UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas

Elisa Silva Gomes

Tese de Doutorado

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.
Marcelo Maciel Pereira, D. Sc.

Rio de Janeiro
2017

Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas

Elisa Silva Gomes

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Ciências**.**

Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc. – EQ/UFRJ

(Orientador)

Marcelo Maciel Pereira, D. Sc. – IQ/UFRJ

(Orientador)

Aprovada por:

Robinson Luciano Manfro, D. Sc. – EQ/UFRJ

Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, D. Sc. – EQ/UFRJ

Pierre Mothé Esteves, D. Sc. – IQ/UFRJ

Leandro Soter de Mariz e Miranda, D. Sc. – IQ/UFRJ

Nakédia Maysa Freitas Carvalho, D. Sc. – IQ/UERJ

Marcelo Hawrylak Herbst, D. Sc. – EQ/UFRRJ

Benoit Paul Ernest Louis, D. Sc. – IQ/UNISTRA

Rio de Janeiro-RJ-Brasil

Setembro/2017

Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas

Elisa Silva Gomes

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Ciências.

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.
Marcelo Maciel Pereira, D. Sc.

Rio de Janeiro
2017

S586e

Silva Gomes, Elisa
Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas / Elisa Silva Gomes. -- Rio de Janeiro, 2017.
195 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.
Coorientador: Marcelo Maciel Pereira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Zeólitas . 2. Craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. 3. Conversão de Metanol em hidrocarbonetos. 4. Biomassa. I. Alexandre Gomes Aranda, Donato , orient. II. Maciel Pereira, Marcelo, coorient. III. Título.

DEDICATÓRIA

À Clea, Robson, Arthur, Bernardo e
Spyros, meus eternos amores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus queridos orientadores, Dr. Marcelo Maciel Pereira e Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda, por me apoiarem durante toda a minha tese. Obrigada pelo exemplo de profissionalismo, companheirismo e generosidade, pelos conselhos, esclarecimentos, pela paciência, carinho, pela solicitude, pela amizade e principalmente por permitirem que eu realizasse meus sonhos. Serei eternamente grata.

Agradeço ao Dr. Benoît Louis pelos esclarecimentos científicos, pelo carinho, atenção, bondade, generosidade, bom humor, por acreditar no meu potencial e me auxiliar a desenvolvê-lo.

À minha melhor amiga e mãe, Clea Maria Silva Gomes pelo amor incondicional, por todo o carinho, atenção, dedicação, e bondade.

Ao meu querido pai Robson Ribeiro Gomes e ao meu irmão Arthur Silva Gomes por todo amor, carinho, apoio e cumplicidade.

À Magdalena Germano Silva (In Memoriam) pelo amor, carinho e cuidado.

Ao meu sobrinho Bernardo Gomes pelas alegrias e ensinamentos sem fim.

Aos meus familiares Cleo, Clea, Cristina, Cristiane, Robson, Lucas, Cleid, Maria, Adriana, Pedro Henrique, Adriano, Vivian, Lui Vinícius, Maria Luíza, Mariana, Cléber, Clóvis, Ailde, David.

À família LACES (Alessandra, Bianca, Matheus, Sergio, Ubirajara, Camila, Joana, Guilherme, Igor, Thalita, Nuno, Serginho, Cristiane, Débora, Igor, Paula Almeida, Paula Rocha, Maria Luísa, Filipa) pelos 6 maravilhosos anos de trabalho conjunto, por todo o companheirismo, auxílio, por terem me ensinado a trabalhar em equipe, por terem me apoiado nos dias difíceis e se alegrado comigo nos bons momentos, sempre me fazendo sorrir.

Às minhas amigas e aos meus amigos de longa data que tanto amo: Raquel, Anna Lúcia, Ana Carolina, Christiane, Michelle Marta, Nívea Cristina, Fernanda, Evanilde, Rosana; Antoniel, Patrick, Luis Eduardo, Germildo, José Sebastião Cidreira, Souleymane Zio, Inoussa Tougri.

Aos meus alunos queridos Janaína Faro, Daniel Miranda, Bruna Mussi, Luana Vargas, Abraão e Alice Fernandes, por terem tornado meus dias muito mais divertidos.

À Dora Masiala e Manel Ben Osman pela amizade, carinho, por toda a generosidade, pelo cuidado, pelos sorrisos e alegrias.

Ao Gaetan Lutzweiller pelo apoio, amizade, companheirismo. Por ter me feito rir todos os dias em que trabalhamos juntos e por ser um excelente amigo.

Ao César Leopoldo e à Maria Alice pelo carinho e apoio.

Ao Thierry Romero, pelas análises de microscopia.

Ao Bruno Vicent, Marcelo e Dra. Rosane San Gil pelas análises de RMN.

Ao Abraão Gonçalves e ao Dr. Guillaume Lauguel, pelas análises pro Fluorescência de Raios-X.

Ao Dr. Patrick Pale, Dra. Claire Bernardon, Dr. Pit Losch, Dr. Erick Wimmer, Dra. Valerie Beneteau, Dr. Victor Mamane, Dr. Jean Marc Weibel, Marc, Olesia Zaitceva e à toda equipe do LASYROC, por terem me auxiliado no desenvolvimento desta tese.

Ao Dr. João Alfredo Medeiros por ter auxiliado no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

À Dra. Caroline Louis e a Tiago Louis pelo carinho e amizade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Roselee e Júlio, funcionários da secretaria do TPQB, pelo cuidado, pela solicitude e carinho com que desenvolvem seus trabalhos.

À Athina e Nikos Spyropoulos pelo carinho, cuidado e por terem permitido a realização de um sonho.

A Spyros Spyropoulos, meu amigo, companheiro, por toda a paciência, amor e cuidado, aprendizado, carinho e atenção.

Ever tried. Ever failed. No matter. Try Again. Fail again. Fail better.
Samuel Beckett

RESUMO

Silva Gomes, Elisa. **Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

No presente trabalho foram preparados catalisadores zeolíticos com propriedades físico-químicas diferenciadas como forma de melhorar seu desempenho catalítico quando comparados aos catalisadores convencionais. Foram utilizadas duas estratégias: (1) modificação pós-síntese de zeólitas ZSM-5 com diferentes valores de razão molar Si/Al (48 e 35), através de tratamento com solução de NaOH ou de tetraetilortosilicato (TEOS); e de zeólita USY por tratamento com solução de NH_4OH contendo surfactante (brometo de cetil-trimetilamônio, CTAB); (2) síntese hidrotérmica de zeólitas ZSM-5 e Y na presença de compostos derivados de biomassa de cana-de-açúcar. A atividade catalítica dos catalisadores preparados por modificação pós-síntese foi testada nas reações de craqueamento do n-hexano e ciclo-hexano, e a dos catalisadores preparados com biomassa na conversão do n-hexano e metanol em hidrocarbonetos. O tratamento alcalino permitiu a obtenção de zeólitas ZSM-5 mesoporosas com elevada área externa (S_{Ext}) e elevada atividade catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos. A desativação dos sítios ácidos externos das zeólitas ZSM-5 por tratamento com TEOS gerou queda da densidade de sítios ácidos de Brønsted e diminuição substancial da atividade catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos, especificamente na conversão do ciclo-hexano obteve-se maior seletividade para compostos pesados. Zeólitas USY mesoporosas com valores de S_{Ext} e densidade de sítios ácidos de Brønsted superiores foram obtidas por tratamento com solução de NH_4OH contendo CTAB. A adição de compostos derivados de biomassa à síntese de zeólitas ZSM-5 permitiu a obtenção de catalisadores com diferentes propriedades intrínsecas: S_{Ext} (entre 36 e 153 m^2/g); $7,6 < Si/Al < 29$, conduzindo a valores elevados de densidade de sítios ácidos de Brønsted; partículas (de 0,3 a 13 µm) com morfologia principalmente composta pela agregação de cristalitos em forma de bastonetes, uma morfologia não peculiar para ZSM-5. A ZSM-5 com maior razão Si/Al (29) e maior S_{Ext} converteu metanol majoritariamente em olefinas leves. Em contraste, a ZSM-5 com a menor razão Si/Al (7,6) favoreceu a formação de compostos na faixa da

gasolina. Assim, conclui-se que as diferentes estratégias desenvolvidas permitiram a obtenção de catalisadores zeolíticos promissores para as reações estudadas.
Palavras-chave: Zeólitas, biomassa, mesoporos, ciclo-hexano, metanol.

ABSTRACT

Silva Gomes, Elisa. **Comparative study and development of strategies to obtain modified zeolites.** Thesis (Doctorate in Technology of Chemical and Biochemical Processes) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The present work aims to design zeolite catalysts with improved physico-chemical properties in order to optimize their catalytic performance when compared to conventional catalysts. Two strategies were followed: (1) post-synthesis modifications of ZSM-5 zeolites with different Si/Al molar ratio (48 and 35) using NaOH or tetraethylortosilicate (TEOS) solution; and of USY zeolite using NH_4OH solution containing surfactant (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB); (2) hydrothermal synthesis of ZSM-5 and Y zeolites in the presence of sugarcane biomass-derivate compounds. The catalytic activity of the zeolites prepared by post-synthesis modifications was tested in n-hexane and cyclohexane cracking reaction; the catalysts synthesized in the presence of biomass-derivated compounds were tested either in n-hexane cracking and methanol to hydrocarbons reaction. The alkaline treatment allowed the obtention of mesoporous ZSM-5 zeolites with high external area (S_{Ext}) and high catalytic activity in hydrocarbons cracking. The passivation of ZSM-5 zeolite external surface acid sites using TEOS led to a decrease of Brønsted acid sites density, and also to a significant decrease of catalytic activity in hydrocarbons cracking; specifically in cyclohexane conversion it was obtained higher selectivity toward heavy compounds. Mesoporous USY zeolites with higher values of S_{Ext} and Brønsted acid sites density were obtained using NH_4OH solution containing CTAB. The addition of biomass-derivated compounds to ZSM-5 zeolite synthesis yielded catalysts with broad differences in their intrinsic properties: S_{Ext} (between 36 and 153 $m^2.g^{-1}$); $7,6 < Si / Al < 29$, thus leading up to high Brønsted acid sites density; particles (from 0.3 to 13 µm) composed mainly by crystallites aggregates with French-fries like morphology, unusual for ZSM-5 zeolites. The ZSM-5 with the highest S_{Ext} and higher Si/Al ratio (29) converted methanol mainly into light olefins, in contrast, ZSM-5 with the lower external area and lower Si/Al ratio (7.6) improved the gasoline formation. Thus, it can be concluded that the different strategies developed allowed the obtention of promising zeolite catalysts for the studied reactions.

Key-words: Zeolites, Biomass, Mesoporous, Cyclohexane, Methanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23
2.1 O Processo FCC 23
2.1.1 O Catalisador de FCC 27
2.1.2 Transformações de hidrocarbonetos sobre sólidos ácidos 28
2.1.2.1 Reações catalisadas por sítios ácidos 29
2.1.2.2 Propostas de mecanismos de ativação de hidrocarbonetos 31
2.1.2.3 Reações secundárias e/ou sequenciais 34
2.2 Zeólitas 39
2.2.1 Histórico 39
2.2.2 Estrutura 39
2.2.3 Aplicações das zeólitas 43
2.2.3.1 Troca iônica 43
2.2.3.2 Adsorção 44
2.2.3.3 Catálise heterogênea 45
2.2.3.4 Outras aplicações 46
2.2.4 Propriedades intrínsecas das zeólitas 46
2.2.4.1 Acidez 46
2.2.4.2 Seletividade de forma 50
2.2.5 Zeólita ZSM-5 53
2.2.6 Zeólita Y 55
2.2.7 Síntese de zeólitas 57
2.2.7.1 Componentes da síntese de zeólitas 58
2.2.7.2 Crescimento de cristais 62
2.2.8 Zeólitas hierarquicamente estruturadas 65
2.2.8.1 Métodos destrutivos 68
2.2.8.2 Métodos construtivos 73
2.3 Conversão do metanol em hidrocarbonetos 74
3. OBJETIVOS 80
3.1 Objetivo geral 80
3.2 Objetivos específicos 80
4. MATERIAIS E MÉTODOS 81
4.1 Materiais 81
4.1.1 Reagentes 81
4.1.2 Catalisadores 81
4.2 Métodos 81
4.2.1 Preparo dos catalisadores USY e ZSM-5 por modificação pós-síntese 81
4.2.1.1 Tratamento de zeólitas ZSM-5 com solução de NaOH 81
4.2.1.2 Silicação de zeólitas ZSM-5 83
4.2.1.3 Modificação pós-síntese de zeólita USY com uso de surfactante 84
4.2.2 Preparo de zeólitas na presença de derivados de biomassa 84
4.2.3 Caracterização dos catalisadores 90
4.2.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX) 90
4.2.3.2 Difração de raios-X (DRX) 90
4.2.3.3 Microscopia eletrônica 91
4.2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si 91

4.2.3.5 Análise textural 92
4.2.3.6 Troca isotópica H/D 92
4.2.4 Avaliação catalítica 94
4.2.4.1 Reação modelo: craqueamento de hidrocarbonetos 94
4.2.4.2 Conversão do metanol em hidrocarbonetos 98
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 100
5.1 Caracterizações dos catalisadores 100
5.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX) 100
5.1.2 Difração de raios - X (DRX) 103
5.1.2.1 Catalisadores preparados por modificação pós-síntese 103
5.1.2.2 Catalisadores preparados na presença de derivados de biomassa 106
5.1.3 Microscopia eletrônica 110
5.1.4 Análise textural 115
5.1.4.1 Catalisadores preparados por modificação pós-síntese 115
5.1.4.2 Catalisadores preparados na presença de derivados de biomassa 118
5.1.5 Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si 122
5.2 Avaliação catalítica 128
5.2.1 Reação modelo: craqueamento do n-hexano 128
5.2.2 Reação modelo: craqueamento do ciclo-hexano 132
5.2.2.1 Efeito do SAR de rede no craqueamento do ciclo-hexano 137
5.2.2.2 Efeito da modificação das propriedades texturais no craqueamento do ciclo-hexano 141
5.2.2.3 Efeito da desativação dos sítios ácidos externos no craqueamento do ciclo-hexano 145
5.2.3 Conversão do metanol em hidrocarbonetos 152
6. CONCLUSÕES 160
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 162
REFERÊNCIAS 163

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BAS –Brønsted Acid Sites

BCA - Bagaço de cana-de-açúcar

BT – Bagaço tratado

CTAB – Brometo de cetil-trimetilamônio

DRX - Difração de raios X

EFAL - Extraframework Aluminum

e.g. - exempli gratia

FAU - Faujasita

FCC - Fluid Catalytic Cracking

FRX - Fluorescência de raios X

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA – International Zeolite Association

LCO - Light Cicle Oil

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI - Mobil Five ou Mordenite Framework Inverted

MOR - Mordenita

MTG - Methanol to Gasoline

MTH - Methanol to Hydrocarbons

MTO - Methanol to Olefins

NC - Número de Cetano

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SBU - Secondary Building Units

