhado por um considerável aumento do volume de mesoporos e, conseqüentemente, de um decréscimo do volume de microporos.

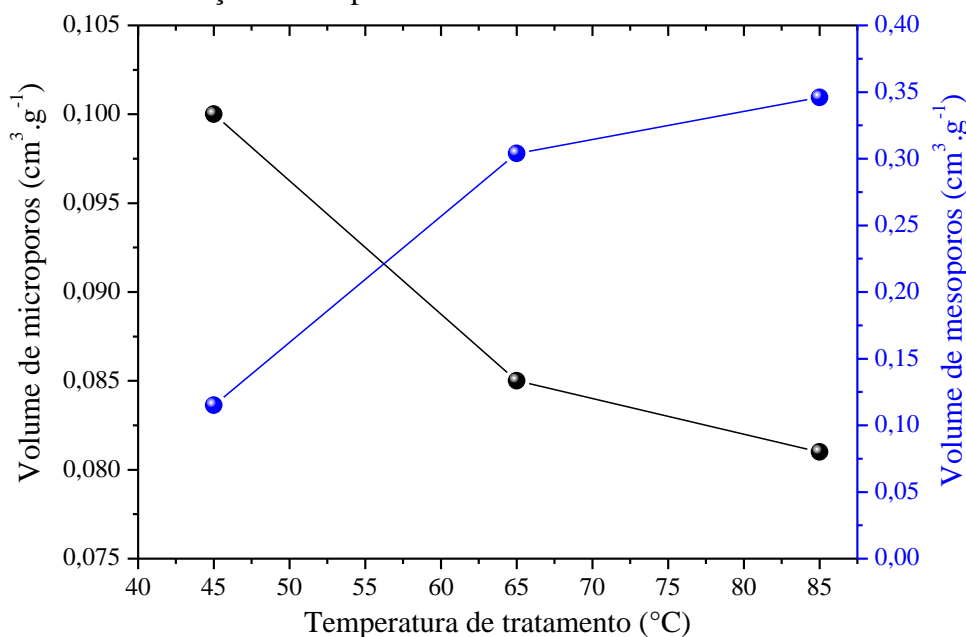
Em comparação à zeólita ZSM-12 precursora e como pode ser visualizado na Figura 5.29, os valores de V_{meso} aumentaram 24, 124, 145 e 134%, ao passo que os V_{micro} diminuíram 7, 21, 24 e 15% para as amostras Z12_45(0,2), Z12_65(0,2), Z12_85(0,2) e Z12_45(0,8), respectivamente. Conforme se verifica na Figura 5.29, uma baixa geração de mesoporosidade leva a uma menor diminuição no V_{micro} , enquanto que uma ampla formação de mesoporos a uma elevada redução do valor de V_{micro} . Como se observa na Tabela 5.6, o valor de V_{Total} nas zeólitas ZSM-12 contendo mesoporos aumentou significativamente com o aumento da temperatura de tratamento ou da concentração de NaOH, sendo que, em média, 75% do volume total de poros são provenientes da presença de mesoporos.

Tabela 5.6 – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas.

Amostras	^a S _{Externa} (m ² .g ⁻¹)	^b V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	^c V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	^d V _{Total} em p/p ₀ =0,98 (cm ³ .g ⁻¹)	^c V _{meso} / ^d V _{Total}
ZSM-12	71	0,107	0,067	0,174	0,385
Z12_45(0,2)	102	0,100	0,115	0,215	0,535
Z12_65(0,2)	176	0,085	0,304	0,389	0,781
Z12_85(0,2)	172	0,081	0,346	0,426	0,812
Z12_45(0,8)	199	0,091	0,317	0,408	0,777
Z12_65(0,8)	210	0,074	0,441	0,515	0,856

^aS_{Externa} – área superficial externa; ^bV_{micro} – volume de microporos; ^cV_{meso} – volume de mesoporos; ^dV_{Total} – volume total.

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5.29 – V_{micro} e V_{meso} para as zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH 0,2 mol.L⁻¹ em função da temperatura.

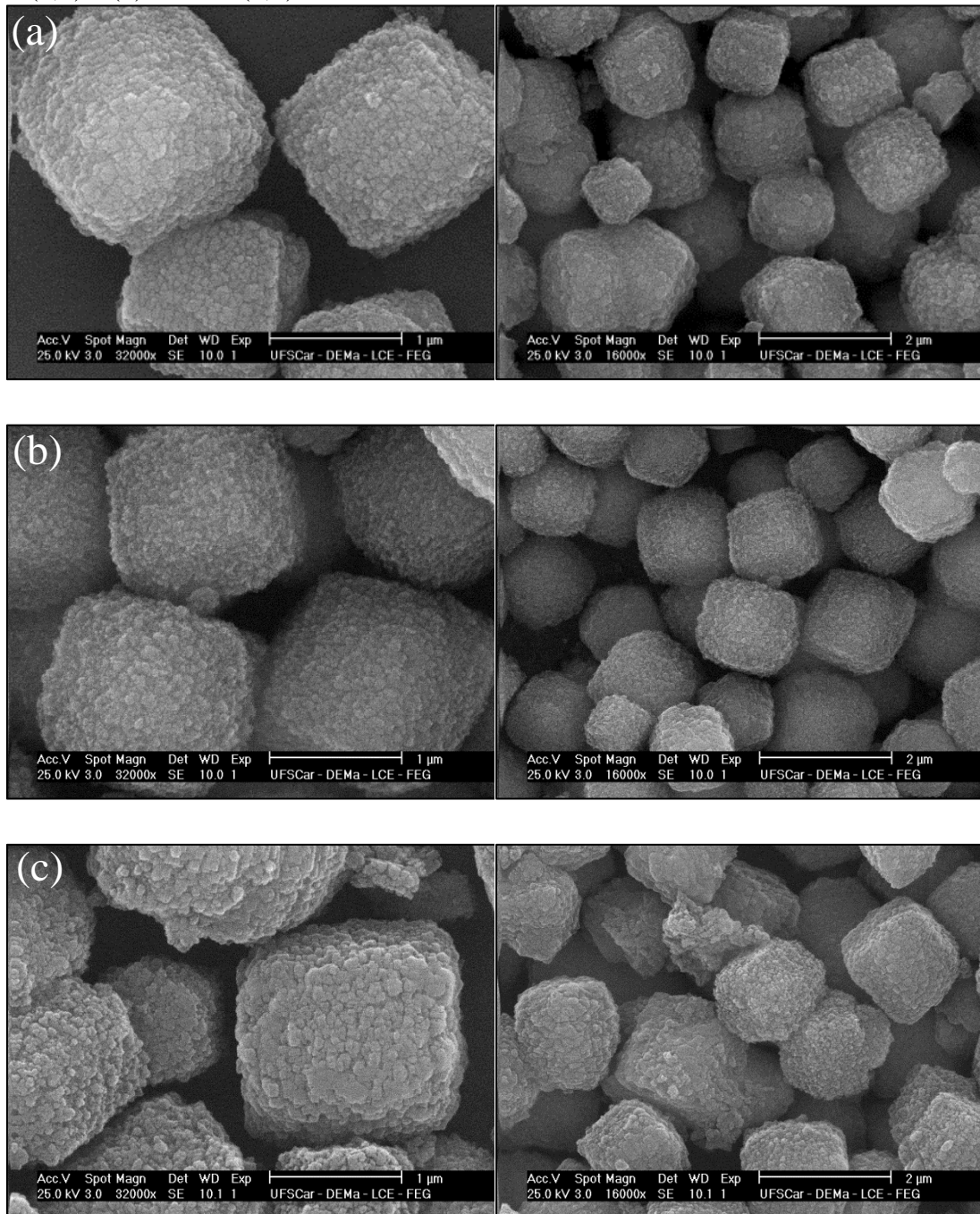
Fonte: Acervo Pessoal.

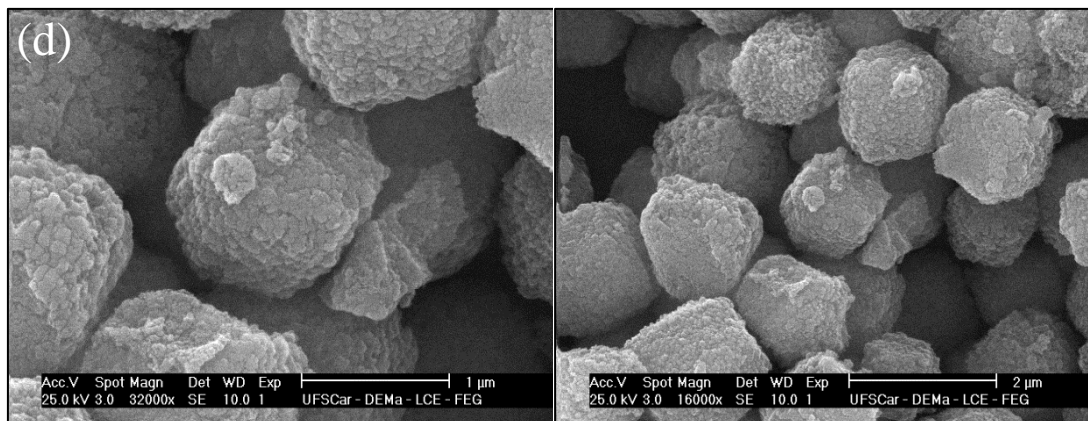
5.1.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.30 apresenta as imagens de MEV, ampliadas 16.000 e 32.000 vezes, das zeólitas ZSM-12 precursora e obtidas após tratamento com NaOH 0,2 mol.L⁻¹ a 45, 65 e 85 °C. Observa-se, de um modo geral, que todas essas zeólitas apresentam morfologia muito similar, com pequenos cristais aglomerados formando partículas com formato cúbico e com tamanho médio entre 1 e 2 µm. Entretanto, para as amostras Z12_65(0,2) e Z12_85(0,2)

verificam-se aglomerados fraturados ou com rachaduras e fissuras na superfície. Esses resultados corroboram os de DRX (Figura 5.24), nos quais tais materiais apresentaram menor cristalinidade.

Figura 5.30 – Imagens de MEV das amostras: (a) ZSM-12 precursora, (b) Z12_45(0,2), (c) Z12_65(0,2) e (d) Z12_85(0,2).

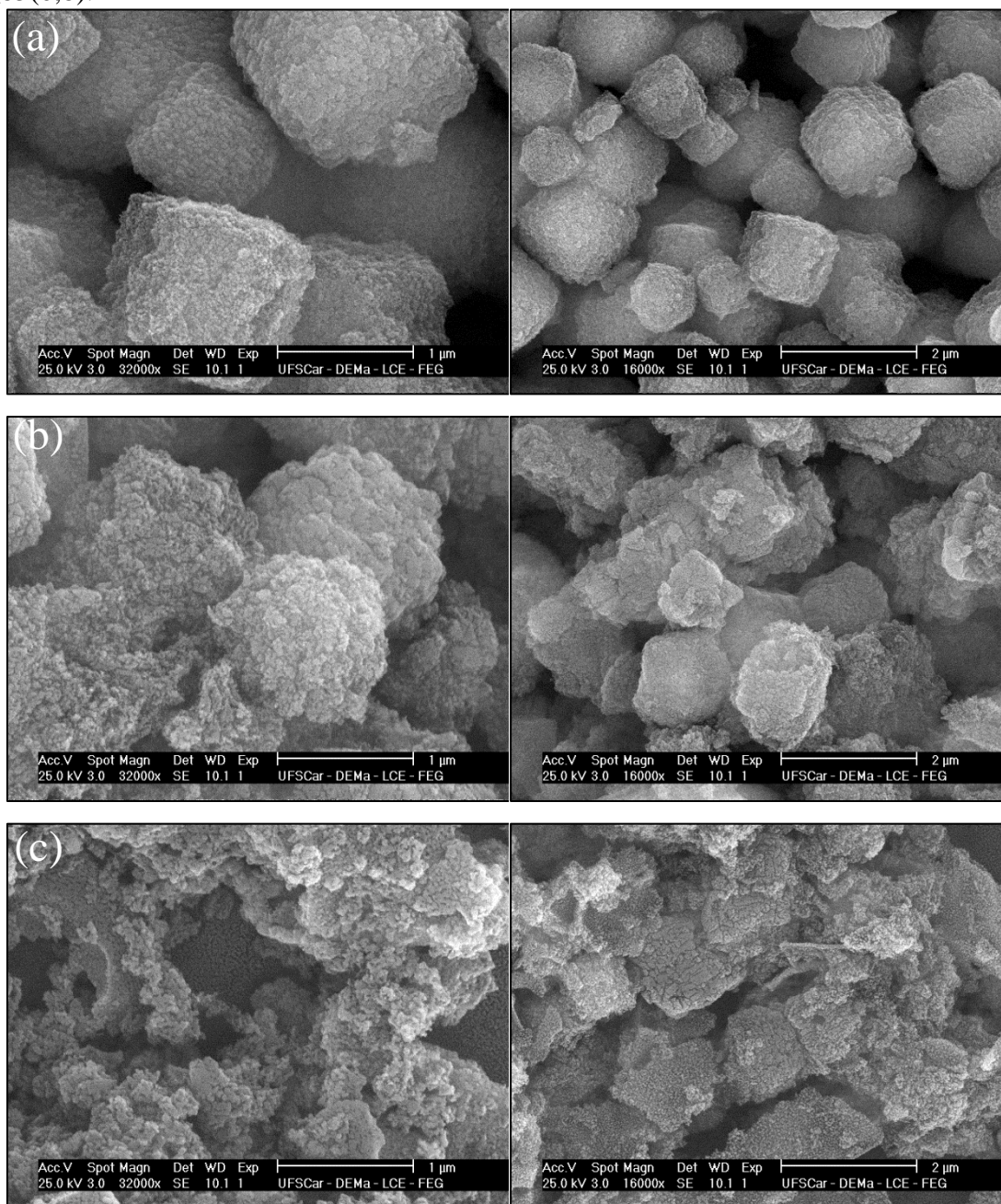




Fonte: Acervo Pessoal.

As micrografias de MEV (ampliadas 16.000 e 32.000 vezes) das zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ a 45, 65 e 85 °C são mostradas na Figura 5.31. Verifica-se claramente dessa figura a influência, neste caso, do efeito conjunto da maior concentração da solução alcalina e da temperatura de tratamento no processo de dessilicalização. Ao se comparar as imagens das Figuras 5.30 e 5.31, nota-se que, à medida que se aumenta a concentração de NaOH e a temperatura de tratamento, ocorre um progressivo desgaste dos cristais e, conseqüentemente, dos aglomerados, sendo mais evidente para as amostras tratadas com solução de NaOH $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 5.31). No caso da amostra Z12_85(0,8), em especial, os aglomerados cúbicos de cristais típicos da ZSM-12 precursora desapareceram completamente, o que ratifica os resultados de DRX (Figura 5.24).

Figura 5.31 – Imagens de MEV das amostras: (a) Z12_45(0,8), (b) Z12_65(0,8) e (c) Z12_85(0,8).



Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na Tabela 5.7 estão apresentados os resultados de relação Si/Al obtida por EDX das zeólitas ZSM-12 após tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ a 45, 65 e 85 °C. Observa-se nessa tabela, como era esperado, que as razões Si/Al diminuíram progressivamente com o aumento da temperatura de tratamento e da concentração de NaOH,

o que confirma que o tratamento, nas condições empregadas, é um método eficiente para a remoção preferencial de silício da estrutura da zeólita ZSM-12.

Tabela 5.7 – Relação Si/Al das zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas por tratamento com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ a 45, 65 e 85 °C.

Amostras	Si/Al **
ZSM-12 *	39,7
Z12_45(0,2)	30,4
Z12_65(0,2)	28,6
Z12_85(0,2)	26,8
Z12_45(0,8)	25,5
Z12_65(0,8)	24,2
Z12_85(0,8)	10,1

*sem tratamento; **relação determinada por EDX

Fonte: Acervo pessoal.

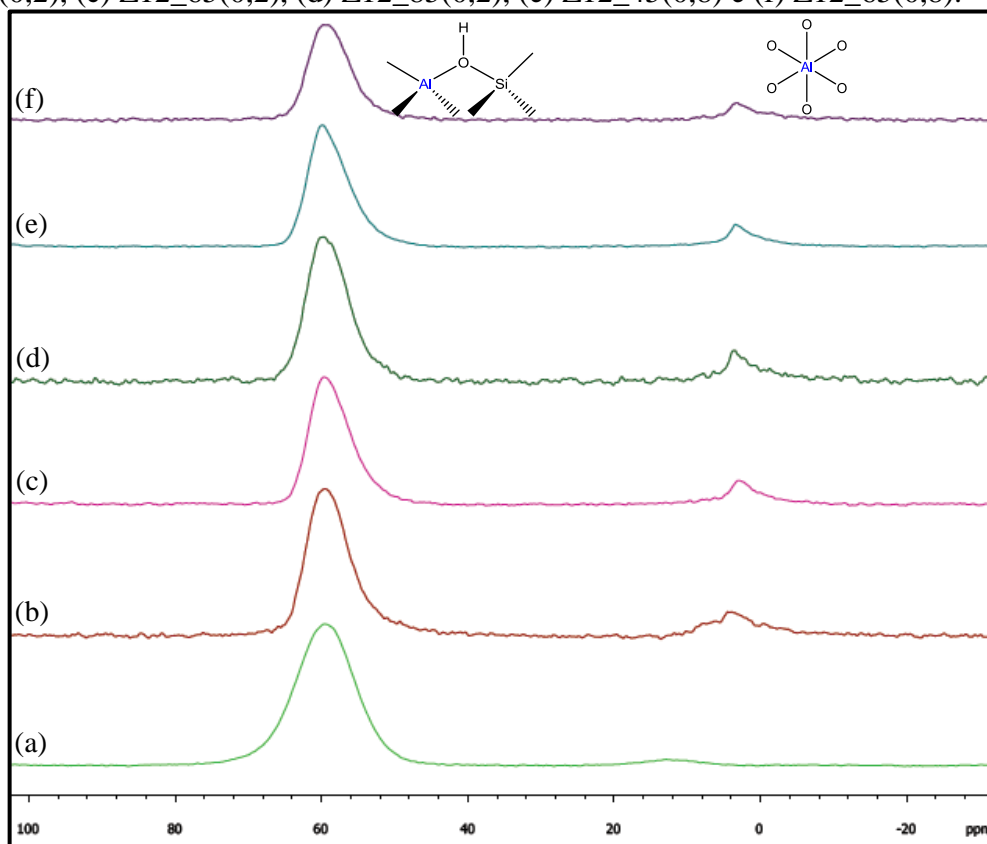
5.1.2.5. Ressonância Magnética Nuclear do ²⁷Al

Os espectros de RMN-MAS ²⁷Al das zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas por tratamento com NaOH são mostrados na Figura 5.32.

O espectro da zeólita ZSM-12 precursora (Figura 5.32a), como apresentado e discutido no item 5.1.1.5, apresenta somente átomos de Al em coordenação tetraédrica ($\delta \sim 60$ ppm), por conseguinte incorporados na estrutura cristalina da zeólita, os quais possibilitam o desenvolvimento de sítios ácidos de Brønsted, principais responsáveis pelas transformações moleculares em algumas reações industrialmente importantes – no FCC, por exemplo.

Os espectros para as zeólitas ZSM-12 resultantes do tratamento alcalino mostram perfis muito semelhantes entre si com um pico de ressonância principal centrado em torno de 60 ppm e outro pico em torno de 4 ppm, correspondente ao alumínio (Al^{VI}) com coordenação octaédrica. Esses resultados associados aos dados de EDX, nos quais se verifica a diminuição da razão Si/Al, confirmam que o tratamento alcalino extrai preferencialmente os átomos de Si da estrutura zeolítica, uma vez que o sinal $\delta \sim 4$ ppm, referente às espécies de Al extra-rede, representa para todas as amostras apenas uma pequena percentagem em relação ao sinal $\delta \sim 60$ ppm, referente ao Al na rede.

Figura 5.32 – Espectros de RMN-MAS ^{27}Al das amostras: (a) ZSM-12 precursora, (b) Z12_45(0,2), (c) Z12_65(0,2), (d) Z12_85(0,2), (e) Z12_45(0,8) e (f) Z12_65(0,8).



Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.6. Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP - NH_3)

O número de sítios ácidos para as zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas por tratamento alcalino foram determinados por dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3). Para o cálculo da quantidade de sítios fracos, médios e fortes foi realizada a decomposição das curvas de dessorção de NH_3 da Figura 5.33. Para esse fim, foi utilizada a função Gaussiana múltipla assumindo a posição de máximo do pico como a estimativa inicial (FIGUEIREDO et al., 2007).

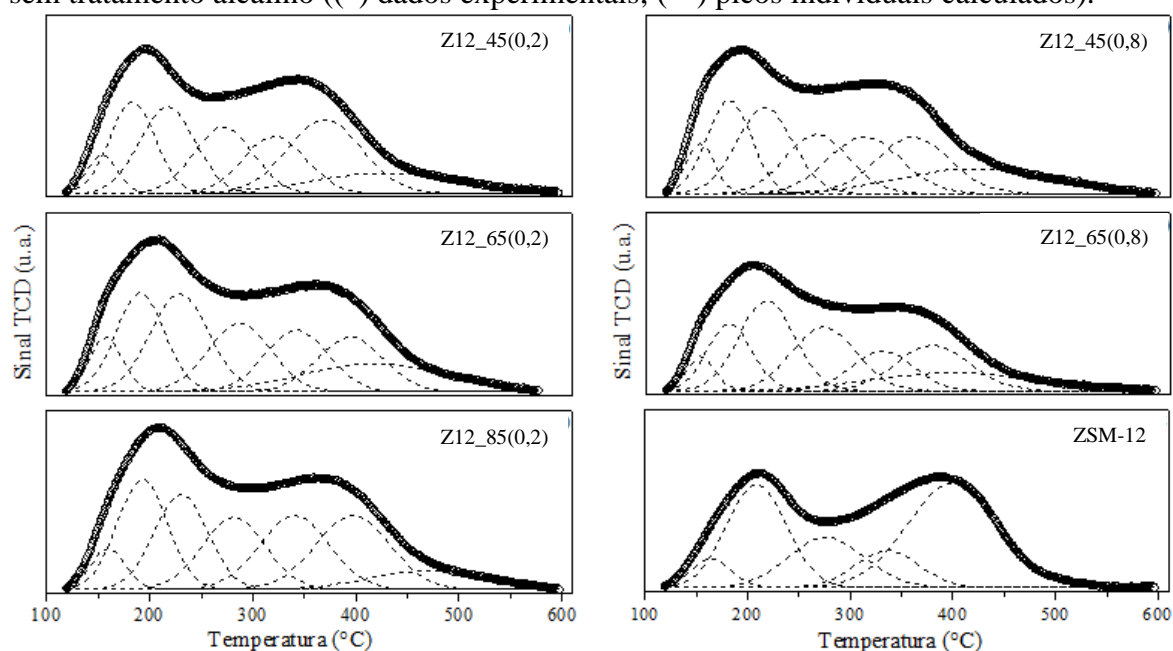
A acidez foi obtida em micro-mol de NH_3 por grama de catalisador e definiram-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 120 a 250 °C, 250 a 350 °C e 350 a 600 °C, respectivamente (VISHWANATHAN et al., 2004) (Tabela 5.8).

Como se observa da Figura 5.33, os perfis de dessorção de NH_3 são semelhantes para todas as amostras, entretanto, pelos dados da Tabela 5.8 se verifica o aumento progressivo da densidade total de sítios ácidos para as zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento com NaOH, o que pode ser atribuído, principalmente, à diminuição da razão Si/Al

como consequência da extração de Si. Outros fatores, como a melhoria da difusividade pela presença de mesoporos ou a presença de sítios de Lewis, podem também contribuir nesse aumento.

Da Figura, 5.33, nota-se, também que à medida que aumenta a agressividade do tratamento básico, ocorre uma diminuição da proporção de sítios ácidos fortes, sendo esse efeito mais notório no DTP-NH₃ da amostra Z12_65(0,8).

Figura 5.33 – Curvas de DTP decompostas ($R^2 \geq 0,99$) para as amostras de ZSM-12 com e sem tratamento alcalino ((●) dados experimentais; (- -) picos individuais calculados).



Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5.8 – Resultados da caracterização da acidez por DTP de NH₃.

Amostras	Si/Al*	Sítios Fracos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sítios Médios ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Sítios Fortes ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
ZSM-12	39,69	143,6	121,5	187,6	452,7
Z12_45(0,2)	30,35	200,1	148,1	166,9	515,1
Z12_65(0,2)	28,58	246,4	162,9	152,3	561,6
Z12_85(0,2)	26,83	250,1	202,3	158,0	610,4
Z12_45(0,8)	25,45	206,7	158,0	157,8	522,5
Z12_65(0,8)	24,21	174,7	129,3	122,1	426,1

*relação determinada por EDX

Fonte: Acervo pessoal.

5.2. Atividade Catalítica

Como discutido anteriormente, o craqueamento catalítico é uma importante reação utilizada em escala industrial pelas refinarias de petróleo em todo o mundo. Baseia-se na transformação de moléculas de hidrocarboneto de grande peso molecular em moléculas menores com alto valor agregado, tais como: GLP, gasolina, diesel, olefinas leves (eteno e propeno), entre outros.

Nos itens 5.2.1 e 5.2.2 serão apresentados e discutidos os resultados da avaliação catalítica, no craqueamento de cicloexano realizado sobre os materiais micro-mesoporosos obtidos pela síntese direta da zeólita ZSM-12 na presença do surfactante anfifílico organossilano e por modificação pós-síntese, de uma zeólita ZSM-12 (Si/Al=40) por tratamento com NaOH 0,2 e 0,8 mol.L⁻¹ a 45, 65 e 85 °C.

Todas as avaliações catalíticas foram realizadas sob condições operacionais fixas, tempo espacial igual a 0,54 h e temperatura de reação de 400 °C e os resultados são apresentados em termos da conversão, rendimento e seletividade.