SDA - Structure Directing Agent

S_{BET} - Área específica BET

S_{Ext} - Área externa

S_{Micro} - Área de microporos

TS-1 – Titanossilicalita

TEOS – Tetraetilortossilicato

TOF - Turnover Frequency

USY - Ultra Stable Y zeolite

WHSV - Weight Hourly Space Velocity

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil 5

ΔH_f - Entalpia de Formação

% m/m – Porcentagem massa/massa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado do processo de FCC. 24
Figura 2. Representação esquemática dos íons carbênio (A) e carbônio (B). 30
Figura 3. Estabilidade de carbocátions. 31
Figura 4. Produtos iniciais da ativação e reação do isobutano em HY e ciclo autocatalítico. 32
Figura 5. Transferência de próton da zeólita (HZ) para o hidrocarboneto. 33
Figura 6. Abstração de hidreto pelo sítio ácido de Lewis da zeólita. 33
Figura 7. Transferência de hidreto entre alcano e íon carbênio. 34
Figura 8. Ligações C-C e C-H suscetíveis à cisão β (R: H, CH_3, C_2H_5 ...). 34
Figura 9. Reação de craqueamento por cisão β (R_n: H, CH_3, C_2H_5 ...). 35
Figura 10. Isomerização Tipo A: migração do grupo alquila (R_2). 36
Figura 11. Exemplo de Isomerização Tipo B. 37
Figura 12. Rota de craqueamento para uma molécula de alcano (R_mH). 38
Figura 13. Unidades de construção secundárias (SBU's) das zeólitas. 41
Figura 14. Estrutura representativa de um sítio ácido de Brønsted. 47
Figura 15. Etapas da troca catiônica para a geração da acidez de Brønsted. 48
Figura 16. Estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis. 50
Figura 17. Exemplo de seletividade de forma ao reagente. 51
Figura 18. Exemplo de seletividade de forma ao produto. 51
Figura 19. Exemplo de seletividade de forma ao estado de transição. 52
Figura 20. Sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5. 53
Figura 21. Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5: (a) unidade pentasil; (b) cadeia de unidades pentasil; (c) lâmina de unidades pentasil; (d) estrutura tridimensional da ZSM-5. 54
Figura 22. Unidades de construção (à dir.) e estrutura da zeólita Y (à esq.). 56
Figura 23. Imagens MEV de zeólitas ZSM-5 preparadas na presença de bagaço de cana-de-açúcar. 62
Figura 24. Diagrama de solubilidade/supersolubilidade. 63
Figura 25. Classificação dos materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros. 67
Figura 26. Influência do teor de Al na dessilicação de zeólitas MFI com NaOH. 70
Figura 27. Etapas envolvidas na conversão de metanol em hidrocarbonetos. 76
Figura 28. Proposta de formação da primeira ligação C-C na reação MTH. 77
Figura 29. Esquema representativo do Pool de Hidrocarbonetos. 78
Figura 30. Esquema simplificado do conceito *Dual Cycle* sugerido para conversão de metanol sobre H-ZSM-5. 79
Figura 31. Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na troca isotópica H/D. 93
Figura 32. Conjunto de etapas envolvidas na troca H/D entre H_2O/D_2O e os grupos OH das zeólitas. 94
Figura 33. Unidade de avaliação catalítica de alto desempenho Vinci Technologies. 97
Figura 34. Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na reação de conversão de metanol em hidrocarbonetos. 98
Figura 35. Difratogramas de raios-X dos catalisadores: Z40, Z40D1, Z40D2, Z40D3, HZ40S1 e HZ40S2. 104
Figura 36. Difratogramas de raios-X dos catalisadores Z26, Z26D1, Z26D2, HZ26S1 e HZ26S2. 105
Figura 37. Difratogramas de raios-X das amostras obtidas por modificação da zeólita USY com CTAB. 106

Figura 38. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese. 107
Figura 39. Ampliação do difratograma de raios-X das amostras Z7H1-65, Z7H3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65, no intervalo de 22,5º < 2θ < 25º. 107
Figura 40. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese. 108
Figura 41. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 28 ou 15 no gel de síntese. 109
Figura 42. Difratogramas de raios-X das amostras de zeólita Y preparadas com razão Si/Al = 2,4 no gel de síntese. 110
Figura 43. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese. 111
Figura 44. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese. 112
Figura 45. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 15 no gel de síntese. 113
Figura 46. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 28 no gel de síntese. 113
Figura 47. Imagens MEV das amostras FAU do tipo Y sintetizadas. 114
Figura 48. Imagens MET das amostras Z7H1-65 (à esq.) e Z13BT06 (à dir.). 115
Figura 49. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z26 e Z40. 117
Figura 50. Isoterma de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC da zeólita USY. 118
Figura 51. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196ºC das zeólitas ZZH3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65. 120
Figura 52. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z-13BT03, Z13BT06 e Z13BT09. 120
Figura 53. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z28H3 e Z15H1-65. 121
Figura 54. Distribuição do tamanho de poros obtida pela aplicação do método BJH ao ramo de adsorção das isotermas. 121
Figura 55. Espectro de RMN de ^{27}Al dos catalisadores Z26 e Z40. 123
Figura 56. Espectros de RMN de ^{29}Si dos catalisador Z26 e Z40. 123
Figura 57. Espectros de RMN de ^{27}Al (A) e de ^{29} Si (B) do catalisador USY. 124
Figura 58. Espectros de RMN de ^{27} Al (A) e RMN de ^{29} Si (B) da amostra Z26D1. 125
Figura 59. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e Z26. 138
Figura 60. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26. 139
Figura 61. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26. 140
Figura 62. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26. 141
Figura 63. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e Z26D1. 143
Figura 64. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1. 144
Figura 65. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1. 144

Figura 66. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento de ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1. 145
Figura 67. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e HZ40S1. 146
Figura 68. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1. 147
Figura 69. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1. 148
Figura 70. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1. 148
Figura 71. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z26 e HZ26S1. 150
Figura 72. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1. 150
Figura 73. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1. 151
Figura 74. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1. 151
Figura 75. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z7H3-65. 155
Figura 76. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z7H3-168. 156
Figura 77. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13BT03. 156
Figura 78. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13BT06. 157
Figura 79. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13BT09. 157
Figura 80. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13H3. 158
Figura 81. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z28H3. 158
Figura 82. Correlação entre a razão molar propano/propeno obtida na reação de craqueamento catalítico do n-hexano e a soma de olefinas ou compostos C_{6+} obtidos na reação MTH após 1 h na corrente, para as zeólitas Z7H3-65, Z7H3-168, Z8H3 e Z13BT06. 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre estrutura química e octanagem de hidrocarbonetos. 25
Tabela 2. Taxas de reação relativas para transformação de n-decano sobre zeólita HUSY..... 35
Tabela 3. Catalisadores preparados por tratamento com NaOH. 82
Tabela 4. Catalisadores preparados por silicação com TEOS. 83
Tabela 5. Condições experimentais de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. 85
Tabela 6. Parâmetros de aquisição utilizados nas análises por RMN. 92
Tabela 7. Composição química das amostras preparadas por modificação pós-síntese..... 100
Tabela 8. Razão molar Si/Al das amostras preparadas na presença de derivados de biomassa... 102
Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores estudados por modificação pós-síntese, medidas por sorção de N_2. 115
Tabela 10. Propriedades texturais dos catalisadores preparados na presença de derivados da biomassa medidas por sorção de N_2. 118
Tabela 11. Faixas de deslocamento químico típicas das espécies de ^{29}Si e ^{27}Al..... 122
Tabela 12. Atribuição dos deslocamentos químicos das espécies observadas nos espectros de RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al do catalisador USY. 124
Tabela 13. Intensidade relativa dos picos presentes nos espectros de RMN de ^{29}Si, razão Si/Al de rede e SAR de rede dos catalisadores. 127
Tabela 14. Resultados de RMN ^{27}Al de amostras preparadas na presença de biomassa 128
Tabela 15. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com NaOH. 129
Tabela 16. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com TEOS. 130
Tabela 17. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500ºC sobre amostras de USY preparadas por tratamento com surfactante. 130
Tabela 18. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre zeólitas ZSM-5 e Y preparadas na presença de derivados de biomassa..... 131
Tabela 19. Resultados experimentais do craqueamento de ciclo-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com NaOH. 133
Tabela 20. Resultados experimentais do craqueamento de ciclo-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por silicação com TEOS. 135
Tabela 21. Dados de caracterização dos catalisadores selecionados. 137
Tabela 22. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e Z26. 137
Tabela 23. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e Z26D1. 142
Tabela 24. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1. 146
Tabela 25. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1. 149
Tabela 26. Dados de caracterização das zeólitas ZSM-5 selecionadas para a reação MTH. 152
Tabela 27. Dados obtidos por craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas ZSM-5 selecionadas para a reação MTH. 152
Tabela 28. Dados de conversão e seletividades (em mols) obtidos por reação MTH a 400 ºC sobre as zeólitas ZSM-5 preparadas na presença de derivados da biomassa..... 154

1. INTRODUÇÃO

Um dos desafios atuais para a indústria de refino de petróleo é o processamento de cargas cada vez mais pesadas, para satisfazer a crescente demanda por combustíveis de transporte, respeitando as regulamentações impostas pela legislação.

Responsável por processar a maior parte dos combustíveis de transporte utilizados atualmente, a unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC) é também a que mais produz, em termos percentuais, emissões de gases sulfurados (SO_x), nitrogenados (NO_x) e gás carbônico na refinaria, tornando-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para minimizar as emissões e gerar combustíveis de melhor qualidade.

O crescente interesse em melhorar a qualidade dos combustíveis de transporte, com o propósito de obedecer às leis de proteção ambiental e melhorar a eficiência do processo de FCC, tem promovido o desenvolvimento de novos catalisadores.

O catalisador de FCC possui uma formulação adequada levando em consideração as características da carga processada, dos produtos esperados, assim como dos equipamentos e custos envolvidos. São sistemas complexos, sob a forma de microesferas com tamanho médio de partícula de 60 μm, constituídos por um componente ativo (zeólita), um sistema ligante, uma matriz ativa à base de alumina, uma matriz inerte (caulim) e aditivos.[1]

Desde a década de 60 as zeólitas têm sido utilizadas como os componentes ativos dos catalisadores de FCC.[2] As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos[3,4] capazes de transformar moléculas hidrocarbônicas presentes na carga em moléculas de menor peso molecular e maior valor agregado, por craqueamento destas na superfície dos seus sítios ácidos. As características que tornam promissor o uso de materiais zeolíticos em catálise são: elevada atividade catalítica, elevada área específica e capacidade de adsorção, estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos; além de uma complexa rede de canais e/ou cavidades com dimensão uniforme, que lhes confere diferentes tipos de seletividade aos reagentes, ao estado de transição e aos produtos.[5,6]

A zeólita utilizada como principal componente ativo do catalisador de FCC é a zeólita USY (*Ultra-Stable* Y) por apresentar, dentre outras características, elevada atividade catalítica, assim como estabilidade térmica e hidrotérmica nas condições operacionais da unidade. As zeólitas podem ser utilizadas, ainda, como aditivos, como é o caso da zeólita

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*-5), adicionada ao catalisador de FCC com a finalidade de aumentar a octanagem da gasolina processada, assim como a produção de olefinas leves.[7,8]

Apesar da extensa aplicação das zeólitas em processos catalíticos heterogêneos, ainda há grandes desafios no sentido da melhoria e adaptação de suas propriedades. Nesse contexto, o desenho de novos materiais zeolíticos aplicando-se novas estratégias de síntese ou através de modificações pós-síntese surge como ferramenta para conferir diferentes propriedades e funções a estes materiais microporosos.

De modo geral, zeólitas são preparadas por síntese hidrotérmica via sol-gel, sob pressão autógena, entre 20 °C e 300 °C, envolvendo a adição de: fontes de silício e alumínio; agente direcionador de estrutura (*Structure Directing Agent*, SDA), também conhecido como *template*; agente mineralizante e solvente. A realização de pequenas modificações na composição do gel ou na duração da síntese afetam fortemente a estrutura obtida, como demonstrado por Rimer *et al*.[9-11] Trabalhos preliminares do nosso grupo confirmaram tal afirmativa, demonstrando que o uso de bagaço de cana-de-açúcar como *template* adicional sacrificial à síntese de zeólitas ZSM-5 permite a obtenção de nanocristais com morfologia muito peculiar,[12] impactando de forma positiva a atividade, seletividade e estabilidade do material em reações de síntese de olefinas a partir de metanol (*Methanol to Olefins*, MTO).[13]

A seletividade dos catalisadores zeolíticos depende do tamanho e da forma dos microporos presentes nestes materiais, podendo ser alterada por meio da geração de mesoporosidade. O preparo de catalisadores mesoporosos[14] pode auxiliar no craqueamento de frações pesadas do petróleo, uma vez que facilitam o acesso de moléculas volumosas aos sítios ácidos situados no interior dos poros da zeólita. Estudos recentes demonstram que zeólitas hierárquicas (contendo micro, meso e até mesmo macroporos) apresentam maior atividade para reações catalíticas e maior seletividade aos produtos, quando comparadas às zeólitas microporosas e materiais mesoporosos amorfos.[15]

As zeólitas possuem sítios ácidos tanto no interior dos poros quanto na superfície externa. O papel da localização dos sítios ácidos no craqueamento de hidrocarbonetos influencia tanto a atividade quanto a seletividade do catalisador, podendo ser estudado utilizando-se metodologia de passivação dos sítios ácidos da superfície externa. Estudos mostram que a deposição de uma camada de sílica inerte sobre a superfície externa e sobre as regiões de "boca" de poros dos cristais zeolíticos pode ser utilizada para controlar a seletividade de forma de zeólitas ZSM-5. [16,17]

Inserido neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi o preparo de catalisadores zeolíticos com parâmetros bem definidos, para aplicação em catálise ácida.

A etapa inicial do trabalho envolveu o preparo de catalisadores zeolíticos por meio de duas estratégias: (1) modificações pós-síntese de zeólitas obtidas por rotas comerciais para melhoramento das propriedades texturais ou desativação dos sítios ácidos externos; (2) síntese hidrotérmica através de metodologia não convencional, na presença de compostos derivados da biomassa de cana-de-açúcar.

Em seguida, os catalisadores preparados foram caracterizados por técnicas diversas: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), ressonância magnética nuclear (RMN), fisissorção de nitrogênio e troca isotópica H/D.

Na etapa subsequente, avaliou-se o desempenho catalítico dos materiais sintetizados. As zeólitas preparadas por modificação pós-síntese foram testadas nas reações de craqueamento do n-hexano e ciclo-hexano, enquanto as zeólitas ZSM-5 sintetizadas na presença de biomassa foram testadas também na reação de craqueamento de n-hexano e na reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos (*Methanol to Hydrocarbons*, MTH). Finalmente, investigou-se o efeito das propriedades físico-químicas das zeólitas preparadas na atividade/ seletividade das reações supracitadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Processo FCC

Um dos principais processos (com as inovações tecnológicas recentes) na indústria de refino de petróleo é o processo de FCC, que converte frações pesadas provenientes da destilação à vácuo do petróleo, como o gasóleo, em produtos nobres como a gasolina, óleo diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP).[8,18]

O refino do petróleo está sempre submetido às mudanças do mundo econômico, social e político. Particularmente o FCC, uma tecnologia madura e essencial na indústria de refino. Por processar a maior parte da gasolina e ainda ser um processo relativamente barato, quando comparado a outras tecnologias de conversão como o hidrocraqueamento, e razoavelmente flexível quanto ao tipo de carga e produto obtido (olefinas, gasolina, GLP, LCO), novos desafios passaram a ser a rotina. Desenhada inicialmente para processar uma carga mais leve, proveniente de um petróleo importado, foi notável a adaptação da unidade e, sobretudo dos catalisadores, no processamento do petróleo nacional. Em algumas localidades é possível produzir mais GLP, noutras mais propeno e recentemente necessita-se de maior teor na faixa da gasolina, sem contar com a contínua necessidade de maior produção de compostos na faixa do diesel. Uma vez que percentualmente é a unidade que mais produz compostos como SO_x, NO_x e CO_2 na refinaria, a crescente legislação e restrição ambiental coloca também na berlinda este processo e novas adaptações como tecnologias inovadoras terão de ser desenvolvidas para minimizar as emissões.