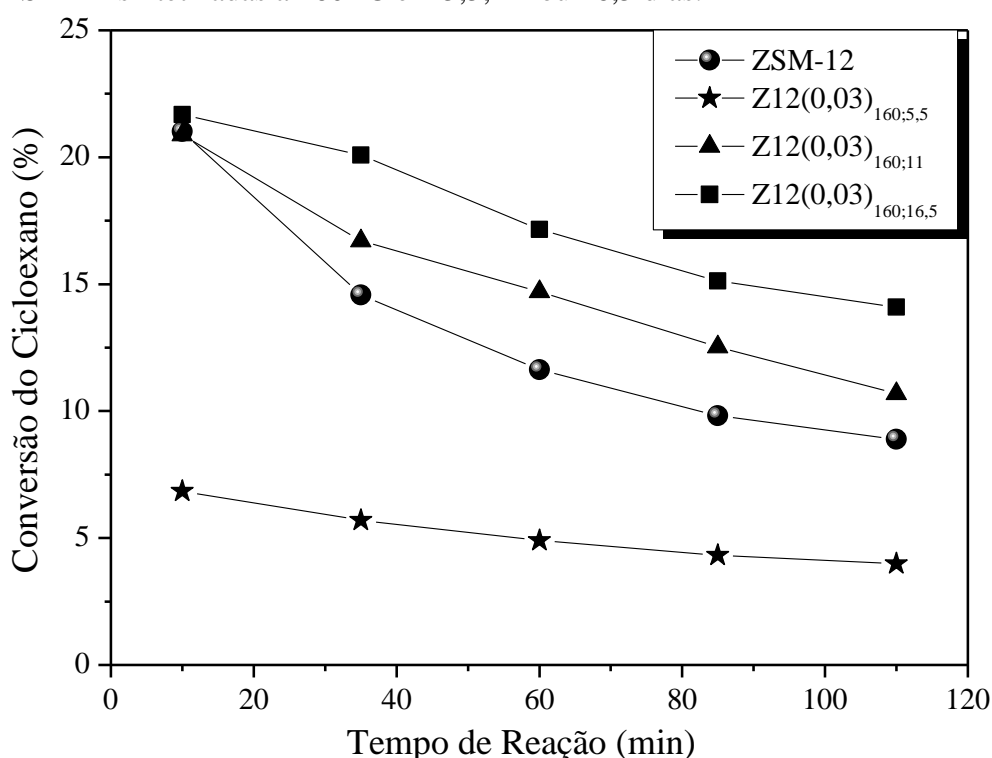
5.2.1. Zeólita ZSM-12 Sintetizada na Ausência e na Presença de Surfactante Anfifílico Organossilano (TPOAC)

A variação da conversão de cicloexano em função do tempo de reação para as amostras ZSM-12 convencional e para as amostras da série Z12(0,03) sintetizadas com diferentes tempos de cristalização está apresentada na Figura 5.34. Pela análise dessa figura, verifica-se que no tempo de reação de 10 min não há diferenças significativas na atividade catalítica, com aproximadamente 21% de conversão, para todos os materiais, exceto para a amostra Z12(0,03)_{160;5,5} que apresentou uma atividade nesse tempo cerca de 68% menor em comparação com os demais materiais. Isso pode ser atribuído à menor cristalinidade (Figura 5.2 e 5.3) e menor volume de microporos (Tabela 5.2) para esta amostra.

Por outro lado, as amostras sintetizadas na presença de organossilano apresentaram melhor estabilidade ao longo da reação. A desativação mais lenta para a série de amostras Z12(0,03), quando comparada com a ZSM-12 convencional, pode ser atribuída à maior facilidade de difusão do reagente e dos produtos através dos mesoporos. É bem conhecido que a desativação de catalisadores zeolíticos ocorre, principalmente, devido à formação de coque, que é produzido por meio de reações secundárias, na superfície do material, podendo bloquear as aberturas de poros e desativar os sítios ativos. Desta forma, a presença de mesoporosidade na estrutura destes materiais permitiria maior difusão molecular. Assim, o bloqueio dos microporos ocorreria mais lentamente devido ao maior número de

pontos de entrada ao sistema microporoso na superfície das paredes dos mesoporos, assim seria necessário maior quantidade de coque para restringir a acessibilidade ou ainda, poderia possibilitar menor retenção dos compostos que originam o coque. Estes resultados indicam que a presença de mesoporosidade em partículas de zeólita, apesar de impor uma diminuição na acidez total (Tabela 5.5), possibilita conversões semelhantes às da zeólita convencional e pode suprimir a desativação em reações de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, o que é atribuído à boa transferência de massa com menor formação de coque.

Figura 5.34 – Conversão de cicloexano em função do tempo de reação a 400 °C para as zeólitas ZSM-12 sintetizadas a 160 °C em 5,5, 11 ou 16,5 dias.

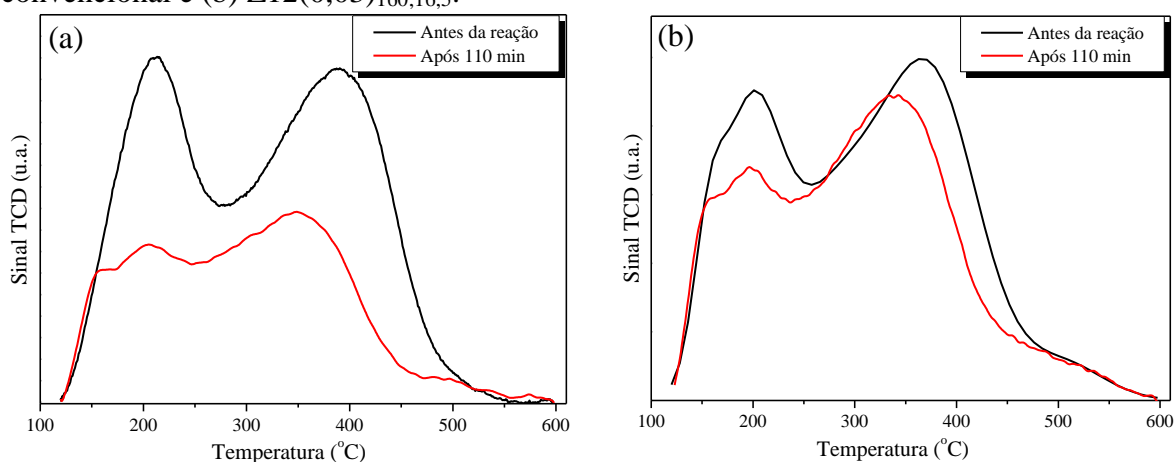


Fonte: Acervo Pessoal.

Pelos perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores ZSM-12 e Z12(0,03)_{160;16,5} realizados após 110 minutos de reação (Figura 5.35), observa-se claramente um decréscimo na acidez total para ambos, quando comparados com seus perfis de DTP-NH₃ obtidos antes da reação. Considerando que não houve danos estruturais, como pode ser visto pelos difratogramas de raios X da Figura 5.36, conclui-se que mesmo para a zeólita mesoporosa ocorre a formação de coque e consequente desativação de sítios ácidos. Entretanto, fica evidente pela análise da Tabela 5.9 que houve um efeito mais pronunciado para a zeólita ZSM-12 convencional, com uma redução da acidez total de aproximadamente 45%, ao passo que para a zeólita Z12(0,03)_{160;16,5} mesoporosa esta queda é de apenas 16%. Esses resultados

confirmam que, embora tenha ocorrido a deposição de coque na superfície de todos os catalisadores, a presença de mesoporos conduz a uma menor diminuição na atividade catalítica, como observada na Figura 5.34, pois promovem maior acessibilidade aos sítios ácidos no interior dos microporos. Esta análise motiva a realização futura de reações de craqueamento de moléculas com diâmetro cinético maior que a abertura de poro da ZSM-12 convencional.

Figura 5.35 – Curvas de DTP-NH₃ das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12(0,03)_{160;16,5}.



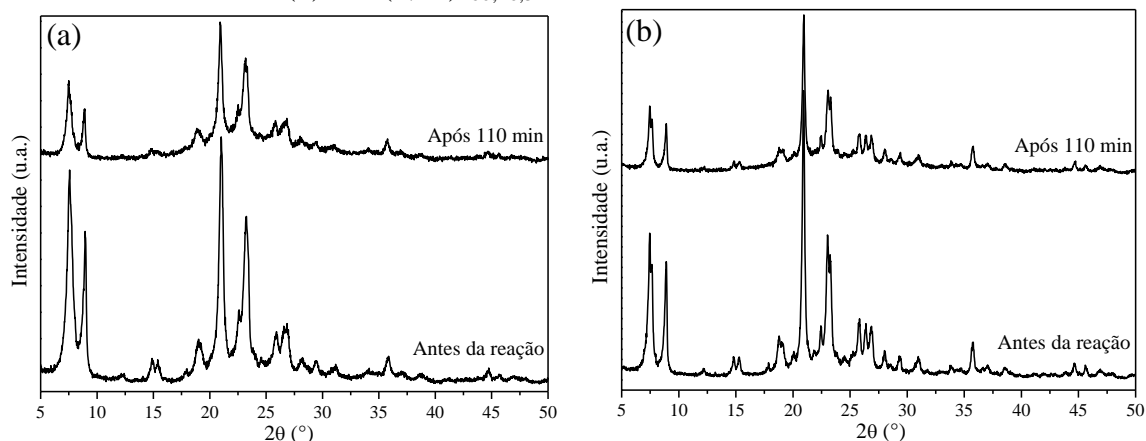
Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5.9 – Acidez total obtida por DTP-NH₃ das zeólitas ZSM-12 convencional e Z12(0,03)_{160;16,5} antes e após 110 min de reação.

Catalisador	Acidez Total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	
	Antes da reação	Após reação
ZSM-12	452,7	249,7
Z12(0,03) _{160;16,5}	372,4	311,7

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5.36 – Difratomogramas de raios X das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12(0,03)_{160;16,5}.



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir das análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS) foi possível identificar 23 produtos reacionais do craqueamento de cicloexano utilizando as zeólitas ZSM-12 com ou sem mesoporosidade. Na Tabela 5.10 estão apresentados os produtos identificados, omitindo os isômeros cis e trans, aos 10 min de reação. Para facilitar a discussão, estes produtos foram agrupados, de acordo com o número de carbonos que os constituem e a presença de ligações simples e duplas, em C2, C2=, C3, C3=, C4, C4=, C5, C5=, C6, C6= e C7.

Tabela 5.10 – Produtos gerados no craqueamento catalítico do cicloexano aos 10 min de reação sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e Z12(0,03) sintetizada com 16,5 dias de cristalização.

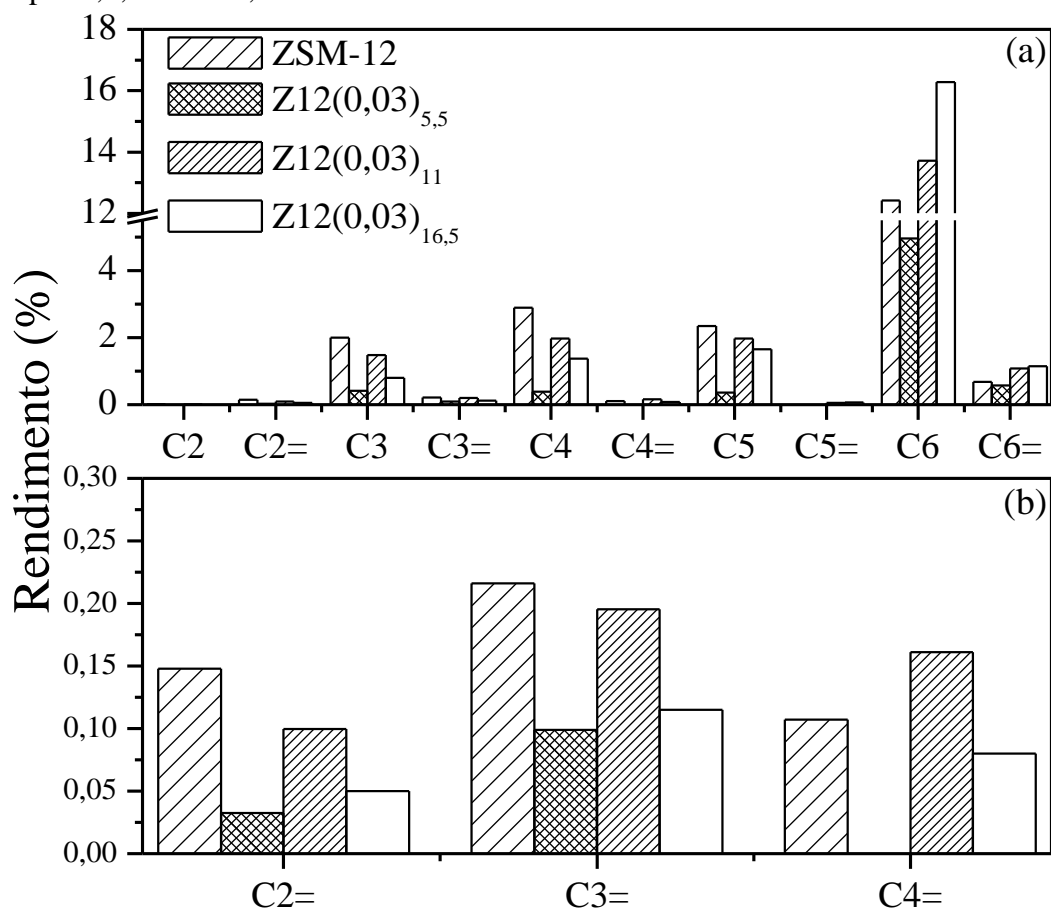
Compostos	ZSM-12	Z12(0,03)
Etano	X	-
Eteno	X	X
Propano	X	X
Propeno	X	X
Isobutano	X	X
Butano	X	X
Buteno	X	X
Ciclopentano	X	X
Metil-Butano	X	X
Pentano	X	X
Metil-Buteno	-	X
Dimetil-Ciclopropano	X	-
Metil-Ciclopentano	X	X
Metil-Pentano	X	X
Hexano	X	X
Metil-Ciclopenteno	X	X

Fonte: Acervo pessoal.

Os rendimentos aos produtos formados na reação de craqueamento do cicloexano utilizando-se as zeólitas ZSM-12 convencional ou Z12(0,03) como catalisadores estão apresentados na Figura 5.37a e, especificamente, os rendimentos a olefinas leves estão mostrados na Figura 5.37b. Verifica-se, desta forma, para todas as zeólitas testadas, produtos provenientes tanto de reações de isomerização, quanto de craqueamento. Entretanto, observa-se pela Figura 5.37a a predominância de rendimentos a produtos C6, provenientes, principalmente, de reações de isomerização do ciclo de seis para cinco átomos de carbono pela contração do cicloexano ao isômero metil-ciclopentano e, em menor quantidade, pela

abertura do ciclo formando hexano e metil-pentano. A produção de olefinas, de um modo geral, apresenta rendimentos baixos para todos os materiais, principalmente a olefinas leves (C2=, C3= e C4=), como pode ser visto na Figura 5.37b, com a soma dos seus rendimentos igual a 0,471, 0,131, 0,456 e 0,245% para as zeólitas ZSM-12 convencional, Z12(0,03)_{160;5,5}, Z12(0,03)_{160;11}, Z12(0,03)_{160;16,5}, respectivamente. Em geral, zeólitas com pequeno diâmetro de microporos favorecem mecanismos uni-moleculares, os quais aumentam a produção de olefinas leves (MIYAJI et al., 2013). Desta forma, a queda observada dos rendimentos a olefinas leves para as zeólitas da série Z12(0,03), na primeira corrida cromatográfica, pode ser explicada diretamente pela diminuição do volume de microporos, com valores de 0,107, 0,052, 0,098, 0,090 cm³.g⁻¹ para as zeólitas ZSM-12 convencional, Z12(0,03)_{160;5,5}, Z12(0,03)_{160;11}, Z12(0,03)_{160;16,5}, respectivamente. Da mesma forma, nota-se um progressivo aumento nos rendimentos a produtos C6 e C6= com a presença de mesoporosidade na estrutura da zeólita. Este tipo de comportamento pode ser atribuído à menor limitação difusional na ZSM-12 mesoporosa que favorece a difusão/formação dos produtos mais volumosos para o exterior da estrutura zeolítica sem quebras adicionais.

Figura 5.37 – Rendimentos aos 10 min: (a) a produtos da reação de craqueamento de cicloexano e (b) a olefinas leves para as zeólitas ZSM-12 convencional e sintetizadas a 160 °C por 5,5, 11 ou 16,5 dias.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 5.11 apresenta a variação da seletividade aos produtos aos 10 e 110 min de reação para cada uma das amostras. Pela análise dos resultados, verificam-se seletividades semelhantes, com predominância de hidrocarbonetos saturados com seis, cinco, quatro e três átomos de carbono, e ausência de variações drásticas na formação dos produtos ao longo do tempo, exceto pelo aparecimento de produto C7, mais especificamente, o metil-cicloexano, para todas as zeólitas testadas na reação de craqueamento de cicloexano a 400 °C.

Tabela 5.11 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e da série Z12(0,03) sintetizadas a 160 °C em diferentes tempos.

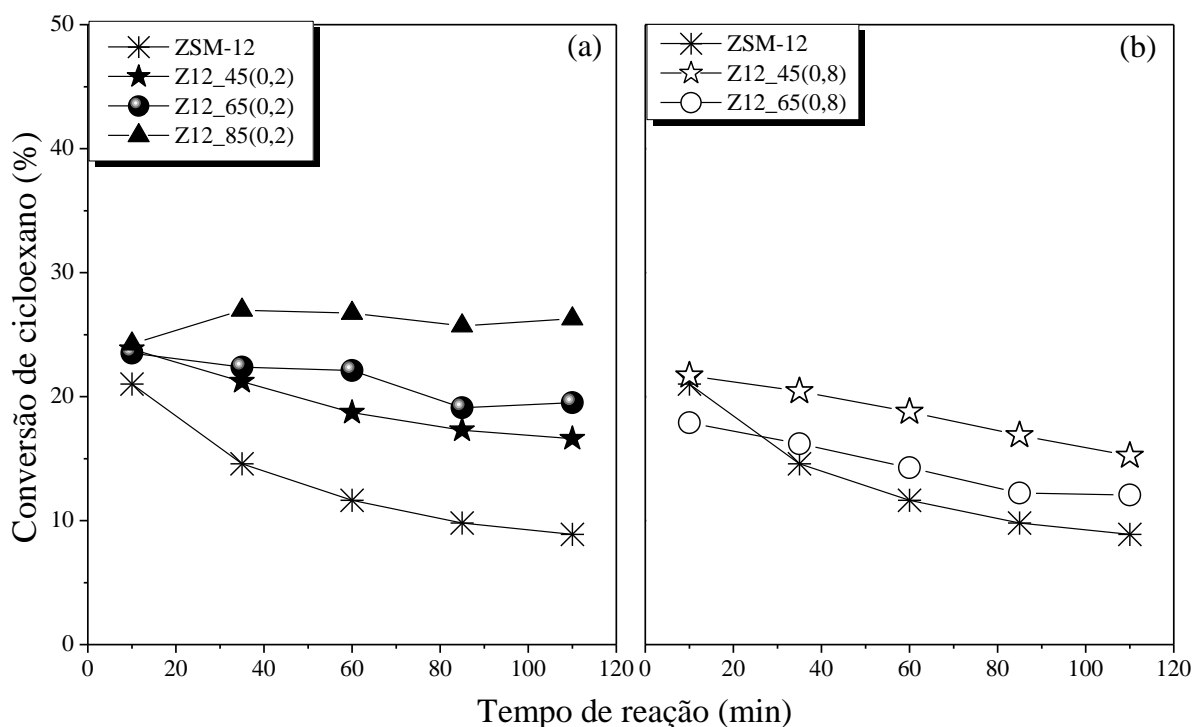
Catalisador $t_{\text{reação}}$ (min)	ZSM-12		Z12(0,03) _{160;5,5}		Z12(0,03) _{160;11}		Z12(0,03) _{160;16,5}	
	10	110	10	110	10	110	10	110
C2	0,03	-	-	-	0,02	-	-	-
C2=	0,71	0,46	0,48	0,37	0,48	0,38	0,23	0,16
C3	9,57	6,13	6,04	5,00	7,15	5,56	3,72	2,66
C3=	1,04	1,14	1,45	1,56	0,94	1,12	0,53	0,58
C4	13,88	6,34	5,72	3,56	9,50	5,34	6,38	3,48
C4=	0,51	0,31	-	-	0,78	0,58	0,37	0,25
C5	11,28	5,83	5,22	2,73	9,53	5,27	7,67	4,98
C5=	-	0,38	-	-	0,24	0,45	0,32	0,15
C6	59,72	68,05	72,73	71,28	66,13	66,91	75,46	70,99
C6=	3,26	6,98	8,36	11,56	5,23	8,30	5,32	7,97
C7	-	4,38	-	3,94	-	6,09	-	8,78
Conversão (%)	21,01	8,89	6,84	3,99	20,89	10,68	21,68	14,09

Fonte: Acervo pessoal.

5.2.2. Zeólita ZSM-12 Tratada com Hidróxido de Sódio (NaOH)

A atividade, seletividade e rendimento aos diferentes produtos do craqueamento do cicloexano foram obtidos para todas as zeólitas ZSM-12, cuja estrutura resistiu ao tratamento com NaOH. As curvas de conversão em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-12 precursora e modificadas estão apresentadas na Figura 5.38.

Figura 5.38 – Conversão do cicloexano em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,2 (a) e 0,8 mol.L⁻¹ (b) em diferentes temperaturas.

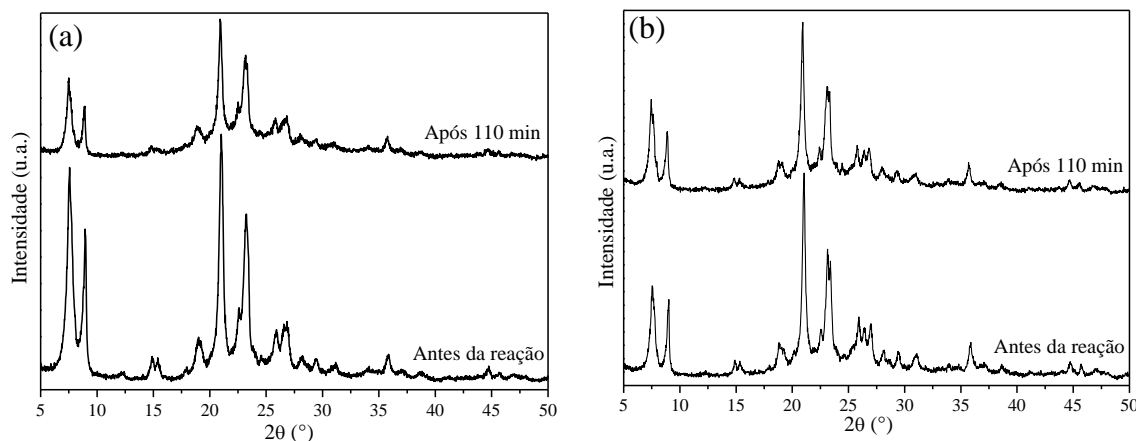


Fonte: Acervo Pessoal.

Verifica-se pela Figura 5.38 que as zeólitas ZSM-12 mesoporosas apresentaram melhor desempenho catalítico na reação de craqueamento de cicloexano quando comparadas com a ZSM-12 precursora. Isso pode ser atribuído à maior densidade de sítios ácidos resultantes da diminuição da relação Si/Al que ocorreu pela dessilicalização da zeólita. Esses sítios são essenciais para a reação de craqueamento de hidrocarbonetos. Outro fator a considerar é o efeito positivo da presença de mesoporos na difusão de cicloexano e seus produtos, o que diminui a formação de coque e melhora a estabilidade da zeólita.

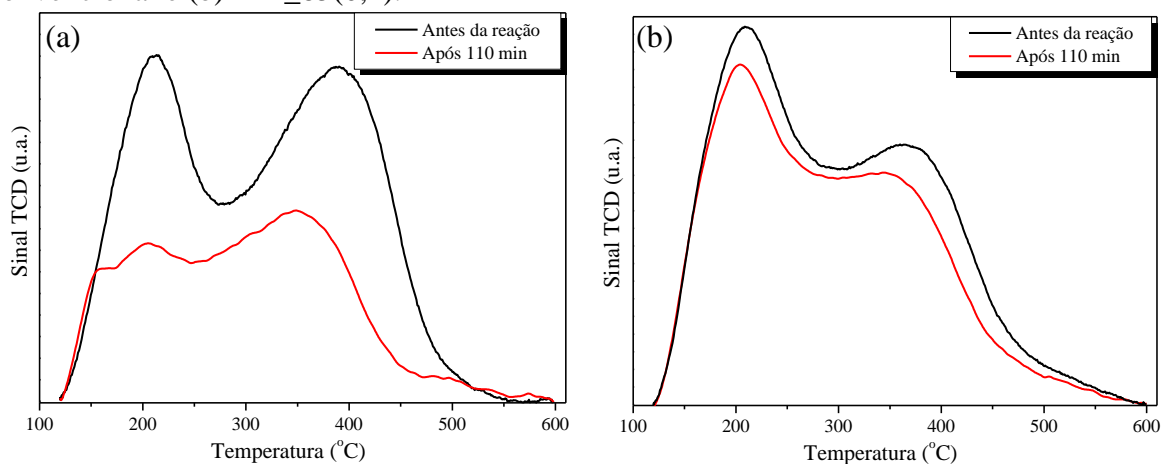
Da mesma maneira como foi analisado o comportamento catalítico das zeólitas ZSM-12 sintetizadas na presença de TPOAC, foram obtidos difratogramas de raios X e perfis de DTP-NH₃ para a amostra Z12_85(0,2) após 110 minutos de reação e comparados com os da zeólita ZSM-12 precursora. Pelos difratogramas da Figura 5.39, nota-se que, embora a intensidade da maioria dos picos de difração característicos tenha sofrido decréscimo, a estrutura MTW foi mantida após a reação tanto para a ZSM-12 precursora, quanto para a Z12_85(0,2), entretanto, com uma maior perda de cristalinidade para a zeólita ZSM-12 precursora, perda essa que é atribuída à maior quantidade de coque presente nessa amostra após 110 min de reação. De fato, pelas curvas de DTP-NH₃ (Figura 5.40) e pelos dados de acidez total (Tabela 5.12), observa-se uma queda expressiva na acidez total de, aproximadamente, 45% para a zeólita ZSM-12 precursora e de somente 13% para a zeólita mesoporosa. Esse comportamento distinto, como já comentado, é atribuído à geração de mesoporosidade no interior dos cristais, o que facilita a acessibilidade do reagente aos sítios ativos no interior da estrutura zeolítica e ao mesmo tempo promove uma melhor difusão aos produtos formados, impedindo a permanência nos poros e consequentes reações secundárias que possibilitariam a formação de coque, principal responsável pela desativação dos sítios ácidos das zeólitas neste tipo de reação.

Figura 5.39 – Difratomogramas de raios X das amostras como sintetizadas e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 precursora e (b) Z12_85(0,2).



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.40 – Curvas de DTP-NH₃ das amostras antes e após 110 min de reação: (a) ZSM-12 convencional e (b) Z12_85(0,2).



Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5.12 – Acidez total obtida por DTP-NH₃ das zeólitas ZSM-12 precursora e Z12_85(0,2) antes e após 110 min de reação.

Catalisador	Acidez Total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	
	Antes da reação	Após reação
ZSM-12	452,7	249,7
Z12_85(0,2)	610,5	532,2

Fonte: Acervo pessoal.