De maneira bastante resumida, o processo FCC é composto por três estágios: reação, separação e regeneração. Em um processo FCC convencional, no primeiro estágio, a carga líquida é introduzida na parte inferior do reator (*riser*), onde é vaporizada a 300 °C, e entra em contato com o catalisador previamente aquecido a 700 °C por um curto intervalo de tempo (3-5 segundos), levando a uma temperatura de reação em torno de 530 °C. A pressão no riser varia de 49 a 147 kPa. Os vapores do óleo são arrastados juntamente com o catalisador até o topo do riser, ocorrendo nesse percurso as reações de craqueamento catalítico, de natureza endotérmica. Grande quantidade de coque é gerada durante a reação e se deposita no catalisador, diminuindo a atividade catalítica do mesmo pelo bloqueio dos sítios ativos. No segundo estágio, o catalisador é separado dos produtos reacionais através de ciclones e transportado para o regenerador, onde ocorre a queima do coque. As reações que ocorrem no

regenerador são exotérmicas, levando a temperaturas em torno de 700 °C, e à produção de uma mistura de gases composta por N_2, NO_x, SO_x, CO, CO_2, H_2O, O_2 e particulados. Após esta etapa, o catalisador regenerado inicia assim, um novo ciclo. Os produtos da reação de craqueamento catalítico são enviados para torres de destilação para que ocorra sua separação em frações de interesse. Esquema simpificado do processo de FCC é descrito na Figura 1. [19-21]

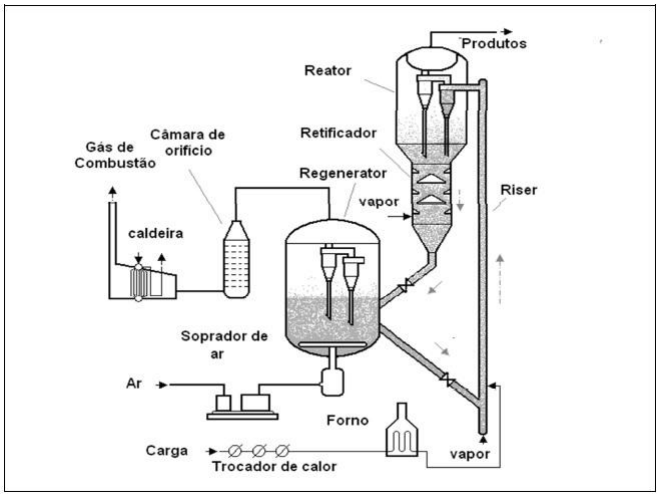


Figura 1. Esquema simplificado do processo de FCC.[20]

O coque produzido durante o processo de craqueamento é composto por cadeias poliméricas de alta massa molar e elevada porcentagem de carbono.[22]

Produtos do FCC: combustíveis de transporte

A gasolina automotiva é um dos produtos mais importantes do processo FCC. Obtida do craqueamento catalítico das frações de gasóleo e nafta, é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos, olefínicos, aromáticos, parafínicos e compostos oxigenados, contendo de 4 a 12 átomos de carbono, cuja faixa de destilação varia entre 30 e 220 °C. As especificações técnicas da gasolina automotiva comercializada em território brasileiro são estabelecidas pela Portaria ANP N°309 de 27 de dezembro de 2001 (ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).[23]

A octanagem, ou índice de octanas, é um dos parâmetros utilizados para caracterizar a qualidade da gasolina. Pode ser definida como a capacidade que o combustível tem, em

mistura com o ar, de resistir a altas temperaturas na câmara de combustão, sem sofrer detonação. A detonação também é conhecida como batida de pino e pode destruir o motor. Quanto maior a octanagem do combustível, maior será a sua resistência à detonação, e, por conseguinte, maior o seu poder calorífico.[24]

A octanagem dos hidrocarbonetos pode ser correlacionada com a estrutura química destes, como mostra a Tabela 1, adaptada do artigo de Griffths *et al*.[25] Nota-se que, para o n-heptano, n-hexano, n-pentano e n-butano a octanagem cresce de zero até 94. A mesma tendência ocorre com a inclusão de uma ramificação metila e quando se inclui, por exemplo, um carbono quaternário, como no caso do 2,2-dimetil-pentano, em que a octanagem aumenta muito comparada ao composto linear com cinco átomos de carbono. Nota-se ainda a elevada octanagem para duas metilas seqüenciais, comparando-se o 2,3-dimetil-butano ao n-hexano. Compostos cíclicos também foram estudados, sendo alguns incluídos na Tabela 1.[25-27]

Tabela 1. Relação entre estrutura química e octanagem de hidrocarbonetos.[25]

Composto	**Octanagem**
N-heptano	0
N-hexano	25
3-Metil-hexano	52
N-pentano	62,5
Etil-ciclopentano	67
Metil-ciclo-hexano	73
1,2-Dimetil-ciclopentano	81
2,2-Dimetil-ciclopentano	92
2,2-Dimetil-pentano	92
N-butano	94
2,3-Dimetil-butano	104,3
Metil-benzeno	120

O diesel é o combustível derivado do petróleo mais utilizado no Brasil. É constituído basicamente por uma matriz de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia, e por substâncias contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio em baixas concentrações. O diesel apresenta ponto de ebulição na faixa de 160 a 360 °C aproximadamente, e matriz de hidrocarbonetos preferencialmente alifáticos. A composição química do diesel pode variar em função do tipo de carga processada, das condições de processamento utilizadas na refinaria, influenciando a qualidade do combustível.[24]

Um dos parâmetros que caracteriza a qualidade e eficiência do diesel é o Número de Cetano (NC). O NC avalia o poder de auto-ignição do diesel, necessário para a ocorrência da combustão nos motores do ciclo diesel. A matriz predominantemente alifática do diesel lhe confere caráter de auto-ignição. [28]

O ensaio para determinar o NC de um combustível é realizado comparando-se as características de auto-ignição do combustível teste com as características de um combustível padrão composto por uma mistura de n-hexadecano, também conhecido com cetano, cujo valor de NC =100, e α-metil-naftaleno, que apresenta NC = 0.[28]

Combustíveis com elevado teor de parafinas apresentam altos valores de NC, apresentando uma melhor combustão no motor do ciclo diesel. Combustíveis ricos em aromáticos apresentam baixo NC, o que acarreta perda da potência do motor, aumento do consumo de combustível e produção de fuligem, dentre outras desvantagens. Portanto, quanto maior o NC do diesel, melhor a qualidade deste. Os valores mínimos de NC para o diesel comercializado no Brasil são estipulados pela Resolução ANP N°50 de 23 de dezembro de 2013.[29]

Sobre a ótica de obter um melhor combustível, deve-se focar não somente na produção de gasolina, mas em outras possibilidades, como implementar a produção de compostos na faixa do diesel e ainda produzir também insumos petroquímicos que poderiam, em regimes mais severos de conversão, serem convertidos em uma gasolina de alta octanagem.

As olefinas leves, principalmente eteno e propeno, são insumos petroquímicos passíveis de serem convertidos em compostos de alta octanagem. Através da oligomerização, estas olefinas podem ser transformadas em compostos naftênicos. Na indústria petroquímica, eteno e propeno são matérias-primas muito importantes utilizadas principalmente para a produção de polietileno e polipropileno, respectivamente, havendo crescente demanda destas olefinas leves ao longo dos anos. Vale ressaltar que olefinas também são produzidas durante o processo FCC.[30,31]

2.1.1 O Catalisador de FCC

O catalisador exerce papel fundamental na unidade de FCC, pois governa a distribuição de produtos e a conversão do petróleo, envolvendo essencialmente a ruptura das ligações C-C dos hidrocarbonetos constituintes desta matriz. Os primeiros catalisadores a serem utilizados no craqueamento de petróleo foram as argilas naturais, sendo pioneira a aplicação da argila do tipo bentonita.[32] Com o desenvolvimento do processo catalítico em leito fluidizado na década de 40, as argilas foram substituídas por catalisadores sintéticos, constituídos por sílica-alumina (SiO_2 – Al_2O_3), que apresentam elevada estabilidade térmica e mecânica, além de apresentar baixo teor de impurezas. Avanço expressivo ocorreu no âmbito do processo FCC com a utilização de zeólitas, aluminossilicatos com estrutura cristalina tridimensional e caráter ácido que permite a produção de gasolina com elevada octanagem.[3,4,8]

Comparativamente, os catalisadores zeolíticos apresentam uma maior atividade catalítica e diferente distribuição dos produtos formados, em relação aos catalisadores de sílica-alumina amorfa. O arranjo cristalino das zeólitas confere ao catalisador maior porosidade e maior área específica, permitindo um melhor acesso das moléculas aos sítios ativos. A elevada atividade catalítica das zeólitas força a diminuição de tempo de contato entre o catalisador e o óleo, aumenta a conversão da carga, além de permitir o uso de menores quantidades de catalisador no processo FCC.

Os catalisadores comerciais utilizados atualmente são constituídos basicamente por um componente ativo; uma matriz de óxidos inorgânicos que pode ser inerte (caulim), ativa (alumina) ou sintética (sílica); e aditivos, como citado anteriormente.[8]

A zeólita é o principal componente ativo do catalisador, maior responsável pela atividade catalítica no craqueamento, estando presente em quantidade variável nos catalisadores comerciais (3 a 40% em massa). No entanto, a matriz ativa também apresenta funções catalíticas. Os cristais de zeólita se dispersam na matriz e, após passar pelo *spray-dryer* durante o preparo, formam partículas com propriedades físicas apropriadas para que o catalisador resista ao atrito devido aos choques com as paredes do reator na unidade. Os sítios ácidos da matriz ativa permitem um craqueamento inicial de moléculas pesadas presentes na carga que, devido ao seu diâmetro cinético, não penetram nos poros da zeólita. Após o craqueamento inicial, as moléculas pesadas são transformadas em moléculas menores capazes de acessar os poros das zeólitas, maximizando assim a conversão.[8,33]

O principal componente ativo do catalisador de FCC é a zeólita USY, que apresenta elevada estabilidade térmica e hidrotérmica nas condições operacionais do processo em questão. A zeólita USY aumenta o rendimento do processo de produção de gasolina de alta octanagem uma vez que promove reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, além de diminuir a formação de coque.[34,35]

As cargas de petróleo estão normalmente impregnadas com metais como níquel e vanádio, que podem destruir a estrutura cristalina da zeólita ou até mesmo alterar a seletividade aos produtos. Deste modo, a adição ao catalisador de materiais que atuam como trapas metálicas (aditivos) permite que os metais supracitados permaneçam inativos. Outros aditivos podem ser acrescentados ao catalisador com funções diversas de, e. g., aumentar a octanagem da gasolina e a formação de olefinas leves, craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados, obter uma combustão total do coque ou até mesmo reduzir as emissões de sulfurados (SO_x) e nitrogenados(NO_x).[36]

A utilização de aditivos à base de zeólitas ZSM-5 permite aumentar a octanagem da gasolina através da isomerização de olefinas lineares, contendo cinco ou mais átomos de carbono, em olefinas ramificadas. O uso de ZSM-5 permite, ainda, por craqueamento de olefinas na faixa de destilação da gasolina, maximizar a produção de olefinas leves via mecanismo unimolecular (cisão β), gerando eteno, propeno e butenos.[37,38]

O material inerte é utilizado basicamente como diluente para melhorar a resistência mecânica do catalisador, não interferindo na atividade catalítica do mesmo. A matriz sintética, que pode ser sílica aglutinante, tem a função de aglutinar, numa mesma partícula sólida, os componentes do catalisador, servindo como suporte, podendo conferir acidez ao catalisador.[8]

2.1.2 Transformações de hidrocarbonetos sobre sólidos ácidos

As transformações de hidrocarbonetos são de suma importância para a indústria química e petroquímica, o que pode ser constatado pelo grande número de publicações na literatura,[39-41] sendo a ativação de hidrocarbonetos ainda um tema de pesquisa intensa. A inércia química destes compostos foi superada pela utilização de altas temperaturas e catalisadores sólidos fortemente ácidos [42-44] e constituem-se temas inseparáveis à reação de hidrocarbonetos saturados e insaturados.

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre sólidos ácidos consiste na quebra da cadeia hidrocarbônica na ligação covalente C-C. Por ser uma reação de natureza altamente endotérmica, do ponto de vista termodinâmico, esta reação é favorecida a altas temperaturas e baixas pressões, [36,45] além de envolver uma enorme gama de parâmetros e variáveis de processos, dentre as quais merecem destaque as propriedades físico-químicas do catalisador utilizado e da carga hidrocarbônica processada, assim como as condições reacionais aplicadas no processo (temperatura, pressão, tempo, etc). O conhecimento destas propriedades pode auxiliar na otimização do processo de craqueamento para obtenção de produtos específicos.

Uma técnica amplamente utilizada, com a finalidade de ajustar e/ ou otimizar o processo nas unidades de FCC, é o estudo do craqueamento de moléculas modelo representativas das frações do petróleo. Por meio desta técnica é possível determinar parâmetros cinéticos, desenvolver mecanismos reacionais e projetar novos catalisadores de acordo com a demanda do mercado. [46,47]

2.1.2.1 Reações catalisadas por sítios ácidos

São diversas as reações podem ocorrer na presença de um sítio ácido, e.g., craqueamento, isomerização, oligomerização, transferência de hidrogênio, alquilação, etc.[48,49] É amplamente aceito que, para que todas essas reações ocorram, o mecanismo de ativação de hidrocarbonetos sobre sólidos ácidos ocorre por adição de um próton ou abstração de um hidreto, envolvendo a formação de um carbocátion no estado de transição.

<u>Química de carbocátions</u>

A transformação de hidrocarbonetos sobre catalisadores ácidos ocorre através da formação de carbocátions como intermediários reacionais.[36,50,51] Os carbocátions podem ser formados por três rotas diferentes: protonação, abstração de hidreto ou como resultado de outra reação. O termo carbocátion foi proposto por Olah para designar qualquer espécie catiônica do carbono.[52,53] Existem dois tipos diferentes de carbocátions: carbênio, o mais comum, possui estrutura planar com hibridização sp^2 no carbono catiônico e um sexteto eletrônico (carbono tricoordenado); e carbônio, que apresenta um átomo de carbono

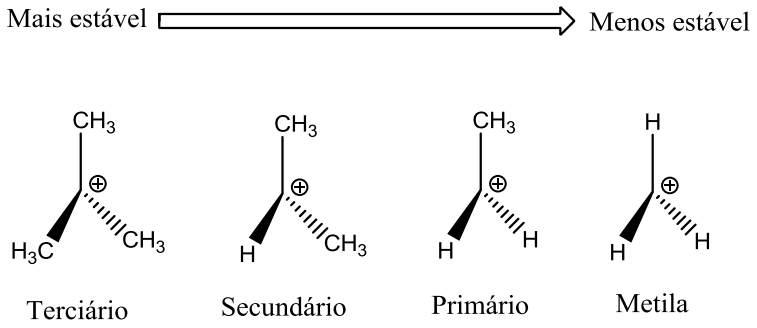
pentacoordenado (com octeto eletrônico completo) com uma ligação de três centros e dois elétrons,[54,55] onde três átomos compartilham um par de elétrons.