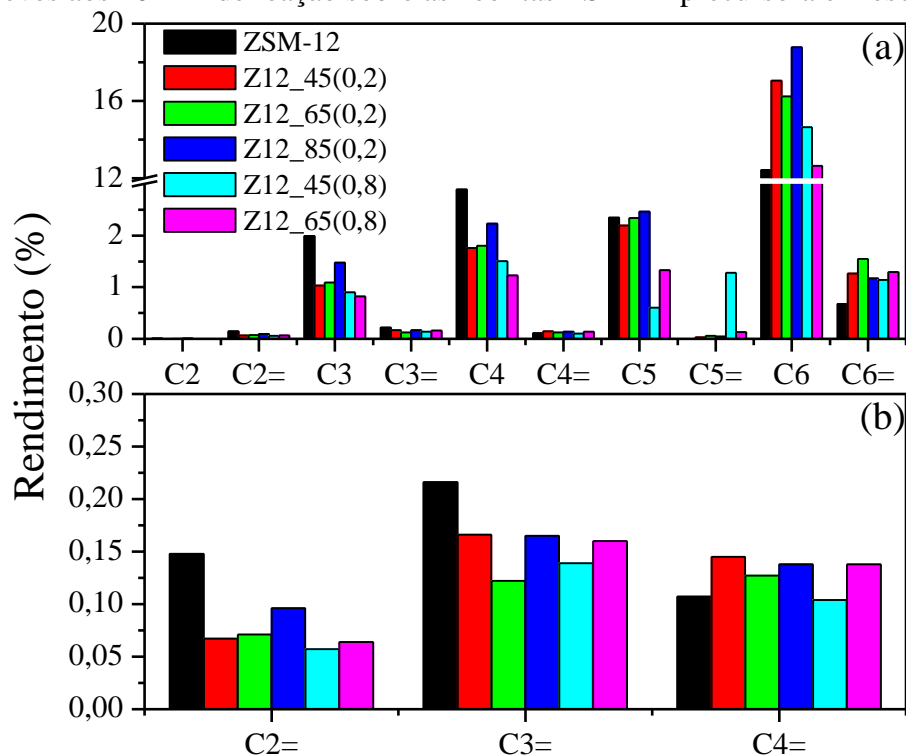
Na Figura 5.41 estão apresentados os rendimentos aos produtos da reação e, particularmente, a olefinas leves obtidos na primeira análise cromatográfica realizada aos

10 min de reação para as zeólitas ZSM-12 precursora e obtidas após tratamento com NaOH. Observa-se um perfil de distribuição de produtos semelhante ao perfil apresentado para as amostras de ZSM-12 mesoporosas sintetizadas na presença de TPOAC, com a predominância de rendimentos a produtos C6, provenientes, principalmente, da contração do cicloexano ao isômero metil-ciclopentano e, em menor quantidade, pela abertura do ciclo formando hexano e metil-pentano.

Além disso, verificam-se na Figura 5.41a menores rendimentos a produtos C6 e maiores rendimentos a produtos na faixa de C2 a C4 para a zeólita ZSM-12 precursora em comparação às zeólitas ZSM-12 mesoporosas. Essa diferença no rendimento a esses produtos pode ser explicada pela maior proporção de sítios ácidos fortes na zeólita ZSM-12 precursora que facilitam reações de craqueamento e pelas restrições à difusão/formação de produtos volumosos no interior dos seus microporos. As zeólitas contendo mesoporos têm um efeito oposto, apresentam um aumento da proporção de sítios ácidos fracos e médios, além de favorecer a difusão/formação de compostos volumosos.

Pela Figura 5.41b, nota-se a maior obtenção de olefinas leves, eteno e propeno, também para a ZSM-12 convencional, devido a sua estrutura exclusivamente microporosa que minimiza, por impedimento estérico, as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, que conduzem à formação de parafinas.

Figura 5.41 – Rendimento a: (a) produtos da reação de craqueamento de cicloexano e (b) olefinas leves aos 10 min de reação sobre as zeólitas ZSM-12 precursora e mesoporosas.



Fonte: Acervo Pessoal.

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam a variação da seletividade aos produtos aos 10 e 110 min de reação para as zeólitas ZSM-12 precursora e tratadas com NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Pela análise dos resultados, verificam-se seletividades semelhantes entre elas e também em comparação com as amostras sintetizadas na presença de TPOAC, com predominância de hidrocarbonetos saturados com seis, cinco, quatro e três átomos de carbono, e ausência de variações drásticas na formação dos produtos ao longo do tempo, exceto pelo aparecimento de produto C7, mais especificamente, o metil-cicloexano, para todas as zeólitas e de produto C8 para a zeólita Z12_65(0,2), identificado como etil-cicloexano.

Tabela 5.13 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,2 mol.L⁻¹ em diferentes temperaturas.

Catalisador	ZSM-12		Z12_45(0,2)		Z12_65(0,2)		Z12_85(0,2)	
	t _{reação} (min)	10	110	10	110	10	110	10
C2	0,03	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-
C2=	0,71	0,46	0,28	0,19	0,30	0,16	0,36	0,27
C3	9,57	6,13	4,34	3,29	4,67	2,58	5,55	4,17
C3=	1,04	1,14	0,70	0,59	0,52	0,41	0,62	0,66
C4	13,88	6,34	7,43	4,62	7,69	3,30	8,40	4,94
C4=	0,51	0,31	0,61	0,41	0,54	0,35	0,52	0,41
C5	11,28	5,83	9,24	6,34	9,99	4,68	9,27	5,55
C5=	-	0,38	0,14	-	0,25	0,48	0,17	0,41
C6	59,72	68,05	71,92	69,72	69,42	64,98	70,68	67,35
C6=	3,26	6,98	5,33	6,50	6,61	9,80	4,41	5,47
C7	-	4,38	-	8,34	-	10,21	0,01	10,77
C8	-	-	-	-	-	3,05	-	-
Conversão (%)	21,01	8,89	23,82	16,61	23,51	19,51	24,25	26,27

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 5.14 – Composição dos produtos do craqueamento de cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,8 mol.L⁻¹ em diferentes temperaturas.

Catalisador	Z12_45(0,8)		Z12_65(0,8)	
	t _{reação} (min)	10	110	10
C2	-	-	-	-
C2=	0,28	0,21	0,36	0,27
C3	4,42	3,30	4,62	3,57
C3=	0,68	0,64	0,90	0,92
C4	7,37	4,62	6,88	4,07
C4=	0,51	0,29	0,77	0,38
C5	2,98	5,69	7,48	5,41
C5=	6,29	0,35	0,75	-
C6	71,88	68,56	70,97	69,10
C6=	5,59	6,50	7,27	8,81
C7	-	9,84	-	7,47
Conversão (%)	21,70	15,22	17,89	12,07

Fonte: Acervo pessoal.

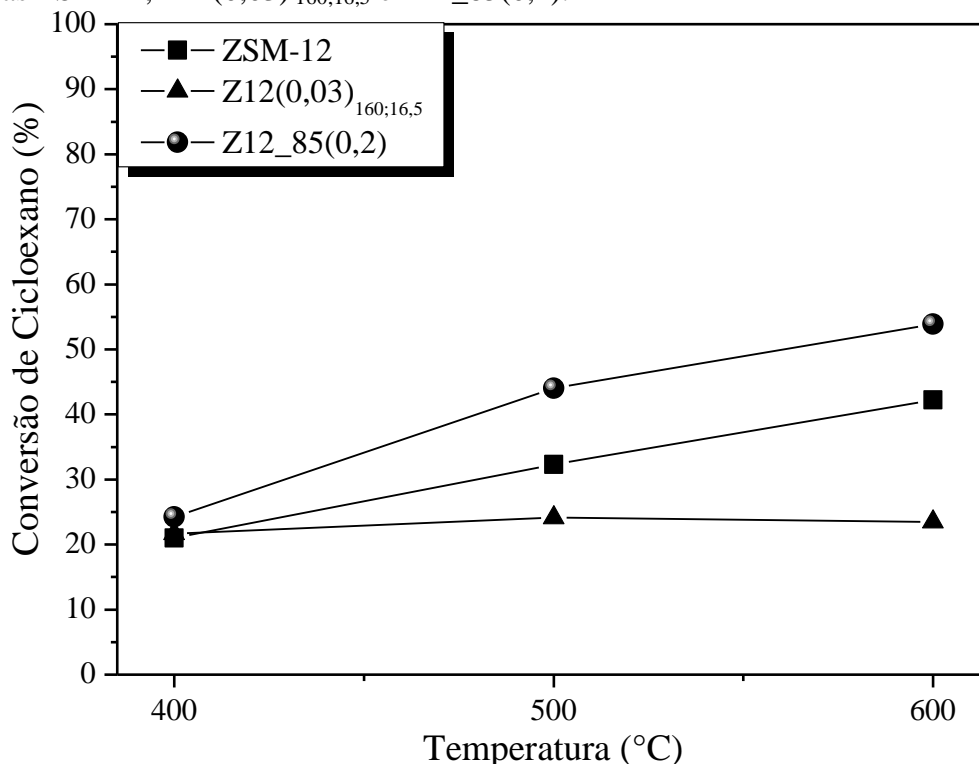
5.2.3. Testes com Variação da Temperatura de Reação

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) desempenha um importante papel na maioria das refinarias de petróleo como unidade de produção de gasolina e outros derivados de interesse. Entretanto, devido à crescente demanda por olefinas leves (eteno, propeno e buteno), diversos processos e catalisadores de FCC estão atualmente sendo desenvolvidos para maximizar os seus rendimentos para o uso petroquímico, mantendo a alta produção de gasolina (AITANI; YOSHIKAWA; INO, 2000). Dentre os fatores que podem proporcionar melhorias na produção de olefinas leves no processo FCC, destacam-se o tipo de catalisador e as condições operacionais, como a temperatura de reação.

Neste trabalho, a fim de avaliar a distribuição de produtos e, principalmente, os rendimentos a olefinas leves, foram realizados testes de craqueamento catalítico do cicloexano em diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C) utilizando-se como catalisadores as zeólitas ZSM-12 que apresentaram melhor desempenho catalítico nos testes anteriores.

Antes de testar os catalisadores selecionados, foram realizados testes de conversão do cicloexano a 400, 500 e 600 °C com o reator sem catalisador, contendo apenas quartzo, sendo que não foi observado craqueamento térmico nas condições operacionais empregadas. Em seguida, os testes de craqueamento catalítico foram realizados e os parâmetros de reação como conversão e rendimento foram determinados para todas as amostras. Na Figura 5.42 estão apresentados os resultados de conversão em função da temperatura para os materiais: ZSM-12 convencional; ZSM-12 sintetizada com razão TPOAC/SiO₂=0,03 a 160 °C por 16,5 dias (Z12(0,03)_{160;16,5}) e ZSM-12 tratada com solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ a 85 °C (Z12_85(0,2)).

Figura 5.42 – Conversão de cicloexano em função da temperatura de reação aos 10 min para as zeólitas ZSM-12, Z12(0,03)_{160;16,5} e Z12_85(0,2).



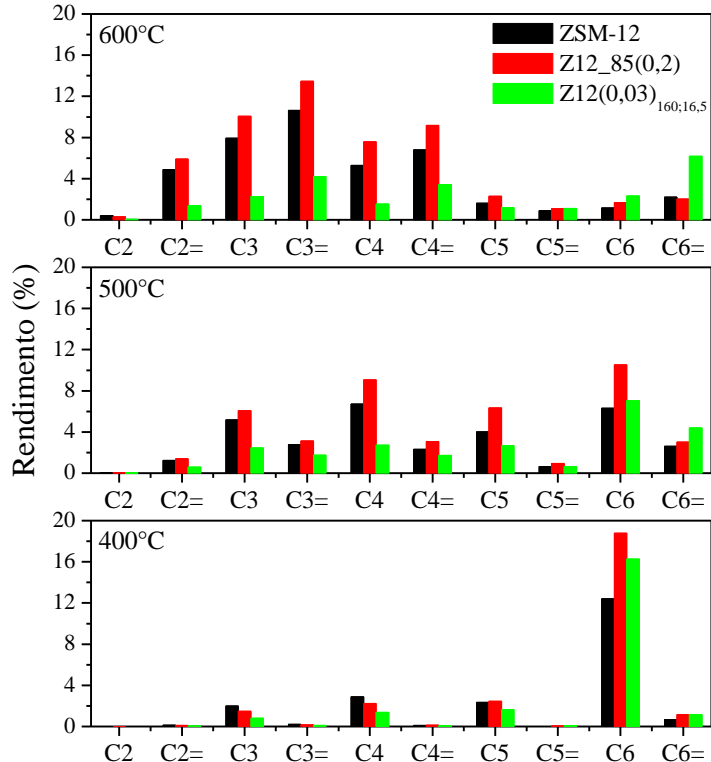
Fonte: Acervo Pessoal.

O perfil de conversão em relação à temperatura (Figura 5.42) aos 10 min de reação para o reagente cicloexano confirma a influência da temperatura sobre a atividade dos materiais na reação de craqueamento de hidrocarbonetos. Observa-se um aumento

significativo de 100 e 122% para a ZSM-12 convencional e Z12_85(0,2), respectivamente, com a mudança da temperatura de reação de 400 para 600 °C. Para a amostra Z12(0,03)_{160;16,5} houve um comportamento diferente das demais amostras, mantendo praticamente constante a porcentagem de conversão em toda a faixa de temperatura estudada. Verifica-se apenas um ligeiro aumento da conversão de 11% com variação de temperatura de 400 para 500 °C. Em seguida, não se observa variação significativa na conversão com o aumento de 500 para 600 °C. Este tipo de comportamento não era esperado, visto que o craqueamento é um processo endotérmico e, conseqüentemente, favorecido com o aumento da temperatura de reação.

Pelos gráficos de rendimento da Figura 5.43, verifica-se que os principais produtos detectados a 400 °C foram hidrocarbonetos saturados com 3, 4, 5 e 6 átomos de carbono, principalmente, produtos C6, tais como, metil-ciclopentano, metil-pentano e, em menor quantidade, hexano. Para as reações a 500 °C verifica-se uma queda acentuada dos rendimentos a produtos C6 e uma distribuição de produtos mais homogênea entre hidrocarbonetos saturados e insaturados de todos os tamanhos de cadeia carbônica. Por outro lado, para as reações a 600 °C observam-se maiores rendimentos a produtos de cadeia carbônica menor com altos rendimentos a propeno, propano e buteno. O aumento de rendimento a olefinas leves e a diminuição de hidrocarbonetos saturados C5 e C6 são atribuídos à maior facilidade de ocorrer quebras de ligações C-C (β -cisão) de parafinas de cadeia longa e de naftênicos e à maior taxa de desidrogenação de parafinas em relação à taxa de hidrogenação de olefinas sob temperaturas elevadas (AITANI; YOSHIKAWA; INO, 2000).

Figura 5.43 – Rendimentos dos produtos da reação de craqueamento de ciclohexano em diferentes temperaturas para as zeólitas ZSM-12, Z12_85(0,2) e Z12(0,03)_{160;16,5} na primeira corrida cromatográfica.

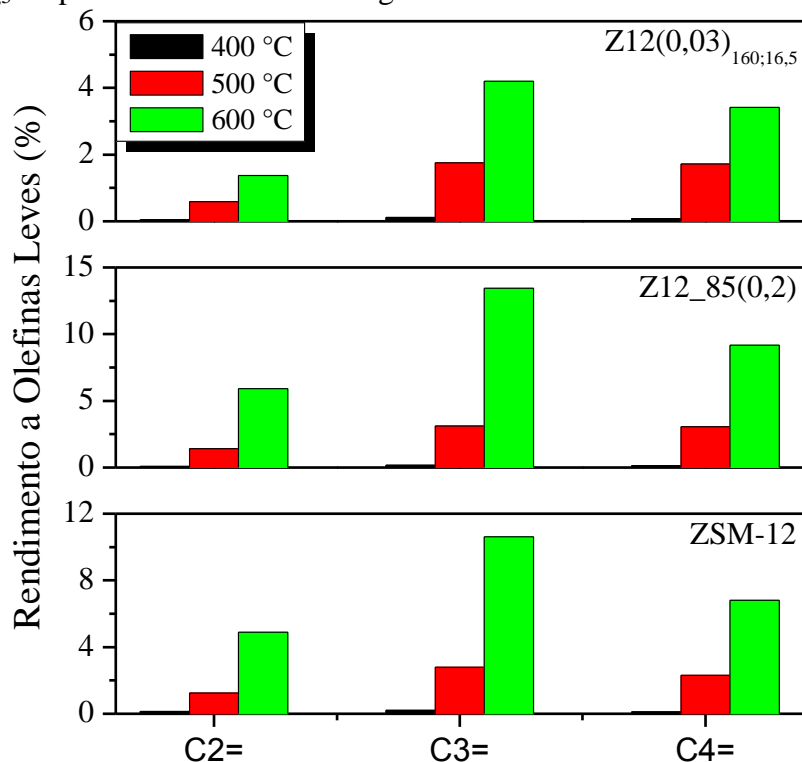


Fonte: Acervo Pessoal.

Particularmente no caso das olefinas leves, os resultados mostraram que a sua formação é largamente favorecida pelo aumento da temperatura. Observa-se pelos dados da Figura 5.44 um expressivo aumento dos rendimentos de olefinas leves para todos os catalisadores. Para a Z12_85(0,2) os resultados foram mais pronunciados, passando de 0,4% de rendimento de olefinas leves (C2= + C3= + C4=) a 400 °C para 28,5% a 600 °C, com maior contribuição do propeno com 13,5%. Para a amostra ZSM-12 convencional passou-se de 0,5% a 400 °C para 22,3% a 600 °C, com 10,6% de propeno. Já para a amostra Z12(0,03)_{160;16,5}, apesar de não ter apresentado melhoria na conversão em função do aumento da temperatura de reação (Figura 5.42), verifica-se uma variação significativamente positiva na produção de olefinas leves, com rendimentos de 0,2% a 400 °C para 9,0% a 600 °C, com 4,2% de propeno.

Pelas Figuras 5.43 e 5.44 observa-se que o aumento da temperatura de reação conduziu a um aumento no rendimento de olefinas leves, principalmente de propeno, no entanto, também produziu maiores quantidades de gás etano e perdas no rendimento a hidrocarbonetos C5 e C6 (componentes da gasolina).

Figura 5.44 – Rendimentos das olefinas leves provenientes da reação de craqueamento de cicloexano em diferentes temperaturas para as zeólitas ZSM-12, Z12_85(0,2) e Z12(0,03)_{160;16,5} na primeira corrida cromatográfica.



Fonte: Acervo Pessoal.

6. CONCLUSÕES

A preparação de zeólita ZSM-12 mesoporosa com a introdução de um direcionador de mesoporosos, o surfactante anfifílico organossilano TPOAC, diretamente na mistura reacional de síntese foi realizada satisfatoriamente. A presença de mesoporos acarretou mudanças na morfologia, assim como, nas propriedades texturais e ácidas da zeólita. Mesoporosidade foi também gerada com sucesso no interior de cristais da zeólita ZSM-12 pelo processo de dessilicalização por tratamento alcalino, sendo que a extensão da formação de mesoporosidade pode ser ajustada pela variação da concentração da solução da base NaOH e temperatura do tratamento.

As zeólitas HZSM-12 mesoporosas exibiram atividades na reação de craqueamento do cicloexano semelhantes à da zeólita HZSM-12 convencional, entretanto, apresentaram melhor estabilidade, o que foi atribuído à presença de mesoporosidade, que facilita a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e dos produtos ao exterior da zeólita, diminuindo o tempo de residência e, conseqüentemente, a ocorrência de reações secundárias que promoveriam a formação de coque. A geração de mesoporos aumenta significativamente o número de janelas de acesso aos canais microporosos da zeólita.

Em comparação à zeólita ZSM-12 tradicional, foi notório que a presença de mesoporosidade no interior dos cristais nas zeólitas modificadas resultou em um aumento do rendimento na formação de produtos mais volumosos, principalmente metil-ciclopentano, em detrimento de uma diminuição dos rendimentos a produtos na faixa de C2 a C4, em particular, a eteno e propeno.

Temperaturas de reação superiores a 400 °C conduziram a um aumento no rendimento a olefinas leves, principalmente propeno, no entanto, também produziram maior rendimento a etano e diminuição do rendimento a hidrocarbonetos C5 e C6 (componentes da gasolina).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos da síntese de ZSM-12 mesoporosa na presença do surfactante anfifílico organossilano TPOAC variando outros parâmetros de síntese, como por exemplo, a alcalinidade do sistema reacional. Além disso, realizar um tratamento brando ácido ou básico para retirar a fase amorfa que fica depositada sobre as amostras de ZSM-12 mesoporosa.

Aperfeiçoar o tratamento alcalino da zeólita ZSM-12 variando o tipo e a concentração da base, assim como a temperatura e o tempo de tratamento.

Caracterizar as amostras por outras técnicas, como análise termogravimétrica (ATG), análise química global por espectroscopia de absorção atômica (AAS) e a natureza dos sítios ácidos presentes por espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina (FTIR-Py).

Otimizar a síntese de zeólitas ZSM-12 mesoporosas utilizando outras metodologias, como a síntese direta na presença de copolímeros triblocos P123 ($E_{21}P_{67}E_{21}$) e F127 ($E_{98}P_{67}E_{98}$), caracterizar e testar na reação de craqueamento de hidrocarbonetos.

Investigar o efeito da mesoporosidade sobre a difusão de moléculas relativamente volumosas nas zeólitas ZSM-12 convencional e mesoporosas utilizando o craqueamento catalítico como a reação de teste. Possíveis moléculas: etilcicloexano, butilcicloexano e, até mesmo, gasóleo. Além disso, variar a velocidade espacial e a temperatura da reação de craqueamento catalítico.

Realizar estudos sobre a regeneração e reutilização dos catalisadores que apresentarem melhor desempenho na reação de craqueamento de cicloexano e demais moléculas sugeridas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Craqueamento catalítico**. Manual BR-Petrobras. Rio de Janeiro: Petrobras, 1996.

ADEWUYI, Y.; G., KLOCKE; D., J., BUCHANAN, J., S. Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE-USY catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 131, n. 121-133, 1995.

AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, n 1-2, p. 111-117, 2000.

ALTOMARE, A.; BURLA, M. C.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A. G. G.; POLIDORI, G.; RIZZI, R. Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 392-397, 2001.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. United States Patent Office, 3,702, 886, 1972.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. MTW - C2/m. In: _____. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6 ed. Elsevier, 2007. p. 232-233.

BARBOSA, L. C. A. Alquenos. In: _____. **Introdução à química orgânica**. 1 ed. Viçosa: Editora UFV, 2004. p. 64-101.

BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 86-91, 1988.

BLAUWHOFF, P. M. M.; GOSELINK, J. W.; KIEFFER, E. P.; SIE, S. T.; STORK, W. H. J. Zeolite as catalysts in Industrial Processes. In: WEITKAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and zeolite: fundamentals and applications**. Berlin: Springer, 1999. p. 437-538.

BOISEN, A.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A.; DAHL, S.; BRORSON, M.; JACOBSEN, C. J. H. TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals. **Chemical Communications**, n. 8, p. 958-959, 2003.

BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis: principles and applications**. 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1987. 176 p.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. 1 ed. New York [etc.]: John Wiley & Sons, 1974. 771 p.

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

CHO, K.; CHO, H. S.; MÉNORVAL, L. C.; RYOO, R. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, 5664-5673, 2009.

CHOI, M.; SRIVASTAVA, R.; RYOO, R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. **Chemical Communications**, n. 42, p. 4380-4382, 2006.

CHOI, M.; CHO, H. S.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D.; RYOO, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity, **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718-723, 2006.

CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, p. 246-249, 2009.

CHRISTENSEN, C. H.; JOHANNSEN, K.; SCHMIDT, I.; CHRISTENSEN, C. H. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 13370-13371, 2003.

CHRISTENSEN, C. H.; SCHMIDT, I.; CHRISTENSEN, C. H. Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of n-hexadecane. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 9, p. 543-546, 2004.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1973. 231 p.

CORMA, A. Zeolites in oil refining and petrochemistry. In: DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RIBEIRO, F. R. **Zeolite microporous solids: synthesis, structure, and reactivity**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992. p. 373-436. -- (NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences, v. 352)

CORMA, A. From Microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2420, 1997a.

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

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and Tetralin as robe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 34-44, 2001.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. Catalysis on Porous Solids. In: SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. **Handbook of porous solids (v. 5)**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 2825-2922.

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

CUNDY, C. S.; FORREST, J. O. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites: Part II: Preparation, characterisation and properties of colloidal silicalite-1, TS-1, silicalite-2 and TS-2. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, n. 1-3, p. 67-80, 2004.

DECROOCQ, D. **Catalytic cracking of heavy petroleum fractions**. 1 ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1984. 123 p.

DEGNAN, T. F.; CHITNIS, G. K.; SCHIPPER, P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35-36, p. 245-252, 2000.

DIMITROV, L.; MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K.; MAVRODINOVA, V. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 2-3, p. 291-301, 2011.

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

ERNST, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system $(\text{MTEA})_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. **ZEOLITES**, v. 7, p. 458-462, 1987.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Characterization of active sites on carbon catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 4110-4115, 2007.

FLANIGEN, E. M.; BENNETT, J. M.; GROSE, R. W.; COHEN, J. P.; PATTON, R. L.; KIRCHNER, R. M.; SMITH, J. V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. **Nature**, v. 271, p. 512-516, 1978.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 11-35. -- (Studies in Surface Science and Catalysis; v. 137)

FYFE, C. A.; GIES, H.; KOKOTAILO, G. T.; MARLER, B.; COX, D. E. Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of high-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron X-ray powder diffraction, **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 94, p. 3718-3721, 1990.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining: technology and economics**. 3 ed. New York: Marcel Dekker, 1994. 465 p.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of catalytic processes**. 1 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1979. 464 p.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 1 ed. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1989. 170 p.

GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 49, n. 1-3, p. 149-156, 2001.

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

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

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

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

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005. ISSN 0947-6539.

GROEN, J. C.; SANO, T.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21-27, 2007.

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

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

HANZAWA, Y.; KANEKO, K.; YOSHIKAWA, N.; PEKALA, R. W.; DRESSELHAUS, M. S. The pore structure determination of carbon aerogels. **Adsorption**, v. 4, n. 3-4, p. 187-195, 1998.

HANZAWA, Y.; HATORI, H.; YOSHIKAWA, N.; YAMADA, Y. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment. **Carbon**, v. 40, n. 4, p. 575-581, 2002.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A. Mesoporous zeolite single crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7116-7117, 2000.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013.

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

KIM, K.; RYOO, R.; JANG, HEE-D.; CHOI, M. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 115-123, 2012.

KOEKKOEK, A. J. J.; TEMPELMAN, C. H. L.; DEGIRMENCI, V.; GUO, M.; FENG, Z.; LI, C.; HENSEN, E. J. M. Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: a study of the synthesis mechanism and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 96-111, 2011.

KONNO, H.; OKAMURA, T.; KAWAHARA, T.; NAKASAKA, Y.; TAGO, T.; MASUDA, T. Kinetics of n-hexane cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 490-496, 2012.

KOO, J. B.; JIANG, N.; SARAVANAMURUGAN, S.; BEJBLOVÁ, M.; MUSILOVÁ, Z.; ČEJKA, J.; PARK, S. E. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 327-334, 2010.

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

KUSTOVA, M.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOV, A. L.; CHRISTENSEN, C. H. Hierarchical zeolites: progress on synthesis and characterization of mesoporous zeolite single crystal catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 170, p. 267-275, 2007.

LARSON, A.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos - New Mexico: Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748, 2004.

LI, Q.; MIHAILOVA, B.; CREASER, D.; STERTE, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 51-59, 2001.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2-3, p. 293-301, 2001.

LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. **American Mineralogist**, v. 39, p. 92-96, 1954.

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

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

McBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapours by solids**. 1 ed. London: G. Routledge & Sons, 1932. 577 p.

McCUSKER, L. B.; Von DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.

McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 37-67. -- (Studies in Surface Science and Catalysis; v. 137)

MENG, X.; NAWAZ, F.; XIAO, F. S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, v. 4, p. 292-301, 2009.

MIER, D.; AGUAYO, A. T.; GAMERO, M.; GAYUBO, A. G.; BILBAO, J. Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8415-8423, 2010.

MIYAJI, A.; SAKAMOTO, Y.; IWASE, Y.; YASHIMA, T.; KOIDE, R.; MOTOKURA, K.; BABA, T. Selective production of ethylene and propylene via monomolecular cracking of pentene over proton-exchanged zeolites: pentene cracking mechanism determined by spatial volume of zeolite cavity. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 101-114, 2013.