Na Figura 2 consta uma representação esquemática dos íons carbênio (Figura 2 (A)) e dos íons carbônio (Figura 2 (B)). [48, 49,56]

(A) (B)

Figura 2. Representação esquemática dos íons carbênio (A) e carbônio (B). [48]

A estabilidade do carbocátion é um parâmetro que deve ser levado em consideração no estudo de possíveis intermediários reacionais, uma vez que a transformação de hidrocarbonetos via carbocátions altamente instáveis é muito improvável. Diversos fatores, tanto intra-moleculares quanto originados pelo ambiente externo, podem afetar a estabilidade dos carbocátions. O carbocátion pode ser altamente estabilizado, por exemplo, na presença de uma ligação dupla próxima ao carbono carregado positivamente, e.g. íon benzênio, ou se um grupo que atrai elétrons existe na molécula, e.g. Cl. Por outro lado, a presença de um contra-íon ou de um sólido polarizante (e.g. zeólita) próximo ao carbocátion pode influenciar na estabilização dessa espécie. Considerando a formação de carbocátions saturados não-cíclicos, uma regra deve ser considerada: quanto maior o grau de substituição do carbono que contém a carga positiva, maior a estabilidade do carbocátion. De fato, a ocorrência de um carbocátion em um carbono contendo três grupos substituintes (carbocátion terciário) é mais comum do que a ocorrência em um carbono contendo apenas um grupo substituinte (carbocátion primário) (Figura 3). [48,57]



ΔH_f (kJ.mol^{-1})	66	96	199	416

Figura 3. Estabilidade de carbênios.[57]

2.1.2.2 Propostas de mecanismos de ativação de hidrocarbonetos

a) <u>Protonação de alcanos</u>

O mecanismo de ativação de hidrocarbonetos mais amplamente aceito é o de Haag e Dessau.[58] Também conhecido como craqueamento protolítico, consiste na transferência de um próton do catalisador ácido (e.g. zeólita) para um alcano, formando um íon carbônio como estado de transição. A protonação do alcano é realizada no sítio ácido de Brønsted do catalisador. [36,48,57-60] O estado de transição instável (íon carbônio) então colapsa, formando um alcano menor (ou hidrogênio molecular) e um íon carbênio, o qual devolve o próton ao catalisador para formar alcenos. A transformação de alcanos via íons carbônio ocorre através de uma reação unimolecular, sendo favorecida em catalisadores zeolíticos contendo poros de tamanho médio que permitem a ocorrência desta reação enquanto restringem a reação bimolecular (transferência de hidreto) devido a limitações estereoquímicas nos poros. Os produtos de craqueamento incluem metano e etano, assim como H_2. Este mecanismo se torna evidente apenas em temperaturas de aproximadamente 527 °C ou mais elevadas, sendo cineticamente significante quando a concentração de alcenos é baixa, pois os alcenos são receptores de prótons melhores que os alcanos.[45,61]

Cabe ressaltar que a formação do estado de transição íon carbônio pode ocorrer por uma protonação direta das ligações sigma (σ) C-C ou C-H, mecanismo de protólise. [44,62]

Louis *et al.*[63] realizaram um estudo utilizando a substituição isotópica do hidrogênio ácido da zeólita Y antes da reação com o isobutano, onde demonstraram que os primeiros produtos reacionais são HD e CH_3D, suportando o caminho reacional via protólise, provavelmente tanto da ligação C-H como da ligação C-C (Figura 4).[63] Estes resultados foram confirmados em outros trabalhos envolvendo Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , mostrando que muito se passa ao redor do carbono terciário. Assim, toda a química dos hidrocarbonetos em zeólitas é governada pela química de carbocátions e, portanto, as reações seguirão o mecanismo de Markovnikov, logo formando carbonos mais substituídos. Na Figura 4 são ilustrados os produtos iniciais da ativação e reação do isobutano sobre zeólita HY (H-Zeo) à temperatura de 200 °C, e o ciclo auto-catalítico da reação do isobutano com zeólita Y deuterada (D-Zeo). [63]

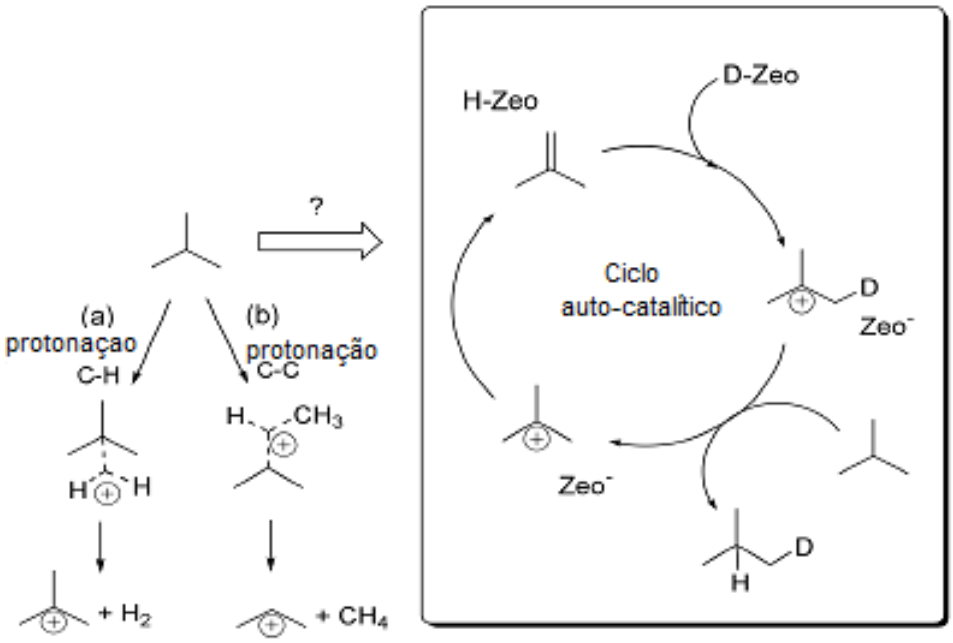


Figura 4. Produtos iniciais da ativação e reação do isobutano em HY e ciclo autocatalítico.[63]

b) <u>Protonação de alcenos</u>

Existem propostas de que a etapa de iniciação se dê através da protonação de um alceno pelo catalisador ácido, como ilustrado na Figura 5. Neste caso, o hidrogênio ácido do catalisador realizaria um ataque à ligação dupla do carbono, levando à formação de um íon carbênio no estado de transição. A ativação de hidrocarbonetos via íons carbênio envolve reação bimolecular, necessitando que os poros do catalisador sejam suficientemente largos para que a reação ocorra.[61]

Os alcenos em questão podem ser provenientes de impurezas na carga, produtos de reações de desidrogenação devido à presença de traços de metal ou altas temperaturas (desidrogenação térmica), ou ainda serem produtos da abstração de hidreto de alcanos. [61]

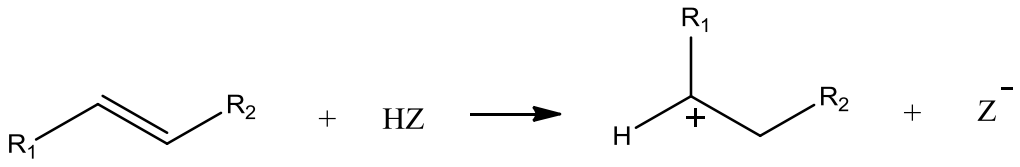


Figura 5. Transferência de próton da zeólita (HZ) para o hidrocarboneto.

c) <u>Abstração de hidreto</u>

Um outro exemplo é a ativação do hidrocarboneto através da abstração de um hidreto de alcano pelo sítio ácido de Lewis do catalisador, como ilustrado na Figura 6. [48,49,64-66]

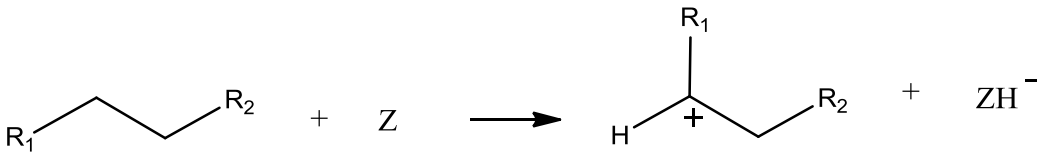


Figura 6. Abstração de hidreto pelo sítio ácido de Lewis da zeólita.[48]

2.1.2.3 Reações secundárias e/ou sequenciais

Uma vez sob a forma de carbênio, o hidrocarboneto pode ser transformado através de reações diversas, sendo apresentados a seguir alguns exemplos.

a) <u>Transferência de hidreto</u>

Pode ocorrer, dentre outros casos, transferência de hidreto de um alcano para um íon carbênio adsorvido, reação bimolecular favorecida em zeólitas de poros médios (Figura 7).

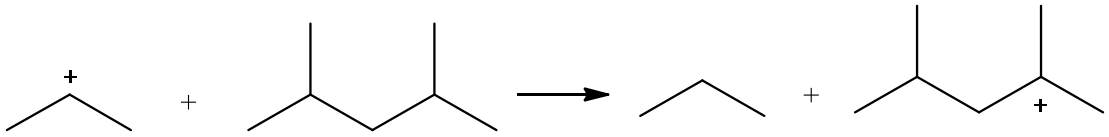


Figura 7. Transferência de hidreto entre alcano e íon carbênio.[48]

b) <u>Cisão β</u>

A cisão β promove, em um íon carbênio, a quebra da ligação C-C ou C-H localizada na posição β em relação ao carbono carregado positivamente (Figura 8).[48]

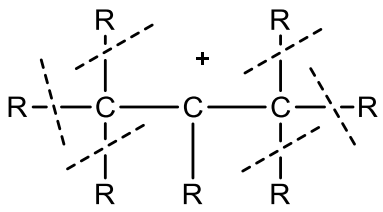


Figura 8. Ligações C-C e C-H suscetíveis à cisão β (R: H, CH_3, C_2H_5 ...).[48]

O mecanismo da reação de craqueamento através da cisão β corresponde ao ataque eletrofílico da ligação C-C, localizada na posição β à carga positiva, ao carbono tricoordenado, levando à formação de um carbênio menor e de uma olefina, como ilustrado na Figura 9.[48]

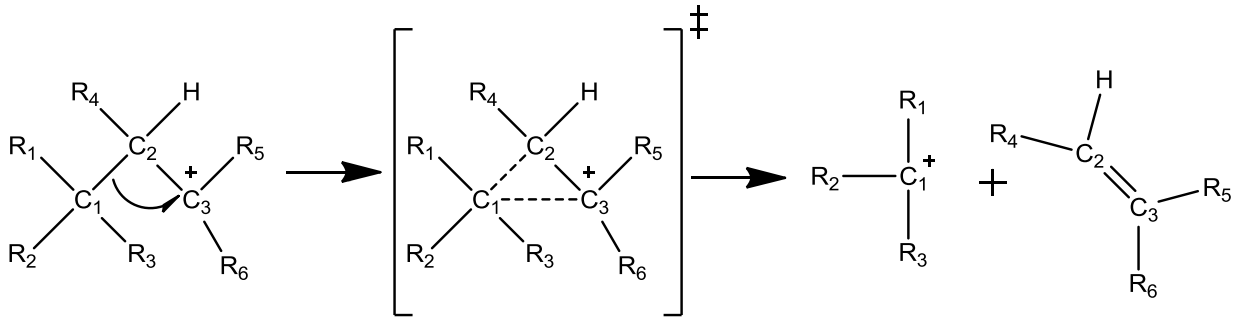


Figura 9. Reação de craqueamento por cisão β (R_n: H, CH_3, C_2H_5 ...). [48]

A natureza do carbocátion antes e depois da cisão está relacionada diretamente com a taxa da reação. Como exemplo, os tipos de cisão β possíveis em íons carbênio secundários e terciários e as taxas de reação relativas de cada tipo de cisão β para o craqueamento de n-decano num catalisador bifuncional Pt/HUSY são apresentadas na Tabela 2.[67]

Tabela 2. Taxas de reação relativas para transformação de n-decano sobre zeólita HUSY.[67]

Transformação	**Íons Carbênio envolvidos**	**Taxa de Reação Relativa**
Tipo A	Terciário → Terciário	1050
Tipo B1	Secundário → Terciário	2,8
Tipo B2	Terciário → Secundário	1
Tipo C	Secundário → Secundário	0,4
Tipo D	Secundário → Secundário	≈ 0

c) <u>Isomerização</u>

A isomerização ocorre através de um mecanismo intramolecular tanto em moléculas cíclicas quanto em acíclicas. Inicialmente, serão descritos apenas os mecanismos em moléculas acíclicas, nas quais dois tipos de isomerização são possíveis: [48]

Isomerização Tipo A

Este tipo de isomerização modifica a estrutura do carbocátion sem alterar o grau de ramificação da molécula. Baseia-se no deslocamento de um grupo alquila carregado negativamente para um carbono carregado positivamente, o que geralmente é possível quando estas duas espécies distam de um ou dois carbonos.[68] O mecanismo de isomerização Tipo A é descrito na Figura 10.

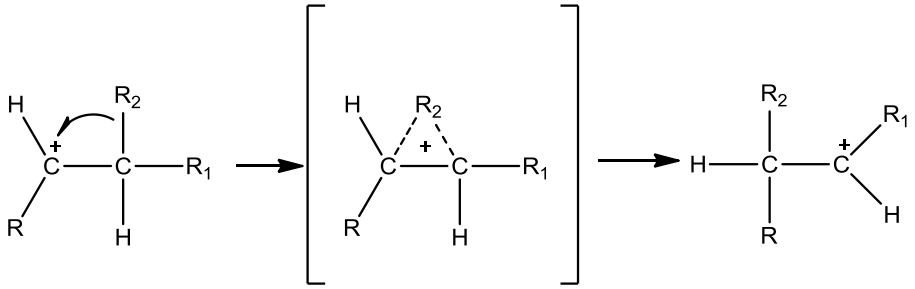


Figura 10. Isomerização Tipo A: migração do grupo alquila (R_2). [62]

Isomerização Tipo B

Trata-se do rearranjo da estrutura do íon com modificação do grau de ramificação. A isomerização de um carbocátion linear para um ramificado através da migração de um grupo alquila terminal é desfavorável termodinamicamente, uma vez que tal processo requer a formação de um carbocátion primário como intermediário. É geralmente aceito que esta transformação ocorra através da formação de um carbocátion cíclico, sendo o ciclopropano protonado o mais bem conhecido. No mecanismo de isomerização tipo B apresentado na Figura 11 (adaptado de Mota) [53] são apresentados dois tipos de ciclopropano protonado (i e ii).

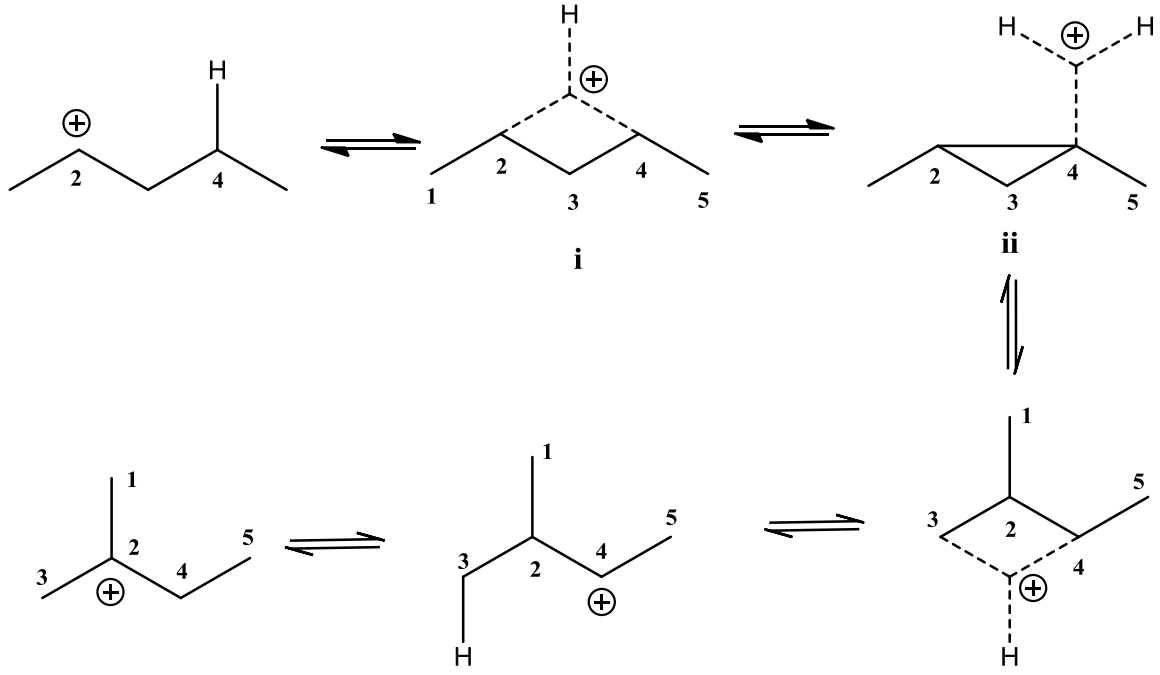


Figura 11. Exemplo de Isomerização Tipo B.[53]

<u>Oligomerização</u>

É uma reação que promove a formação de ligações C-C, gerando hidrocarbonetos com massa molecular mais elevada do que o dos hidrocarbonetos presentes na carga. É uma reação exotérmica favorecida termodinamicamente por baixas temperaturas e pressões elevadas, responsável pela formação de coque.[45]

O mecanismo reacional da oligomerização é o inverso da cisão β, tratando-se de um mecanismo bimolecular favorecido em catalisadores ácidos com poros largos e elevada densidade de sítios ácidos.[69,70] De modo geral, as reações de oligomerização sobre catalisadores ácidos são seguidas do craqueamento dos oligômeros formados, principalmente a altas temperaturas, levando à modificação da distribuição de produtos.[70,71] Na Figura 12 é ilustrada uma rota de oligomerização/craqueamento que ocorre para molécula de alcano. Vale ressaltar que, para moléculas de alcenos o mecanismo é o mesmo, porém sem a etapa de transferência de hidreto.