MOKRZYCKI, Ł.; SULIKOWSKI, B.; OLEJNICZAK, Z. Properties of desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 derivatives in isomerization of *a*-pinene, **Catalysis Letters**, v. 127, n. 3-4, p. 296-303, 2009.

NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3-19, 2013.

PAVLAČKOVÁ, Z.; KOŠOVÁ, G.; SILKOVÁ, N.; ZUKAL, A.; ČEJKA, J. Formation of mesopores in ZSM-5 by carbon templating. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 905-912, 2006.

PEKALA, R. W.; ALVISO, C. T.; KONG, F. M.; HULSEY, S. S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 90-98, 1992.

PEREGO, C.; CARATI, A. Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis. In: ČEJKA, J.; PERÉZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. **Zeolites: from model materials to industrial catalysts**. 1 ed. Kerala: Transworld Research Network, 2008. p. 357-389.

RAWET, R. **Modelagem do craqueamento catalítico em leito fixo: obtenção da curva de desativação por coque**. 1998. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

REFINARIA GABRIEL PASSOS (1999a). **Manual de operação: teoria área quente, Secra 1**. PETROBRAS S. A. Refinaria Gabriel Passos, Divisão de Produção, Setor de Craqueamento Catalítico, Betim.

REFINARIA GABRIEL PASSOS (1999b). **Manual de operação: teoria área quente, Secra 1**. PETROBRAS S. A. Refinaria Gabriel Passos, Divisão de Produção, Setor de Craqueamento Catalítico, Betim.

ROSINSKI, E. J., RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. US Patent 3, 832, 449, 1974.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: design, operation and troubleshooting of FCC facilities**. 2 ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2000. 369 p.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY - rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. 2009. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SCHERZER, J. Octane-enhancing zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects. New York: Marcel Dekker, 1990. 249 p. -- (Chemical Industries; v. 42)

SCHMIDT, W. Microporous and mesoporous catalysts. In: RICHARDS, R. **Surface and nanomolecular catalysis**. Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2006. p. 95-139.

SCHMIDT, I.; BOISEN, A.; GUSTAVSSON, E.; STÅHL, K.; PEHRSON, S.; DAHL, S.; CARLSSON, A.; JACOBSEN, C. J. H. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4416-4418, 2001.

SHETTI, V. N.; KIM, J.; SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 296-303, 2008.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 203 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2004.

SILVA, C. R., **Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem - avaliação no craqueamento de n-decano**. 2008. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid state chemistry: an introduction**. 1 ed. New York: Chapman & Hall, 1992. 292 p.

SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, n. 43, p. 4489-4491, 2006.

SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XU, Y.; BAO, X. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 3-4, p. 155-168, 2003.

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

TAMON, H.; ISHIZAKA, H.; MIKAMI, M.; OKAZAKI, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Carbon**, v. 35, n. 6, p. 791-796, 1997.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 40, p. 10974-10976, 2003a.

TAO Y.; KANO H.; KANEKO K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 20, p. 6044-6045, 2003b.

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

TAO, Y.; KANO, H.; GROEN, J. C.; KANEKO, K. Characterization of alkaline post-treated ZSM-5 zeolites by low temperature nitrogen adsorption. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 160, p. 279-286, 2007.

TAVARES, M. E. E. **Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas – uma análise “cross-section”**. 2005. 384 p. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – Departamento de Engenharias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

TRONG ON, D.; ZAIDI, S. M. J.; KALIAGUINE, S. Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment, acidic and basic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 1-3, p. 211-224, 1998.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24-30, 2006.

VENUTO, P. B.; HABIB, E. T. **Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1979. 156 p.

VISHWANATHAN, V.; JUN, KI-W.; KIM, JAE-W.; ROH, HYUN-S. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 251-255, 2004.

WANG, L.; WANG, A.; LI, X.; ZHOU, F.; HU, Y. Highly acidic mesoporous aluminosilicates prepared from preformed HY zeolite in Na_2SiO_3 alkaline buffer system. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 11, p. 2232-2239, 2010.

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

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

WILSON, J. W. **Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation**. 1 ed. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1997.

WOLTEMANN, G. M.; DODWELL, G.; LERNER, B. **Modern cracking catalyst and residue processing challenges**, Annual Meeting, San Antonio/Texas, 1996. Disponível em: < www.refiningonline.com/engelhardkb/npra/NPR9646.htm >. Acesso em: Junho 2013.

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

XIAO, F.-S.; WANG, L.; YIN, C.; LIN, K.; DI, Y.; LI, J.; XU, R.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 19, p. 3090-3093, 2006.

ZAPATA, P. A.; HUANG, Y.; GONZALEZ-BORJA, M. A.; RESASCO, D. E. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. **Journal of Catalysis**, in press, 2013.

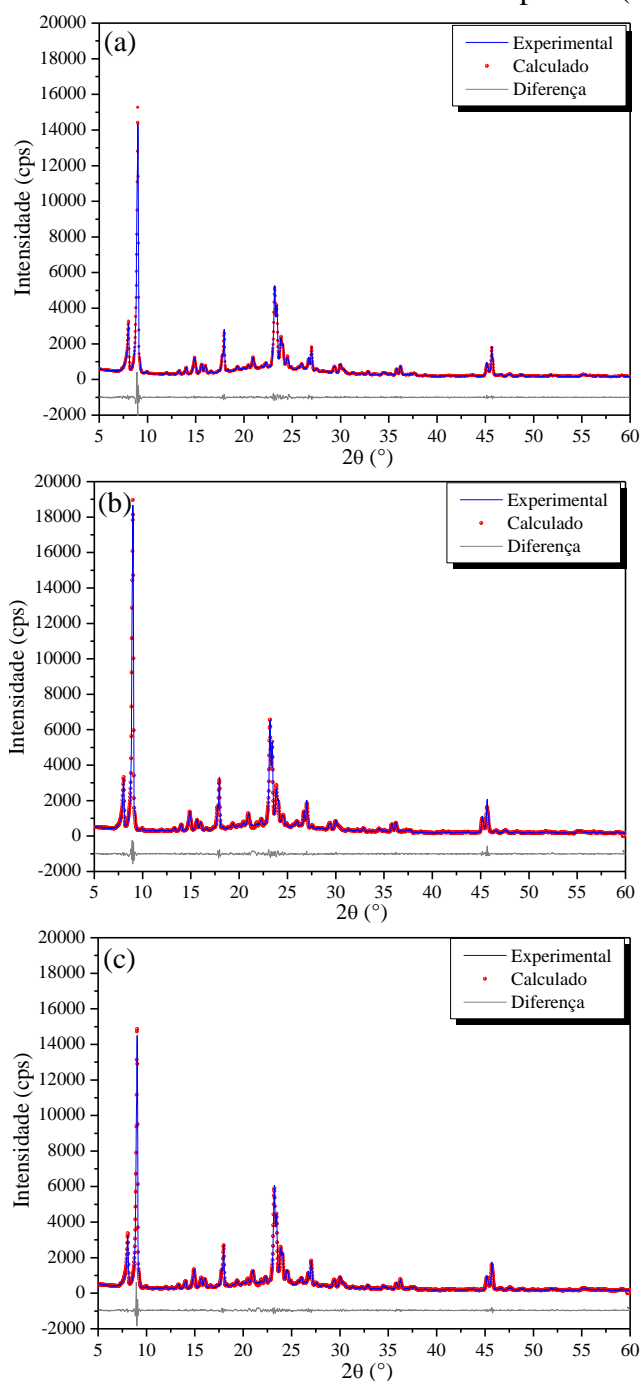
ZHU, H.; LIU, Z.; KONG, D.; WANG, Y.; XIE, Z. Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing agent. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17257-17264, 2008a.

ZHU, H.; LIU, Z.; WANG, Y.; KONG, D.; YUAN, X.; XIE, Z. Nanosized CaCO_3 as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. **Chemistry Materials**, v. 20, n. 3, p. 1134-1139, 2008b.

APÊNDICE A – Refinamento pelo Método de Rietveld das zeólitas Z12(0,06) sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento da mistura reacional.

A Figura A.1 apresenta os dados experimentais e calculados pelo Método de Rietveld (MR) das amostras Z12(0,06) sintetizadas com envelhecimento da mistura reacional por 24, 48 e 72 horas.

Figura A.1 – DRX experimentais e calculados pelo MR das amostras da série Z12(0,06) sintetizadas com envelhecimento da mistura reacional em tempos de: (a) 24, (b) 48 e (c) 72 h.



Na Tabela A.1 são apresentados os resultados da análise quantitativa das fases cristalinas MTW e MFI e os índices de qualidade do refinamento. Como pode ser verificado pela Tabela A.1, a formação da estrutura MFI foi predominante apresentando frações mássicas acima de 70% três casos.

Tabela A.1 – Análise quantitativa de fases e índices^a de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras da série Z12(0,06).

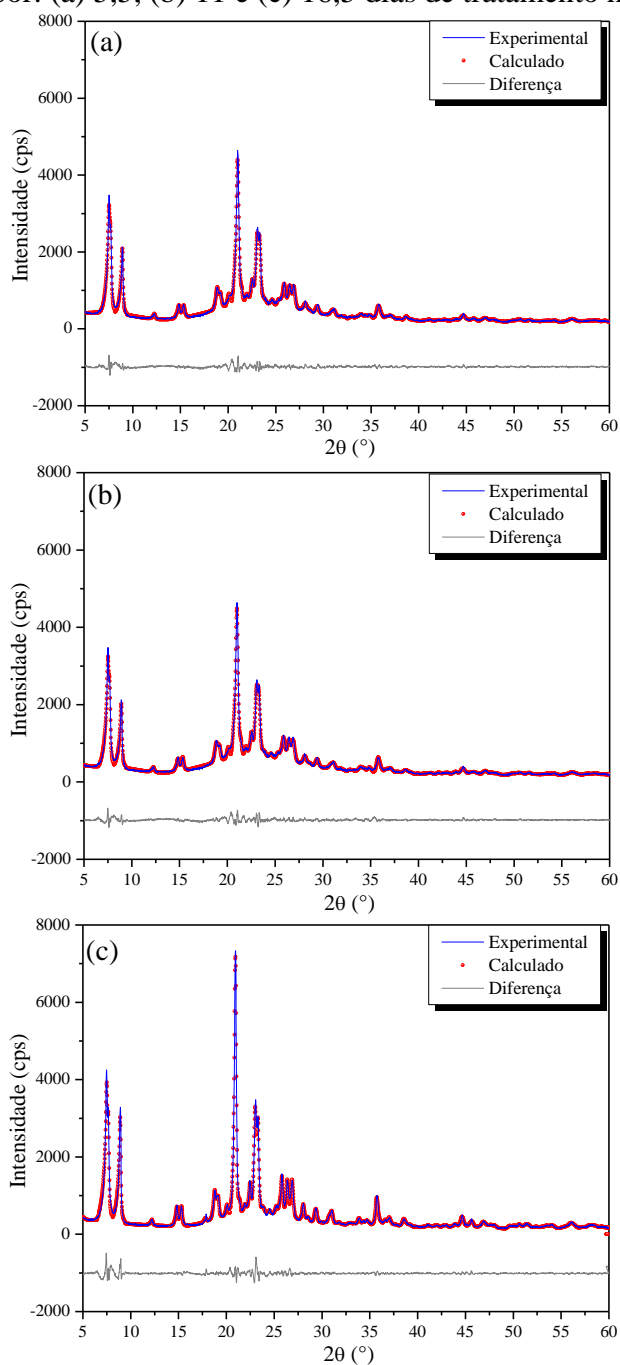
Amostra	MTW (%)	MFI (%)	χ^2	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)
Z12(0,06)_Env24	27,4	72,6	1,348	5,05	5,37
Z12(0,06)_Env48	26,1	73,9	1,607	5,47	4,06
Z12(0,06)_Env72	28,2	71,8	1,645	5,68	3,80

^aVer definições no Anexo A.

APÊNDICE B – Refinamento pelo Método de Rietveld das zeólitas Z12(0,03) sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 160 °C.

A Figura B.1 apresenta os dados experimentais e calculados pelo Método de Rietveld (MR) das amostras Z12(0,03) sintetizadas a 160°C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Figura B.1 – DRX experimentais e calculados pelo MR das amostras da série Z12(0,03) sintetizadas a 160 °C por: (a) 5,5, (b) 11 e (c) 16,5 dias de tratamento hidrotérmico.



Verifica-se claramente pela Figura B.1 que todos os materiais apresentam um perfil de difração de raios X com picos em graus 2θ característicos àqueles aos encontrados na carta JCPDS 86-2364, referente à estrutura zeolítica do tipo MTW. Além disso, pelos excelentes índices de qualidade de refinamento de Rietveld da Tabela B.1 se confirma a total pureza de todas as amostras.

Tabela B.1 – Análise quantitativa de fases e índices^a de qualidade do refinamento de Rietveld para as amostras da série Z12(0,03).

Amostra	MTW (%)	MFI (%)	χ^2	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)
Z12(0,03) _{5,5;160}	100	-	1,351	5,32	3,28
Z12(0,03) _{11;160}	100	-	1,448	5,53	3,11
Z12(0,03) _{16,5;160}	100	-	1,439	5,46	3,39

^aVer definições no Anexo A.

APÊNDICE C – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.

A Figura C.1 apresenta o ajuste das curvas de conversão de cicloexano para as amostras ZSM-12 convencional e Z12(0,03) sintetizadas a 160°C e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Na Tabela C.1 estão os valores dos parâmetros e das conversões iniciais encontrados pelo ajuste.

Figura C.1 – Ajuste das curvas de conversão de cicloexano em função do tempo de reação a 400 °C para as zeólitas ZSM-12 sintetizadas a 160 °C em 5,5, 11 ou 16,5 dias.

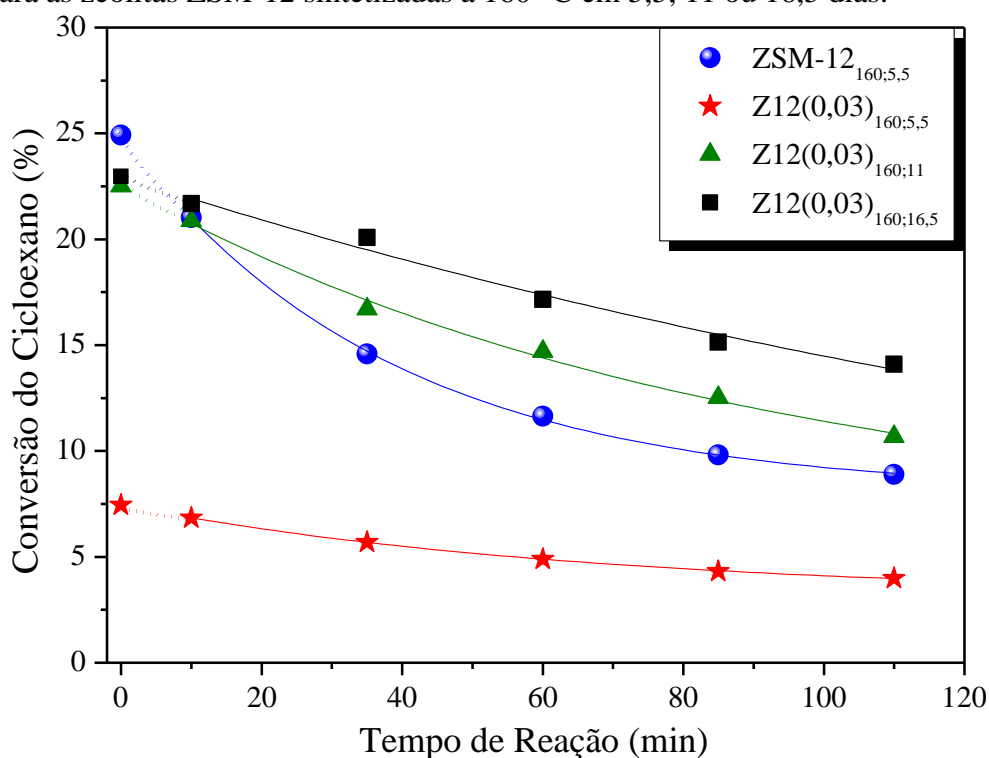


Tabela C.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais encontrados pelo ajuste.

Amostras	Parâmetros da equação $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$			R ²	Conversão inicial (x = 0)
	A ₁	y ₀	t ₁		
ZSM-12 _{160;5,5}	16,88	8,03	37,74	0,99949	24,92
Z12(0,03) _{160;5,5}	4,28	3,16	66,22	0,99979	7,44
Z12(0,03) _{160;11}	16,24	6,28	86,68	0,99464	22,52
Z12(0,03) _{160;16,5}	21,44	1,53	198,49	0,98446	22,97

APÊNDICE D – Ajuste das curvas de conversão em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.

A Figura D.1 apresenta os gráficos de ajuste das curvas de conversão de cicloexano para a zeólita ZSM-12 convencional sintetizada por tratamento hidrotérmico a 160 °C e as amostras tratadas com NaOH 0,2 ou 0,8 mol.L⁻¹ a 45, 65 ou 85 °C.

Figura D.1 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano em função do tempo de reação para as zeólitas ZSM-12 convencional e tratadas com NaOH 0,2 (a) e 0,8 mol.L⁻¹ (b) em diferentes temperaturas.

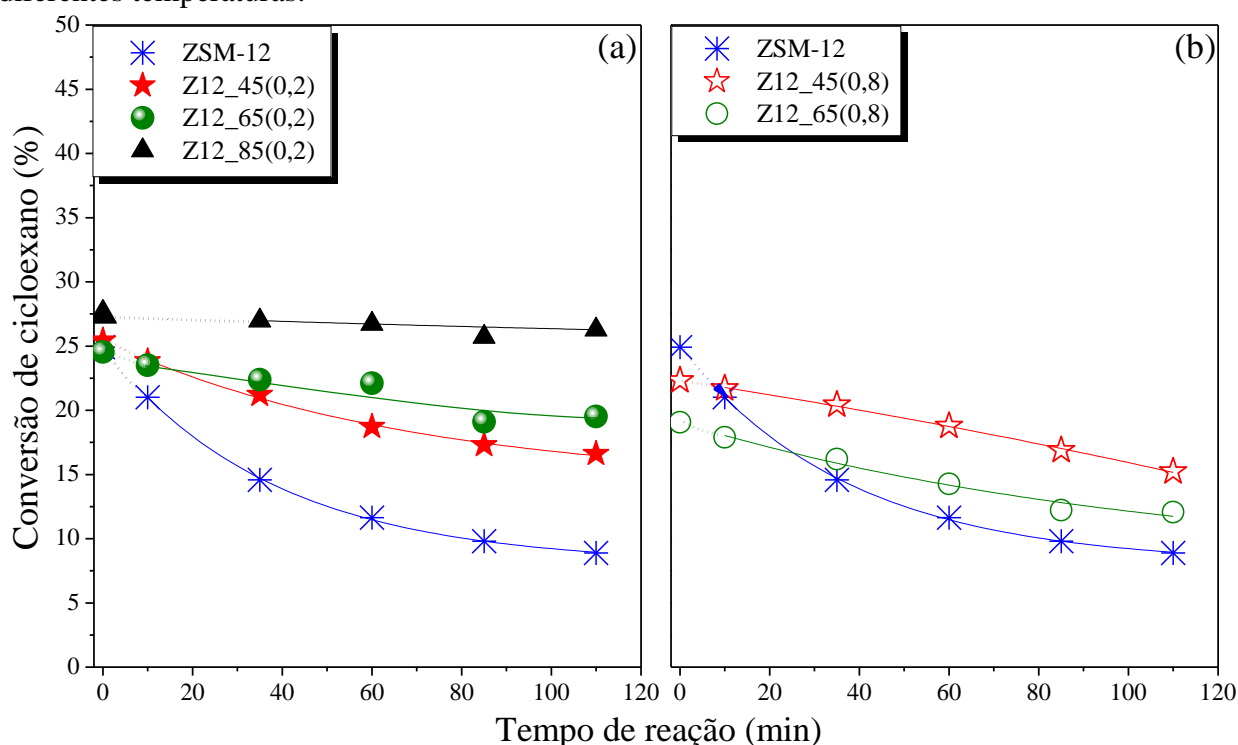


Tabela D.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais encontrados pelo ajuste.

Amostras	Parâmetros da equação $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$			R ²	Conversão inicial (x = 0)
	A ₁	y ₀	t ₁		
ZSM-12	16,88	8,03	37,74	0,99949	24,92
Z12_45(0,2)	11,21	14,24	68,11	0,99555	25,44
Z12_65(0,2)	7,22	17,33	78,32	0,94136	24,55
Z12_85(0,2)	2,94	24,46	227,18	0,99988	27,40
Z12_45(0,8)	-15,99	38,30	-297,51	0,99852	22,31
Z12_65(0,8)	11,34	7,67	107,03	0,97668	19,05

APÊNDICE E – Curvas de distribuição de diâmetro de poro obtidas pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) derivadas das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita ZSM-12 convencional.

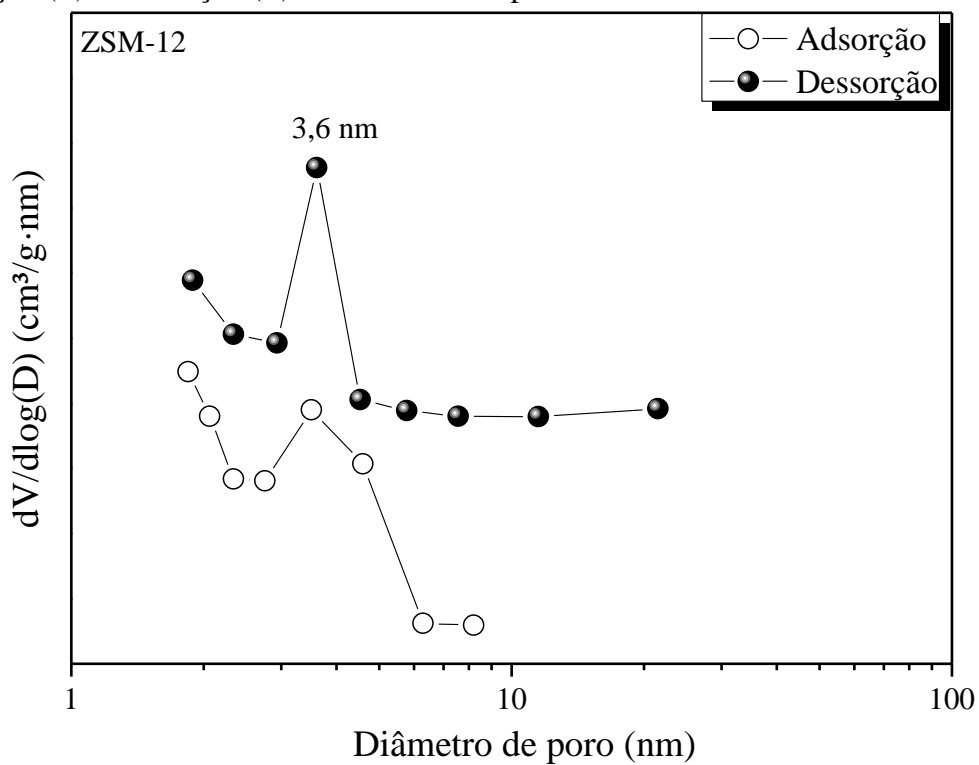
Segundo Groen (2007), os modelos mais comuns para a determinação da distribuição de diâmetro de poro (DDP), como o BJH, por exemplo, podem levar a análise indevida dos dados de fisissorção de N₂, por não considerar a possibilidade de ocorrência de alguns fenômenos físicos durante os experimentos.

Em particular, materiais que apresentam pequenos mesoporos (diâmetros entre 2 e 10 nm) e materiais modificados contendo micro e mesoporosidade são frequentemente influenciados por esses fenômenos como, por exemplo, o de cavitação.

A presença de cavitação, por sua vez, leva, em alguns casos, à identificação de uma falsa distribuição de poros centrados em torno de 4 nm quando somente os dados das isotermas de dessorção são selecionados para o cálculo. Entretanto, a existência desse fenômeno pode ser identificada pela análise comparativa das curvas de DDP obtidas pela equação BJH utilizando-se os dados da dessorção e da adsorção de N₂.

Considerando-se então que a DDP derivada da adsorção não é afetada por qualquer fenômeno de cavitação, a presença do pico na curva de DDP (BJH) tanto para os dados derivados da isoterma de dessorção quanto para os da isoterma de adsorção da Figura E.1 comprova a existência de poros reais com, aproximadamente, 3,6 nm na amostra analisada (zeólita ZSM-12 sintetizada conforme procedimento descrito no ítem 4.1) e não um falso pico devido à cavitação.

Figura E.1 – Curvas de distribuição de diâmetro de poro derivadas dos dados das isotermas de adsorção (○) e dessorção (●) de N₂ a -196 °C para a zeólita ZSM-12 convencional.



ANEXO A – Avaliação da qualidade do refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld.

Os índices R são úteis para avaliar a qualidade do refinamento de Rietveld. Essa avaliação é feita por meio de fatores de concordância (os resíduos), na qual é calculada uma estimativa do desvio padrão, definido a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, com base no método dos mínimos quadrados. Os resíduos mais utilizados estão indicados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Resíduos mais utilizados na literatura para o Método de Rietveld.

Resíduos	Equação
R-padrão	$R_p = \frac{\sum_i y_{oi} - y_{ci} }{\sum_i y_{oi} }$
R-padrão ponderado	$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$
R-Bragg	$R_B = \frac{\sum_K I_{oK} - I_{cK} }{\sum_K y_{oK} }$
R-fator de estrutura	$R_F = \frac{\sum_K \sqrt{I_{oK}} - \sqrt{I_{cK}} }{\sum_K \sqrt{y_{oK}} }$

O resíduo R_B é utilizado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, sendo descrito como uma medida da concordância entre a intensidade observada e calculada dos picos, pois a intensidade observada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos). I_{oK} e I_{cK} são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg.

O resíduo R_{wp} considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, de forma que o fator de ponderação é dado por:

$$w_i = \frac{1}{\text{variância de } y_{oi}} = \frac{1}{y_{oi}}$$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. O R_{wp} indica se o ajuste do perfil calculado para os

picos ao observado está o “melhor possível”. Para bons resultados, os valores de R_{wp} devem estar entre 2% a 10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10% a 20%.

Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{wp} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Em que N é o número de pontos efetivamente utilizado no refinamento e P é o número de parâmetros refinados. O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

A razão entre R_{wp} e R_{exp} é chamada de “*goodnes of fit*” e, ao final do refinamento esta razão deve estar próxima de 1, indicando que R_{wp} já atingiu o valor esperado para aqueles dados e nada mais pode ser melhorado.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Segundo Young, um valor de χ^2 entre 1,0 e 1,3 é geralmente considerado bastante satisfatório. Um valor acima de 1,7 é provavelmente um alerta para se procurar a razão deste resultado e questionar a adequação do modelo adotado. Por outro lado, um valor de χ^2 pequeno pode querer dizer simplesmente que os erros estatísticos da medida superam em muito os erros do modelo, seja devido a uma baixa estatística ou a um alto nível de *background*.

Referência:

YOUNG, R.A. (Ed.), The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography – 5, IUCr, Oxford, 1995.