A reação de oligomerização nos sítios ácidos do catalisador ocorre via íons carbênio (R_m^+), que podem ser formados na etapa de iniciação do mecanismo de craqueamento catalítico, por exemplo. O íon carbênio formado pode reagir com uma olefina ($A_n^=$) e formar

um íon carbênio maior (R_{m+n}^{+}), o qual pode sofrer uma cisão β originando um alceno ($A_p^{=}$) e um carbênio menor (R_{m+n-p}^{+}). Este carbênio pode receber um próton, por transferência de hidreto, de uma molécula de alcano da carga (R_mH), formando outro carbênio (R_m^{+}) e dessorver um alcano ($R_{m+n-p}H$) diferente do inicial (R_mH).[62]

Na Figura 12, como citado anteriormente, é representada uma rota de craqueamento para uma molécula de alcano (R_mH) envolvendo a oligomerização de um alceno (A_n) com um íon carbênio (R_m^{+}) e subseqüente cisão β e transferência de hidreto.

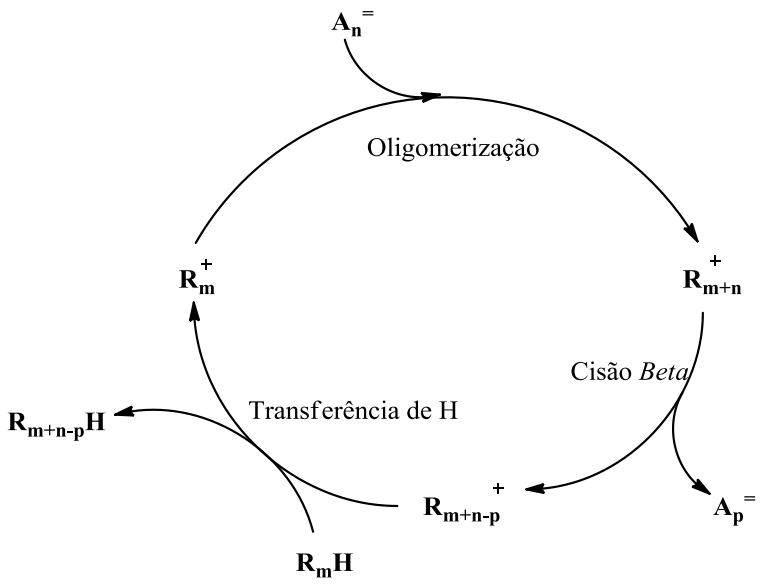


Figura 12. Rota de craqueamento para uma molécula de alcano (R_mH).[62]

2.2 Zeólitas

2.2.1 Histórico

A primeira zeólita natural, denominada de Estilbita ($NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$), foi descoberta numa mina de cobre na Suécia, em 1756, pelo mineralogista sueco Alex Fredrick Cronstedt. Cronstedt observou que, ao ser aquecido, o mineral liberava grande quantidade de vapor d'água, dando a impressão de estar fervendo. Isto fez com que ele nomeasse o material de zeólitas, termo originado da conjugação das palavras gregas *zeo* e *lithos* ("pedra que ferve").[72]

2.2.2 Estrutura

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, pertencentes à família dos tectossilicatos. Estruturalmente, são formadas por uma rede tridimensional de tetraedros de TO_4 (T = Si, Al...) conectados entre si através do compartilhamento de átomos de oxigênio.[36,73] O arranjo de tetraedros, além de gerar estruturas contendo poros e cavidades de dimensões moleculares (~ 3-15 Å) que conferem às zeólitas uma estrutura porosa, serve para formar subunidades e, finalmente, enormes redes denominadas malhas elementares.[36] O volume vazio dos canais e cavidades presentes nas zeólitas normalmente é ocupado por moléculas de água e cátions extra-rede, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo desidratação e troca iônica reversíveis, [74,75] não havendo alteração na estrutura da zeólita no caso de remoção de água ou troca de cátions.[76]

As malhas elementares são compostas por subunidades denominadas de celas unitárias. A cela unitária é um parâmetro que define o número de átomos que conformam o ordenamento espacial básico, que se repete em toda a rede cristalina, representando uma forma geométrica determinada.[77]

A fórmula geral da célula unitária da zeólita é: [36]

$$\mathbf{M_{x/n}\,(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y\,.z\,H_2O}$$

Onde M é o cátion metálico (alcalino ou alcalino-terroso) extra-rede que equilibra a carga negativa associada aos íons alumínio da rede, e se distribui na estrutura de forma a minimizar a energia livre do sistema;[78] n é a carga do cátion; x e y são valores inteiros tais que $y/x > 1$ e representam, respectivamente, os números de Al e Si por célula unitária; e z é o número de moléculas de água por célula unitária.[79] A razão y/x representa a razão atômica Si/Al, cujo valor mínimo observado é 1 pois, de acordo com a regra de Loewenstein, a ligação direta entre dois tetraedros de AlO_4^- não é favorável devido à repulsão entre as cargas negativas (não existe ligação Al-O-Al) na rede.[80] Não existe limite definido para o valor máximo da razão Si/Al, podendo variar até o valor infinito,[36] para a obtenção de materiais contendo apenas átomos de silício, tais como polimorfos da sílica (SiO_2), por exemplo, a Silicalita.

A arquitetura da rede das zeólitas pode ser caracterizada em termos do tamanho dos poros e da dimensionalidade do sistema de canais. Os tetraedros TO_4, que são considerados as unidades de construção primária das zeólitas, ligam-se entre si formando unidades de construção secundária (SBU, *Secondary Building Units*)[81], as quais consistem de estruturas de n-anéis, podendo conter de 3 a 16 tetraedros, onde cada vértice representa o centro de um tetraedro. As SBU's se auto-organizam para formar uma série de canais interconectados ou um sistema de cavidades na estrutura, e a conexão entre anéis de diferentes dimensões podem levar à formação de estruturas tridimensionais diversificadas.[81,82] Vale ressaltar que as SBU's refletem apenas o esqueleto de aluminossilicatos, isto é, a posição relativa dos átomos de Si, Al e O no espaço, excluindo considerações relativas ao cátion de compensação e moléculas de água presentes nas cavidades e canais da zeólita. São conhecidos 23 tipos de SBU's, dos quais 16 se encontram ilustrados na Figura 13.[81]

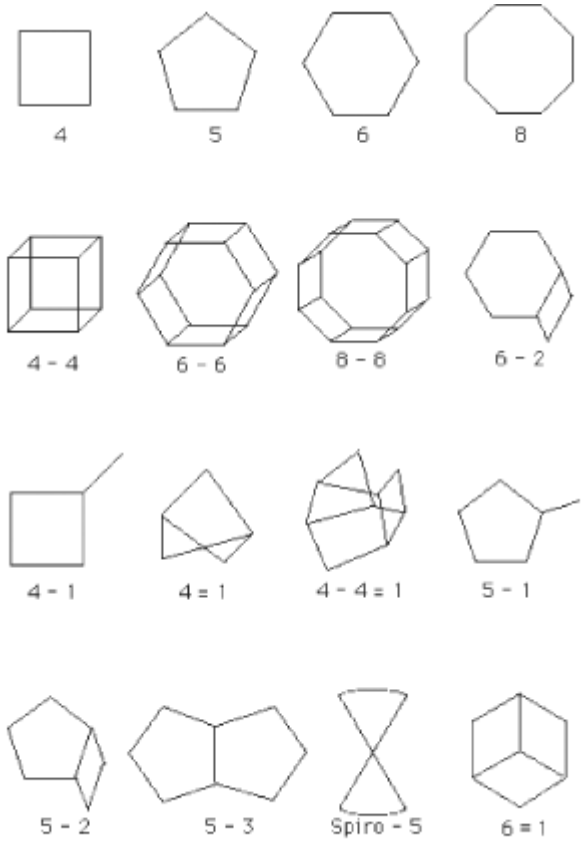


Figura 13. Unidades de construção secundárias (SBU's) das zeólitas.[81]

A comissão da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) definiu um código composto por três letras para classificar as zeólitas, baseado somente na estrutura destas, independente da composição química. Como exemplo, o código FAU corresponde à estrutura faujasita, e MOR corresponde à mordenita.[36,81,83]

Os canais das zeólitas podem ser caracterizados em função do tamanho do anel que forma o poro. O tamanho da abertura é definido pelo número de átomos T (T = Si, Al...) e O presente no anel. Deste modo, as zeólitas podem ser classificadas em três categorias, em função de sua porosidade: [36]

- Zeólitas de poros pequenos (anel de 8 membros) – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm, por exemplo LTA e SOD;

- Zeólitas de poros intermediários (anel de 10 membros) – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm, por exemplo, MFI e TON;

- Zeólitas de poros largos – aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm, por exemplo, BEA e FAU.

- Zeólitas de poros extra-largos – aberturas com 14 átomos T e diâmetros livres superiores a 0,80nm, por exemplo, UTD-1.

Existem zeólitas contendo aberturas de poros com mais de 14 átomos T e diâmetros maiores que 0,8 nm. Como exemplo, temos as seguintes zeólitas sintetizadas: ITQ-37 (anel de 30 membros, ≈ 2,6 nm) [84]; ITQ-43 (anel de 28 membros, ≈ 2,2 nm)[14] e PKU-12 (anel de 20 membros, ≈ 1,3 nm).[85]

Outra classificação muito comum é apresentada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), que classifica materiais porosos como as zeólitas, em função do tamanho dos poros: [86]

- Sólidos Microporosos – poros com diâmetro de abertura menor que 2 nm
- Sólidos Mesoporosos – poros com diâmetro de abertura entre 2 e 50 nm
- Sólidos Macroporosos – poros com diâmetro de abertura maior que 50 nm.

As zeólitas naturais podem ser encontradas em abundância em diversos ambientes geológicos, destacando-se dentre estes ambientes as rochas vulcânicas, especialmente lavas basálticas, e jazimentos associados às rochas sedimentares ou vulcano-sedimentares.[87] As formas de ocorrência natural têm baixo valor de mercado pois quase sempre apresentam impurezas indesejadas em quantidade considerável, além da ampla variedade de composições, tornando inviável a aplicação comercial destes materiais em larga escala.[88] Deste modo, esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de metodologias que permitam obter estes materiais em escala laboratorial com características pré-determinadas, e que permitam a reprodução em larga escala.[89]

Um significativo avanço no campo de zeólitas ocorreu em 1948, quando Barrer e colaboradores desenvolveram a primeira metodologia para síntese de zeólitas, baseada na conversão de fases minerais sob ação de soluções salinas concentradas, em temperaturas na faixa de 180 a 270 °C.[3,90,91] Milton e Breck, da Union Carbide Corporation, foram responsáveis pela descoberta e síntese das zeólitas A, X e Y em 1949, [92] que começaram a ser comercializadas em 1954 como uma nova classe de materiais para separação e purificação,

sendo a primeira aplicação na secagem de gás natural e gás refrigerante.[36] Desde a primeira descoberta, a família de zeólitas continuou crescendo e atualmente mais de 200 estruturas de zeólitas já foram identificadas, das quais cerca de 60 foram encontradas na natureza.[93] Atualmente, as zeólitas sintéticas são as mais empregadas comercialmente, devido à sua composição uniforme, elevada pureza e possibilidade de modelar suas propriedades para aplicações industriais específicas.[82]

2.2.3 Aplicações das zeólitas

Durante 200 anos as zeólitas foram utilizadas como artigos de joalheria e como peças de exposição em museus geológicos pela beleza de seus cristais. A descoberta de grandes bacias sedimentares e o desenvolvimento de zeólitas sintéticas favoreceu uma mudança de panorama, permitindo a utilização destes materiais em aplicações diversas.

2.2.3.1 Troca iônica

As zeólitas apresentam, nos vazios de seus canais e cavidades, cátions de compensação fracamente ligados à estrutura da rede, podendo ser facilmente trocados com outros cátions em solução aquosa. Esta habilidade de troca é definida pela quantidade de cátions de compensação presentes na zeólita, que é diretamente proporcional à quantidade de espécies de Al tetraédrico presente na estrutura. Logo, quanto maior o teor de Al da zeólita, maior a capacidade de troca catiônica desta.[94] A capacidade de troca iônica das zeólitas vem sendo usada para desenhar catalisadores heterogêneos para a química fina.

Um dos campos de aplicação de zeólitas é no tratamento de água. As zeólitas podem ser utilizadas para remoção de íons cálcio e magnésio, que conferem dureza à água, prejudicando a ação de sabões durante processos de lavagem de roupas, louças, etc. devido à formação de precipitados insolúveis. Na-LTA e GIS são exemplos de zeólitas aplicadas com este propósito. Diante deste quadro, diversas indústrias produtoras de sabão em pó e sabonetes incorporam zeólitas aos seus produtos, de modo a superar esta questão. Na composição de detergentes também são utilizadas zeólitas, que substituem de maneira eficaz

os polifosfatos, poluentes responsáveis pela eutrofização dos corpos d'água. Em plantas de tratamento de águas residuais, as zeólitas são utilizadas para a remoção de íons de metais pesados, remoção de amônia e, no caso de águas residuais radioativas, remoção de isótopos radioativos (as zeólitas são seletivas, estáveis à radiação e demonstram uma elevada capacidade de troca catiônica). [95-98]

2.2.3.2 Adsorção

A primeira aplicação de zeólitas em adsorção foi na década de 50. Inicialmente, as zeólitas foram utilizadas na secagem e purificação de gás natural e gases refrigerantes,[99] sendo aplicadas em 1959 para separação de n-/isobutano no processo denominado ISOSIV, comercializado pela Union Carbide para separação de parafinas normais e isoparafinas (o primeiro grande processo de separação por massa usando o conceito de seletividade em peneira molecular).[100] Desde então, as zeólitas vêm sendo utilizadas numa enorme variedade de processos. Elas são comercialmente aplicadas na purificação, secagem, e separação do O_2/N_2 do ar; remoção de CO_2 do ar e do gás natural, dessulfurização do gás natural e isomerização do xileno, secagem de alimentos, remoção de odor e sabor conferido por compostos orgânicos em processos industriais, [36,93] tendo sido introduzidas em processos para purificação de aditivos oxigenados da gasolina. Zeólitas hidrofóbicas com elevado teor de sílica, como a zeólita Y, vêm sendo aplicadas na remoção e recuperação de compostos orgânicos voláteis.[101]

As propriedades de adsorção das zeólitas estão intimamente relacionadas com a estrutura da rede destas. Para que ocorra adsorção, a zeólita precisa ter tamanho de poro apropriado, tornando-se imprescindível a compatibilidade entre as características físico-químicas da zeólita e das moléculas a serem adsorvidas.[5,102] Dependendo da composição, a zeólita pode ter caráter hidrofóbico ou hidrofílico. A maioria das zeólitas conhecidas apresenta forte afinidade por água (hidrofilicidade), tratando-se de excelentes agentes dessecantes.[103] A adsorção de moléculas de água envolve interação específica entre estas moléculas e centros hidrofílicos presentes na estrutura zeolítica, que podem ser grupo silanol (SiOH) ou cátions associado ao alumínio tetraédrico, sendo zeólitas com baixa razão Si/Al altamente hidrofílicas (apresentando elevada seletividade para moléculas polares). Estudos de

Chen mostram que, à medida que o Al é progressivamente removido da rede das zeólitas, aumentando-se assim a razão Si/Al, a quantidade de água adsorvida diminui. Deste modo, autor pôde concluir que o caráter hidrofóbico apresentado pelas zeólitas está intimamente relacionado com as espécies de Si em coordenação tetraédrica, e quanto mais hidrofóbicas, maior a seletividade para moléculas orgânicas apolares.[103,104] Num exemplo prático, a titanossilicalita (TS-1), que apresenta poros hidrofóbicos, é utilizada para oxidação (com peróxido de hidrogênio) de ciclo-hexano, um substrato apolar que é seletivamente adsorvido pelos canais da TS-1 e transformado em água, cetona e álcool, produtos que por serem polares são expulsos dos poros.[5,105]

2.2.3.3 Catálise heterogênea

A aplicação mais importante e que agrega mais valor às zeólitas é no campo da catálise heterogênea. As zeólitas são os catalisadores mais largamente empregados na indústria química.[44] A eficiência das zeólitas em catálise está intimamente relacionada com as seguintes características específicas destes materiais:

- Elevada área específica e capacidade de adsorção;[106]
- Propriedades de adsorção que podem ser controladas e variadas num amplo espectro, de altamente hidrofílicas a altamente hidrofóbicas;[104]
- Sítios ativos, como sítios ácidos, podem ser gerados na estrutura da rede, permitindo o controle da força e concentração destes sítios para uma dada aplicação;[107]
- Dimensão de canais e cavidades compatível com a faixa de tamanho típica da maioria das moléculas de interesse comercial (5-12 Å);[108]
- Rede de canais complexa que confere as zeólitas diferentes tipos de seletividade de forma, [109,110] isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição;[111]

- Alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica, fazendo com que sejam ideais para uso na indústria química como catalisadores ou suportes.[48]

2.2.3.4 Outras aplicações

Zeólitas naturais como HEU e NAT têm sido utilizadas na fertilização de solos. Elas são capazes de liberar íons potássio e amônio em pequenas quantidades e taxas constantes. Íons fosfato também podem ser liberados de forma controladas pelas zeólitas.[112]

Zeólitas sintéticas também têm sido aplicadas na nutrição de animais. Elas não são tóxicas e, durante o processo de digestão, armazenam açúcares de maneira positiva, melhorando a saúde e a produtividade de bovinos, suínos, ovinos e aves.[98]

2.2.4 Propriedades intrínsecas das zeólitas

2.2.4.1 Acidez

O entendimento dos conceitos de acidez e basicidade é de suma importância para o desenvolvimento de novos catalisadores, principalmente materiais zeolíticos. Teorias diversas foram criadas sobre ácidos e bases, merecendo destaque os conceitos de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis.

No início do século XIX o químico sueco Svante Arrhenius desenvolveu uma teoria na qual definiu ácido e base em termos das propriedades dissociativas dos íons. O autor considerou que os ácidos são todas as substâncias que, em solução aquosa, sofrem dissociação e geram íons H^+; e bases são todas as substâncias que, em solução aquosa, sofrem dissociação e geram íons OH^-. No entanto, esta teoria não se aplicava adequadamente a soluções não-aquosas, e a teoria também não se estendia aos sólidos.[113]

No ano de 1923, o dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted e o inglês Thomas Martin Lowry propuseram, independentemente, uma nova concepção de acidez e basicidade, definindo ácido como toda substância capaz de doar um próton (H^+) e base como toda

substância capaz de receber um próton (H^+), independente do tipo de solvente. Lowry fez uma contribuição importante ao perceber que o próton não poderia ser a espécie verdadeiramente transferida, uma vez que prótons livres não existem em solução e, uma vez dissociados, coordenam-se a outras espécies em função do ambiente químico que os envolve. Apesar dos esforços, o modelo de Brønsted-Lowry, por não considerar as reações entre ácidos e bases sem a transferência de prótons, ainda era limitado. Essa limitação foi superada com o desenvolvimento de uma nova definição pelo químico norte-americano Gilbert N. Lewis.[114]

Na definição de Lewis, ácido é qualquer substância que atua como receptor de um par de elétrons, e base é qualquer substância que atua como doador de um par de elétrons. Um próton pode atuar como um ácido de Lewis, o que leva à conclusão de que todo ácido segundo a definição de Brønsted-Lowry é também um ácido de Lewis. De modo análogo, toda base de Brønsted-Lowry é uma base de Lewis.[114]

Na acidez de Brønsted-Lowry, o grupo doador de prótons pode ser representado de forma simplificada como uma espécie H^+ ligada a um átomo de oxigênio na superfície de óxidos, sendo denominado como sítio ácido de Brønsted ou BAS (Brønsted Acid Site), como representado na Figura 14.[114]

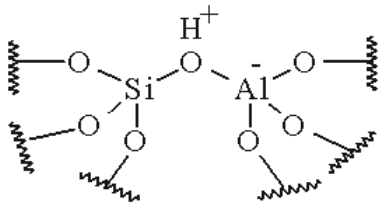


Figura 14. Estrutura representativa de um sítio ácido de Brønsted.[114]

A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos de craqueamento e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos, dois processos de extrema importância na indústria de refino de petróleo. A maioria das reações de hidrocarbonetos sobre zeólitas ácidas são catalisadas por sítios ácidos de Brønsted.[36] A acidez protônica das zeólitas está intimamente relacionada com as espécies de AlO_4^- tetraédrico constituintes da rede. A carga negativa destas espécies é normalmente compensada por cátions,como citado anteriormente. Através de troca iônica pode-se substituir estes cátions (de compensação) por prótons, resultando na

formação de grupos hidroxila em ponte (Al-OH-Si) na estrutura da zeólita, responsáveis pela acidez protônica deste material.

As zeólitas são comumente sintetizadas sob a forma sódica, onde o cátion de compensação é o Na^+. O procedimento típico para geração de sítios ácidos de Brønsted baseia-se na troca catiônica do íon Na^+ por NH_4^+ em meio aquoso (Figura 15 (1)), com uso de solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3), seguida de aquecimento a temperatura elevada (300-500 °C) na presença de ar (calcinação) para remoção de NH_3 e nitrato (Figura 15 (2)), como esquematizado na Figura 15.[114,115]

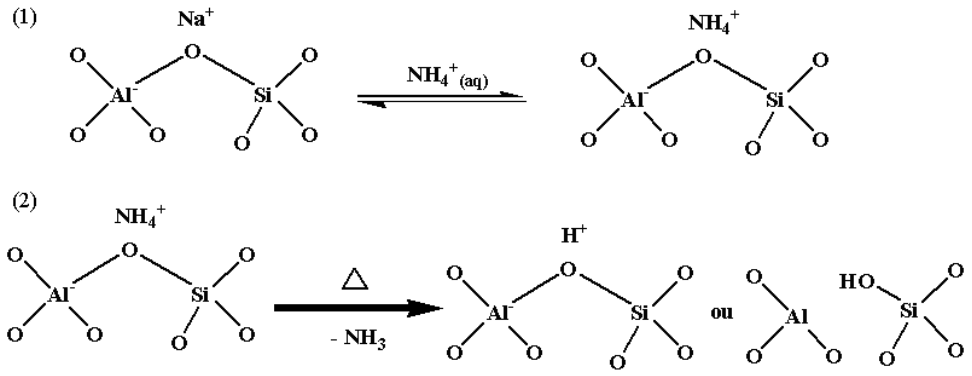


Figura 15. Etapas da troca catiônica para a geração da acidez de Brønsted.[114]

O átomo de oxigênio presente nos grupos hidroxila em ponte (Al-OH-Si) das zeólitas ácidas, apesar de formar três ligações diferentes, não é carregado positivamente pois a sua elevada eletronegatividade faz com que os elétrons do átomo de hidrogênio sejam deslocados para o oxigênio, resultando na transferência da carga positiva para o hidrogênio e, por conseguinte, conferindo à ligação O-H caráter iônico fraco, o que faz com que esta ligação possa ser facilmente quebrada e permite que o próton tenha grande mobilidade na estrutura da zeólita, resultando na criação de sítios ácidos de Brønsted.[36,44,116,117]

Outro tipo de hidroxila pode ser encontrado na superfície externa dos cristais das zeólitas ou em defeitos de rede: o grupo silanol (SiOH), também chamado de grupo terminal, que é considerado um sítio ácido de Brønsted. A força ácida do silanol, comparada com a acidez do grupo Al-OH-Si, é menor. A formação de grupos SiOH aparecem durante processos de desaluminização como calcinação, tratamento hidrotérmico e tratamento com ácido forte.[36] Dependendo das condições reacionais do processo de desaluminização, a dessilicação pode ocorrer concomitantemente, removendo átomos de silício que podem migrar pela rede e serem

reinseridos em locais onde houve remoção de alumínio, formando grupos silanol ou até mesmo grupos hidroxila associados a espécies de alumínio extra-rede (Extraframework Aluminum, EFAL).

A razão Si/Al da rede está intimamente relacionada com a quantidade de sítios ácidos de Brønsted das zeólitas. Quanto menor esta razão, maior o número de sítios ácidos da zeólita (sob a forma protônica). Ao diminuir a razão Si/Al da rede da zeólita, a estrutura da rede se torna menos estável e, em casos extremos, pode haver destruição do arranjo cristalino.[114,118]

Quando a zeólita apresenta baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted, a força ácida é alta, pois prótons não dissociados interagem pouco entre si. As zeólitas Y e ZSM-5 nas formas protonadas exemplificam este caso. A fim de aumentar a força dos sítios ácidos e a estabilidade da estrutura, zeólitas com baixo teor de alumínio podem ser preparadas por processos de desaluminização. Estes processos são muito empregados em zeólitas Y, levando à formação de USY , aplicada no FCC.[8,114]

A quantidade máxima de sítios ácidos de Brønsted das zeólitas deveria ser igual ao número de átomos de Al (tetraédricos) da rede. Porém, de acordo com a possibilidade de troca iônica incompleta e a ocorrência de desaluminização e desidroxilação da zeólita durante processos de desativação à temperaturas elevadas (500 - 550 °C), o número máximo de sítios protônicos da zeólita de partida nunca é alcançado.[101]

A acidez de Lewis está usualmente associada aos sistemas não-próticos resultantes da interação com metais, principalmente metais de transição, através de seus orbitais “d” incompletos capazes de receber elétrons.[113]

Além da acidez de Brønsted, as zeólitas também apresentam acidez de Lewis. A acidez de Lewis destes aluminossilicatos pode ser atribuída às espécies de Al obtidas através da desidroxilação e desaluminização da rede. Durante estes processos, átomos de Al são liberados da rede, sendo formadas espécies EFAL que, juntamente com Al tri-coordenado presente em defeitos de estrutura são responsáveis pela acidez de Lewis. Diversos tipos de sítios ácidos de Lewis podem ser encontrados nas estruturas zeolíticas: Al^{3+}, AlO^{+}, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)^{2+}$ AlO(OH), $\equiv Si^{+}$ (espécies silicato).[37,88,119,120] Na Figura 16 é apresentada uma estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis no silício.

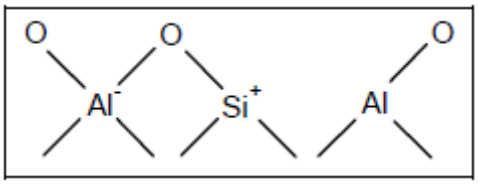


Figura 16. Estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis.

2.2.4.2 Seletividade de forma

A maior concentração dos sítios catalíticos ativos das zeólitas ocorre no interior dos poros, principal local de ocorrência das reações catalíticas. A dimensão e a forma do sistema de canais, cavidades e da abertura dos poros influencia fortemente a difusão de moléculas, podendo limitar a entrada de moléculas de reagentes, a saída de produtos, assim como impossibilitar a formação de compostos intermediários ou estados de transição.[36,88,121,122]

A seletividade de forma em reações catalíticas foi mencionada pela primeira vez por pesquisadores da Mobil no início dos anos 60.[123-125] Desde então, tem desempenhado importante papel em diversos processos industriais, principalmente em refino de petróleo e processos petroquímicos.[126,127]

Existem diversas teorias a respeito da seletividade de forma das zeólitas, sendo três amplamente aceitas (seletividade de forma ao reagente, ao produto e ao estado de transição).[127]

a) Seletividade de forma ao reagente

Este mecanismo de seletividade de forma ocorre quando existem pelo menos dois reagentes de dimensões moleculares diferentes e a difusão do reagente mais volumoso dentro dos poros da zeólita é impossibilitada. Apenas os reagentes menos volumosos podem chegar aos sítios ativos internos para realizar a reação devido ao tamanho da abertura dos poros da zeólita. Este tipo de seletividade depende da geometria da abertura do poro da zeólita e das características da difusão das moléculas na estrutura de poros.[88,127] Exemplos relevantes são o craqueamento seletivo de n-olefinas e n-parafinas em relação aos seus isômeros ramificados

em zeólitas de poros pequenos.[128] Na Figura 17 é ilustrada a desparafinização catalítica, um exemplo de seletividade de forma ao reagente.[5]

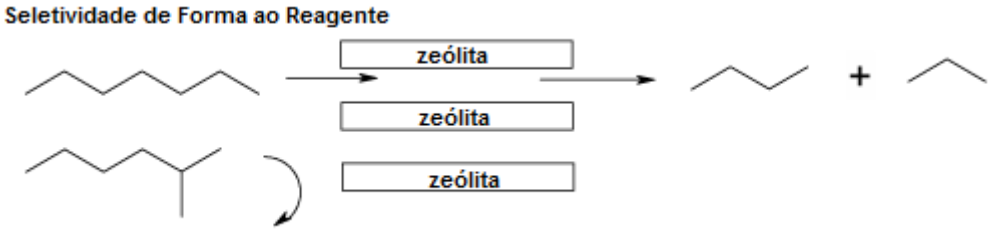


Figura 17. Exemplo de seletividade de forma ao reagente.[5]

b) Seletividade de forma ao produto

O mecanismo de seletividade de forma ao produto refere-se à situação em que a dimensão dos poros da zeólita interfere na saída de moléculas de produtos formadas a partir de uma reação.[129] Mesmo que haja a formação de moléculas de produto volumosas nas interseções de canais e cavidades da zeólita, apenas moléculas pequenas o suficiente em relação ao diâmetro dos poros podem difundir para fora da peneira molecular. [70] Um exemplo deste mecanismo é a reação de desproporcionamento seletivo de tolueno para produzir para-xileno,[130-133] ilustrado na Figura 18.

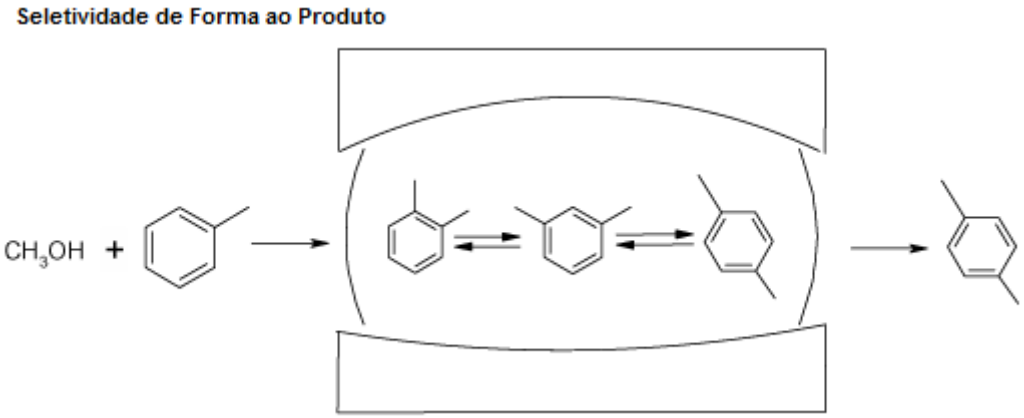


Figura 18. Exemplo de seletividade de forma ao produto.[130]

c) Seletividade de forma ao estado de transição

Este mecanismo de seletividade de forma ocorre quando a reação catalítica ocorre no interior dos poros da zeólita, e a geometria ao redor dos sítios ativos impõe restrições estéreas, [121, 127] inibindo fortemente a formação de estados de transição ou intermediários reacionais que não podem ser acomodados no interior dos poros da zeólita por serem muito volumosos ou instáveis. [88,127] Exemplo bem conhecidos deste tipo de seletividade de forma é a inibição de formação de coque e craqueamento de parafinas no interior dos poros da zeólita do tipo MFI. Neste caso, restrições do tamanho do poro previnem a formação do estado de transição necessário para transferência de hidrogênio, impossibilitando que olefinas leves, produzidas por craqueamento, sejam transformadas nas parafinas correspondentes.[21] Na Figura 19, o desproporcionamento de meta-xileno (m-xileno) exemplifica a seletividade de forma ao estado de transição.

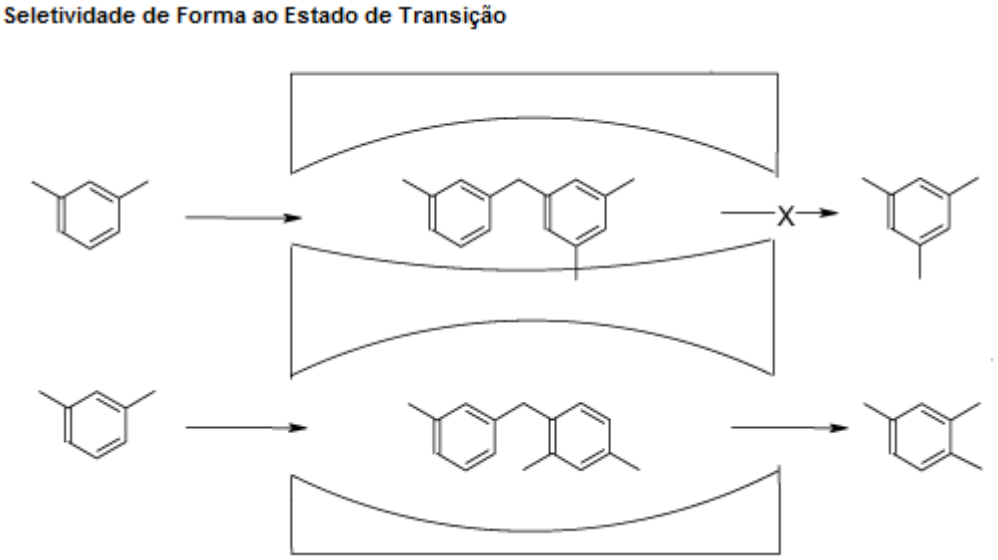


Figura 19. Exemplo de seletividade de forma ao estado de transição.[21]

2.2.5 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5, sendo "5" o tamanho da abertura de poros em Å) foi descoberta em 1972 por Argauer e Landolt nos laboratórios da empresa Socony Mobil, nos EUA.[134] Também conhecida como MFI (Mobil Five) segundo a classificação de três letras adotada pela IZA[68], esta classe de zeólitas é caracterizada pelo elevado teor de silício (razão Si/Al >10) [36,108,94,135] e elevada estabilidade, tendo significância considerável como material catalítico.

A fórmula da célula unitária da zeólita ZSM-5 é:

$$\mathbf{Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}].16\ H_2O}$$

A ZSM-5 apresenta um sistema cristalino ortorrômbico, pertencendo ao grupo espacial Pnma (que representa a simetria da rede), com a = 20,1 Å, b = 19,7 Å e c = 13,1 Å.[81] Trata-se de uma zeólita de poros médios formados por anéis de 10 membros, divididos em dois sistemas de canais: canais retos, com dimensões de 5,1x 5,5 Å; e canais elípticos, com 5,3x 5,6 Å. Estes canais se cruzam, formando cavidades com diâmetro aproximado de 9Å, onde se localizam sítios catalíticos fortemente ácidos.[36,81,108] A ocorrência de sistema monoclínico também é relatada,[136-139] sendo a mudança do sistema de ortorrômbico para monoclínico dependente da temperatura da amostra, tratando-se, ainda, de um processo reversível.[140-141]

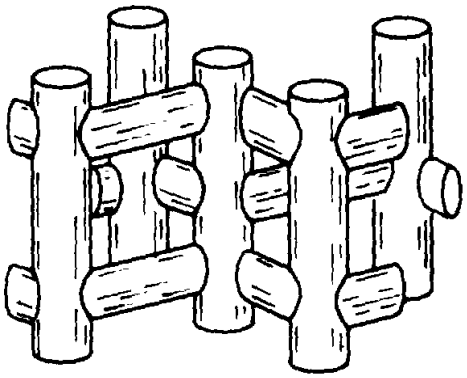


Figura 20. Sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5.

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5, que pertencente à família pentasil, [142,143] consiste de unidades formadas por oito anéis de cinco membros (unidades de pentasil) (Figura 21 (a)) cujos vértices são átomos T na forma tetraédrica (SiO_4 ou AlO_4) e a linha que conecta os vértices corresponde a uma ligação T-O-T. A associação das unidades pentasil ligadas

através de pontes de oxigênio leva à formação de cadeias (Figura 21 (b)), que combinadas produzem lâminas que se interligam entre si (Figura 21 (c)). A combinação dessas lâminas forma a estrutura tridimensional da ZSM-5 (Figura 21 (d)).[108,143]

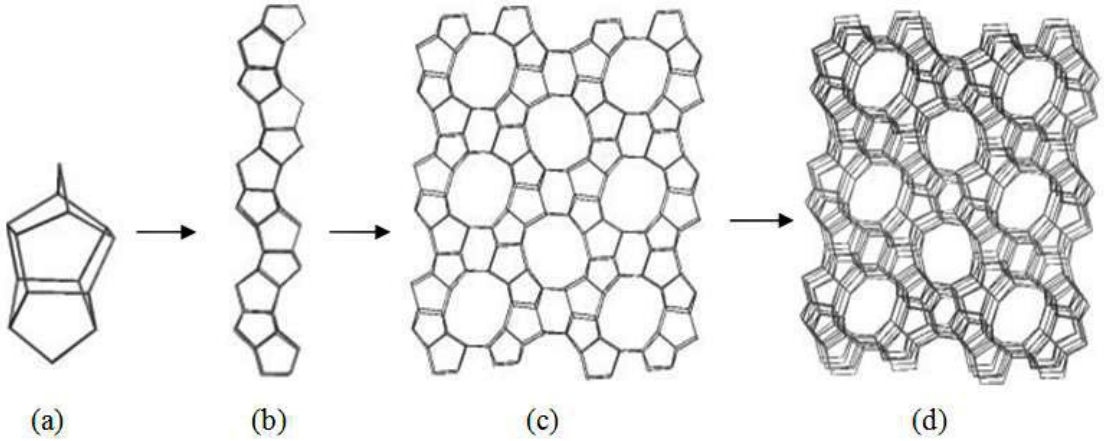


Figura 21. Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5: (a) unidade pentasil; (b) cadeia de unidades pentasil; (c) lâmina de unidades pentasil; (d) estrutura tridimensional da ZSM-5.[143]

Desde sua descoberta, a zeólita ZSM-5 tem sido empregada em diversos processos catalíticos, sendo amplamente utilizada em reações de isomerização de xilenos,[36] craqueamento de hidrocarbonetos e desproporcionamento de tolueno.[132] A reação para qual a ZSM-5 é mais freqüentemente citada é a reação de conversão de metanol em gasolina (MTG, *Methanol to Gasoline*) que converte metanol em fração de hidrocarbonetos contendo compostos alifáticos e aromáticos na faixa da gasolina. Esta reação foi desenvolvida por cientistas da Exxon Mobil na década de 70 visando o aumento da octanagem da gasolina, tratando-se de um processo economicamente viável em regiões onde existam grandes reservas de gás natural e pouco petróleo.[125,128,144,145]

Como citado anteriormente, a zeólita do tipo ZSM-5 também é usada como aditivo de craqueamento na unidade de FCC visando o aumento da octanagem da gasolina, onde é adicionada em pequenas quantidades à zeólita Y. Neste caso, a ZSM-5 atua por craqueamento de olefinas normais e ramificadas para produzir principalmente propileno, butenos, 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno. O aumento da octanagem é devido principalmente ao aumento tanto da produção de hidrocarbonetos C_5 quanto da concentração de aromáticos, e à diminuição da produção de parafinas C_{7+} e olefinas normais.[128,21,146,147]

2.2.6 Zeólita Y

A Zeólita Y pertence à família das Faujasitas (FAU) e foi sintetizada inicialmente por Breck em 1964.[148] Apresenta um sistema cristalino cúbico tridimensional, com parâmetro de cela unitária de aproximadamente 25Å. A cela unitária deste material apresenta a seguinte fórmula:[73]

$$\mathbf{Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}].250H_2O}$$

A estrutura cristalina da zeólita Y pode ser descrita como um arranjo espacial formado pela combinação de dois poliedros:

- Octaedros truncados formados por oito anéis contendo seis tetraedros, e seis anéis contendo quatro tetraedros, estrutura conhecida como cavidade β ou sodalita, com abertura de 1,6 a 2,8 Å.

- Prismas hexagonais formados por anéis duplos oriundos de seis tetraedros.

Cada unidade sodalita é conectada a quatro outras, numa configuração tetraédrica, através de prismas hexagonais que são conectados a quatro das oito faces hexagonais. As outras quatro faces hexagonais não são compartilhadas, assim como as seis faces quadradas.[149]

A associação de oito unidades sodalita interligadas por prismas hexagonais, além de formar a cela unitária da zeólita Y, leva à formação de cavidades denominadas supercavidades α. As supercavidades α apresentam diâmetro aproximado de 12 Å e são conectadas entre si através de aberturas constituídas por anéis de 12 membros (12 tetraedros de SiO_4 ou AlO_4) com diâmetro aproximado de 7,4 Å.[108,120,150] A presença de supercavidades α permite o acesso de moléculas orgânicas diversas aos sítios ativos localizados no interior dos poros. A superfície externa dos cristais da zeólita Y é desprezível em relação à superfície de poros, o que faz com que a grande maioria das reações ocorra nos sítios ácidos das supercavidades. No entanto, os sítios ativos externos podem desempenhar importante papel na conversão de moléculas volumosas, impossibilitadas de acessar os sítios internos localizados nos poros e cavidades. A Figura 22 ilustra a cela unitária da zeólita Y, formada por oito cavidades sodalita.[151]

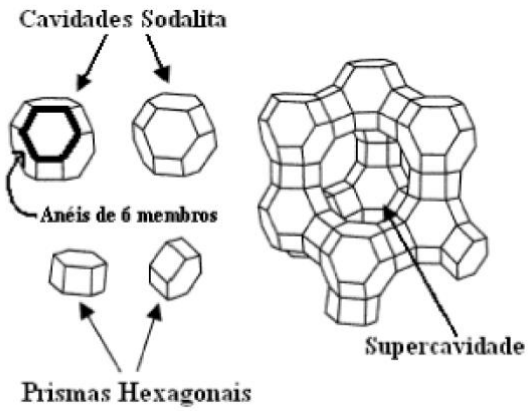


Figura 22. Unidades de construção (à dir.) e estrutura da zeólita Y (à esq.).[151]

As zeólitas Y apresentam razão Si/Al baixa, entre 3 e 6. Uma forma de controlar a acidez, a estabilidade e a seletividade destas zeólitas é através da modificação da razão Si/Al da rede destes materiais. A razão Si/Al pode ser elevada através de processos de desaluminização diversos, os quais foram revistos por Scherzer.[34,152]

McDaniel e Maher, no ano de 1976, desenvolveram um procedimento de desaluminização de zeólitas Y, denominado de ultra-estabilização. Baseado na troca iônica com solução de sais amônia, para reduzir o teor de Na da zeólita Y, seguida no tratamento hidrotérmico, este procedimento leva à formação de uma zeólita com propriedades melhoradas, tais como atividade catalítica e estabilidade térmica elevadas, denominada USY (*Ultrastable Zeolite* Y), o que permitiu o avanço da aplicação deste material em escala industrial.[153-156] As zeólitas USY são conhecidas por suportarem tratamentos a temperaturas superiores a 900 °C sem perder a cristalinidade.[108]

O preparo de zeólitas USY é comumente realizado tratando-se uma zeólita Y sob a forma amoniacal (NH_4Y) com vapor d'água à temperaturas de 500 a 700 °C aproximadamente.[157] Esse procedimento conduz a um aumento na razão Si/Al da rede, devido ao processo de desaluminização, gerando assim um aumento na resistência térmica do material.

2.2.7 Síntese de zeólitas

Desde a primeira descrição da síntese de zeólitas realizada por Barrer na década de 40, o interesse científico e industrial pelo tema tem aumentado, e grande número de novas estruturas zeolíticas vem sendo descobertas desde então.[90,158]

Zeólitas são comumente sintetizadas em condições hidrotérmicas, a partir de um sol-gel composto por fontes de silício e alumínio, agente mineralizante (OH^- ou F^-), agente direcionador de estrutura (*template*) e um solvente, sob pressão autógena e temperaturas que variam de 20 a 300 °C.[159]

O principal evento que ocorre durante a síntese é a formação da zeólita a partir de um material amorfo. De maneira geral, a cristalização das zeólitas ocorre a partir de um gel não homogêneo, denominado hidrogel, formado por fontes de T (T= Al ou Si), um agente mineralizante e template, via solução supersaturada,[160] que favorece a formação dos núcleos iniciais na etapa de nucleação e o posterior crescimento destes núcleos para formação de cristalitos maiores. Vale ressaltar que zeólitas podem ser sintentizadas na ausência de *templates*,[161,162] ou na ausência de solvente.[163]

Um grande número de variáveis influencia a cristalização hidrotérmica das zeólitas, determinando a fase cristalina final formada. Como demonstrado pelo grupo de Rimer,[9] pequenas modificações na composição do gel ou na duração da síntese afetam de maneira considerável a estrutura obtida. Apesar de esforços significativos na tentativa de racionalizar o preparo destes materiais,[164] a relação entre a estrutura formada e as variáveis de síntese ainda não pode ser totalmente compreendida devido à complexidade do mecanismo de síntese e a natureza metaestável das zeólitas.

2.2.7.1 Componentes da síntese de zeólitas

a) <u>Fontes de silício e alumínio</u>

Fontes de silício são utilizadas principalmente sob a forma de suspensão coloidal de sílica ácida, sílica pirogênica (fumed) ou alcóxidos de silício (tetraetil ou metil-ortossilicato).[165-169] A diferença entre essas fontes encontra-se no grau de polimerização do silicato.[170] A natureza da fonte de silício é um parâmetro chave, uma vez que sua dissolução pode favorecer a cristalização de um determinado tipo de zeólita.

As fontes de alumínio mais comumente utilizadas são sais de aluminato, alcóxidos de alumínio ou alumínio metálico em pó. A presença de espécies de $[Al(OH)_4]^-$ favorece a formação de zeólitas em pH >10.[171]

b) <u>Agente mineralizante</u>

A função do agente mineralizante (OH^- ou F^-) é dissolver os monômeros provenientes das fontes de silício e alumínio no gel de síntese e, em seguida, os condensar para formação de núcleos e posteriomente cristais. O agente mineralizante mais utilizado é o ânion hidroxila (OH^-), que atua como catalisador, sendo consumido durante a dissolução das espécies monoméricas, e recuperado após a cristalização da zeólita. O ânion OH^- aumenta a solubilidade das espécies de silício e alumínio, direcionando a formação de ânions silicato e aluminato solúveis. Vale ressaltar que a síntese das zeólitas, de maneira geral, é realizada sob condições alcalinas, principalmente no intervalo $9 < pH < 13$.[171]

c) <u>Solvente</u>

O solvente mais utilizado na síntese de zeólitas é a água devido às suas características de não toxicidade, baixo custo, boa estabilidade térmica e condutividade. A água auxilia o agente mineralizante na dissolução das espécies necessárias à cristalização, além de permitir uma melhor homogeneização do gel de síntese.[171]

d) <u>Agente direcionador de estrutura (*Template*)</u>

O agente direcionador de estrutura (SDA) atua como *template*, sendo utilizado para orientar o crescimento dos cristais.[9] Trata-se de uma espécie que desempenha papel fundamental na organização dos tetraedros de TO_4 numa topologia específica ao seu redor, através de fatores geométricos (tamanho e forma).[172]

O SDA (ou *template*) normalmente apresenta carga positiva, interagindo com as espécies monoméricas de silício e alumínio (carregadas negativamente) através de forças eletrostáticas. Os monômeros se reúnem ao redor do SDA e condensam em núcleos que crescem, formando cristalitos, sob o impacto de temperaturas elevadas e pressão autógena gerada durante as condições de síntese hidrotérmica. A incorporação do SDA nos microporos da zeólita permite a estabilização da estrutura através de diferentes interações, como ligações de hidrogênio, van der Waals e interações eletrostáticas.[172,173]

Vários tipos de cátions podem ser utilizados como *templates*: desde cátions metálicos (alcalinos) de ocorrência natural e baixo custo, até cátions orgânicos sofisticados.[174,175] A escolha do *template* deve ser realizada levando-se em consideração a topologia da zeólita a ser sintetizada. Por exemplo, na síntese de ZSM-5 é muito comum a utilização de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Vale destacar que a síntese desta zeólita pode ser realizada na ausência de *template*, porém a estrutura obtida é instável devido à presença de sódio em excesso.[176]

Após a síntese, os *templates* encontram-se confinados no interior dos microporos das zeólitas, sendo necessária a sua remoção sem destruição da estrutura de rede. Para tanto, o procedimento de calcinação à altas temperaturas pode ser realizado para remoção de *templates* orgânicos, e troca iônica pode ser realizada para remoção de *templates* inorgânicos. Outra abordagem é a extração do *template* através de solventes, evitando a destruição da estrutura zeolítica, além de permitir a reciclagem do *template*.

Templates alternativos

Como citado anteriormente, uma pequena modificação em um único parâmetro durante a síntese de zeólitas pode alterar drasticamente a estrutura e as propriedades do material formado. Baseado neste fato, diversos autores estudaram a influência da presença de açúcares ou moléculas orgânicas volumosas na síntese de zeólitas.

Greer *et al.*[177] demonstraram uma nova rota de crescimento de cristais para a zeólita A, da superfície para o núcleo, na presença de quitosana. O papel do biopolímero foi de aumentar a formação de agregados amorfos antes do crescimento dos cristalitos. Semelhantemente, Yoon *et al.* [178,179] usaram proteínas para orientar o processo de *self-assembly* (auto-arranjo) de nanocristais de zeólitas em agregados microfibrosos ou outros tipos de superestruturas. O grupo de Yoon observou que monocamadas de cristais de zeólitas podem se ligar fortemente à superfície de fibras de algodão através de ligações covalentes.[180] Estudos revelam que, através do tratamento alcalino apropriado das fibras de celulose pobres em lignina, é possível ancorar cristalitos de zeólitas FAU e LTL pré-formados na superfície da celulose e assim construir superfícies resistentes.[181] Valtchev e Mintova[182] mostraram que os vários grupos hidroxila na celulose atuam como sítios ligantes para os precursores de zeólitas. Na síntese de sílica mesoporosa, na presença de sílica comercial, Lawrence *et al.*[183] observaram um aumento no nível de condensação da sílica, e portanto, uma maior ordenação e propriedades texturais melhoradas no material final, SB-15. A existência de afinidades especiais entre açúcares e (alumino)silicatos inorgânicos foi demonstrada por Jaber *et al.* [184] A estabilização térmica e química da ribose pôde ser evidenciada na superfície da sílica, no entanto, a distribuição de seus isômeros (furanose e piranose) se mostrou fortemente dependente da composição da superfície sólida inorgânica.

O bagaço de cana-de-açúcar e seus derivados como *templates* secundários

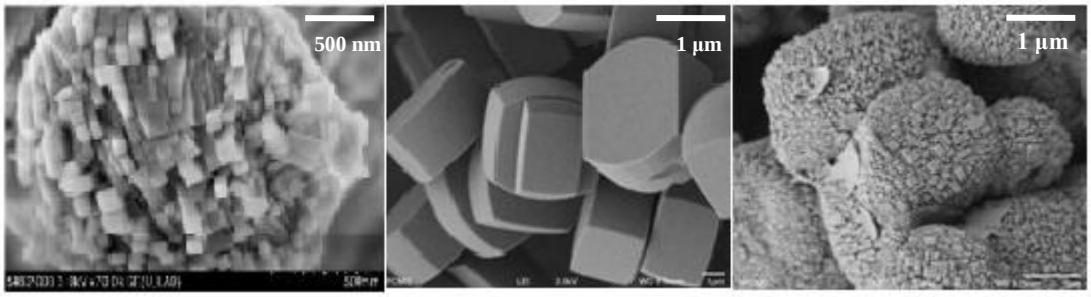
O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) é um resíduo fibroso da indústria sucro-alcooleira de produção expressiva no Brasil (160 milhões de ton/ano).[185,186] Esta biomassa é constituída basicamente por três elementos principais:

- Celulose, polímero de celobiose;
- Hemicelulose, macromolécula composta principalmente por xilose, manose, glicose, galactose e arabinose;
- Lignina, macromolécula composta por moléculas fenólicas, formada a partir de três alcoóis precursores (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico).

A composição típica do bagaço de cana-de-açúcar (em % m/m), em termos de celulose, hemicelulose e lignina é 40:35:15 respectivamente. Os 5% restante (% m/m) correspondem aos extrativos (compostos orgânicos, proteínas, água, etc). Tratamentos químicos do bagaço, tais como hidrólise ácida ou básica, permitem a despolimerização deste material,[187,188,189] liberando em solução seus monômeros constituintes.

Trabalhos preliminares do grupo de pesquisa LACES relatam o preparo de zeólitas ZSM-5 na presença de bagaço de cana-de-açúcar,[12] ou de compostos provenientes da hidrólise deste material,[190] tendo sido relatada a presença de ácido p-cumárico e ácido ferúlico (provenientes da lignina) na solução obtida através da hidrólise alcalina do bagaço de cana-de-açúcar.[190] Foi observado, por exemplo, que a adição de bagaço *in natura* ao gel de síntese afetou a morfologia, gerando nanocristais retangulares, com tamanho entre 50 e 100 nm, com morfologia do tipo batatas-fritas (*French fries*) sem afetar a razão Si/Al do material de maneira significativa, comparado ao procedimento na ausência de biomassa. Observou-se ainda a formação de mesoporosidade intercristalina na zeólita (Figura 23a).[12] De maneira sequencial, zeólitas ZSM-5 com diferentes tamanhos de cristais, morfologia peculiar e razão SiO_2/Al_2O_3 (SAR) na faixa de 25 a 150 foram sintetizadas na presença de derivados da biomassa, obtidos através da hidrólise alcalina do bagaço de cana-de-açúcar. Na ausência de derivados da biomassa, zeólitas ZSM-5 com morfologia regular e SAR de 27 a 37 foram preparadas. Zeólitas sintetizadas na presença de derivados da hidrólise básica da biomassa, e na ausência de biomassa, são apresentadas nas Figuras 23b e 23c, respectivamente.[190]

De acordo com os resultados preliminares obtidos, no presente trabalho foi realizado o desenho de catalisadores com propriedades controladas através da adição de fibras de BCA ou dos seus compostos derivados obtidos através de hidrólise alcalina.



(a) **(b)** **(c)**

Figura 23. Imagens MEV de zeólitas ZSM-5 preparadas: (a) na presença de bagaço *in natura*; (b) na ausência de biomassa; (c) na presença de hidrolisado alcalino de biomassa.[12,190]

2.2.7.2 Crescimento de cristais

Os mecanismos envolvidos durante o crescimento de cristais na síntese de zeólitas têm sido amplamente investigados desde a década de 70, mas ainda não foram esclarecidos.[191] Alguns estudos sobre a cristalização, no entanto, permitem a concepção de uma ideia geral dos fenômenos envolvidos e que favorecem o crescimento de cristais de uma determinada estrutura, em detrimento de outra.

Flanigen e Breck puderam evidenciar, a partir de diferentes observações, que o processo de cristalização de zeólitas, em condições hidrotérmicas, ocorre em três etapas: supersaturação, nucleação e crescimento de cristais.[160,192,193]

<u>Supersaturação</u>

Numa determinada condição de concentração e temperatura, uma solução pode ser encontrada em três estados: estável, meta-estável ou instável (Figura 24).[160] Os dois primeiros estados são separados pela curva de solubilidade, que determina a concentração de saturação de um componente no equilíbrio. Na região instável tanto o fenômeno de nucleação quanto o de crescimento de cristal podem ocorrer, enquanto que na região meta-estável apenas o crescimento de cristal ocorre. Na região estável nenhum dos fenômenos pode ocorrer.

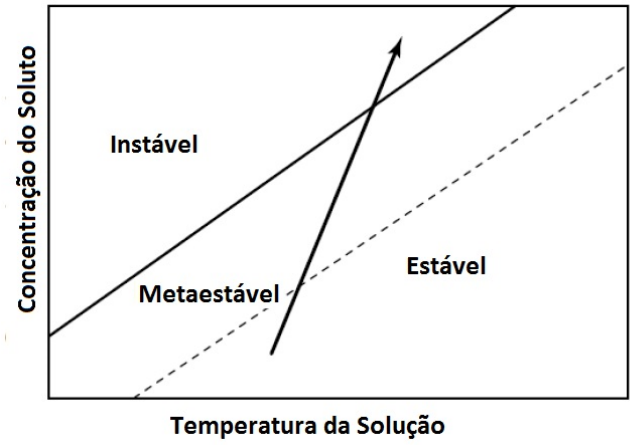


Figura 24. Diagrama de solubilidade/supersolubilidade.[160]

Quando uma mistura de síntese alcança a temperatura de formação da zeólita, a cristalização só ocorre após um período de indução (*ageing*), durante o qual ocorre nucleação. De fato, durante este período, e especialmente enquanto a temperatura da mistura aumenta, a concentração de espécies precursoras de aluminossilicatos aumenta com o tempo devido à dissolução da fase sólida amorfa. Durante o *ageing*, a mistura muda do estado estável para o meta-estável e, em seguida, para o instável, como descrito pela seta na Figura 24 . As espécies presentes em solução se reorganizam, passando de monômeros para oligômeros de silicatos e aluminossilicatos. Esses oligômeros se formam e desaparecem por condensação e hidrólise sob a influência de temperatura elevada. Neste processo de reorganização, algumas partículas se tornam estáveis e núcleos nanométricos são formados antes do início da cristalização.

Tais características sugerem que o crescimento de cristais é antecedido por uma etapa lenta de nucleação, iniciada por mudanças de concentração no interior da mistura de síntese, e seguido por um crescimento espontâneo de núcleos que excedem o tamanho crítico.[194]

Nucleação/ Cristalização

Diversos modelos teóricos e técnicas experimentais foram aplicados na análise das reações envolvidas no processo de cristalização, sendo imprescindível a combinação de diferentes métodos de investigação para fornecer todas as informações necessárias para o entendimento do processo de nucleação das zeólitas.[191, 195-198]

A nucleação primária a partir de uma solução supersaturada, apesar de amplamente estudada, não foi compreendida até o momento, havendo um desacordo na comunidade científica quanto ao mecanismo envolvido durante a nucleação. Assim, duas vias são propostas para a nucleação em solução, nomeadamente mecanismos heterogêneos ou homogêneos.[160,191]

O mecanismo homogêneo supõe a nucleação diretamente da fase líquida. Este mecanismo consiste em uma dissolução parcial de partículas amorfas (espécies de aluminossilicatos) presentes na mistura, pela ação do agente mineralizante, em monômeros ou dímeros. Posteriormente, essas unidades se condensam em estruturas mais complexas, as SBUs, que se organizam em torno dos íons *template* para formar núcleos estáveis. Uma vez que estes núcleos atingem um tamanho crítico, eles crescem e dão origem aos cristais pela sucessiva introdução de espécies solúveis. Neste caso, a fase sólida amorfa atua como um reservatório de nutrientes que são consumidos à medida que o crescimento avança. Muitos trabalhos foram dedicados a este mecanismo, mas nenhuma evidência para a localização da nucleação foi observada. Fan e colaboradores, ao combinar técnicas de espalhamento de raios X a baixo e alto ângulo *in-situ* (SAXS / WAXS) investigaram a nucleação da nano-zeólita A, e chegaram à conclusão de que o mecanismo era homogêneo.[199] Eles observaram a formação de pequenos precursores (5-15 nm) consumidos durante o crescimento de cristais de LTA, antes do início da cristalização.

Em contraste, o mecanismo heterogêneo prossegue através da formação dos núcleos a partir de impurezas presentes na solução. Este mecanismo foi proposto em numerosos estudos para explicar a formação de zeólitas A e Y.[200,201]

Outro mecanismo amplamente estudado de nucleação ocorre através da reorganização de uma fase sólida amorfa, denominada hidrogel. A nucleação ocorre no interior do hidrogel e os cristais são formados através de transformações do tipo sólido-sólido.[202] Soluções límpidas são casos especiais de gel de síntese, em que as partículas amorfas permanecem com dimensões coloidais ou subcoloidais ($\leq$ 50 nm).[159,198,203,204] A presença de tais partículas no interior do gel foi observada por estudos de microscopia eletrônica. Cabe mencionar o excelente trabalho de Mintova, que forneceu imagens da formação da estrutura cristalina; i.e., zeólita A, com partículas amorfas de gel de dimensões nanométricas.[159]

Em resumo, a compreensão do processo de nucleação na cristalização das zeólitas permanece elusiva. Uma combinação de diferentes caminhos como a nucleação em solução e a formação de núcleos no gel deve ser considerada.

O crescimento dos cristais das zeólitas ocorre na interface cristal-solução através da condensação de unidades de construção pré-aglomeradas dissolvidas na superfície do cristal.

2.2.8 Zeólitas hierarquicamente estruturadas

As zeólitas desempenham o papel de importantes catalisadores empregados em processos das indústrias de refino de petróleo, química e petroquímica, como citado anteriormente.[205-210] A presença apenas de microporos nas zeólitas impõe limitações à difusão de moléculas volumosas (moléculas com diâmetro cinético superior ao diâmetro médio dos microporos das zeólitas), impossibilitando o catalisador de operar com o seu potencial máximo.[89,211] Embora a limitação difusional possa ser utilizada, em alguns casos, para controlar beneficamente a seletividade de uma reação catalítica a um determinado produto, a difusividade baixa de moléculas volumosas nos microporos do material zeolítico limita a taxa de reação devido ao transporte mais lento de reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, por conseguinte, favorecendo a ocorrência de reações indesejadas.[212] No caso de reações envolvendo hidrocarbonetos, a limitação difusional contribui para a formação do coque, que provoca a desativação da zeólita por obstrução dos poros ou envenenamento dos sítios ativos.[213]

Com a expectativa de superar as limitações difusionais, tanto a indústria quanto pesquisadores acadêmicos têm se esforçado para desenvolver novos materiais porosos com atividade catalítica melhorada.[128] No início da década de 90 iniciaram-se as sínteses de materiais mesoporosos ordenados.[214-217] Foram desenvolvidas diversas peneiras moleculares com tamanho de poros ajustável e potencialmente aplicáveis em reações catalíticas. No entanto, os materiais obtidos apresentaram estabilidade mecânica, (hidro)térmica, e acidez mais baixas do que os materiais zeolíticos,[218] sendo inviável a substituição das zeólitas por estes materiais mesoporosos em processos industriais, principalmente em catálise.

Recentemente, diversos grupos de estudo vêm desenvolvendo estratégias com o intuito de melhorar a acessibilidade aos sítios ativos confinados das zeólitas, e, por conseguinte, a

eficiência das zeólitas em reações catalíticas através dos seguintes processos: aumento da abertura dos poros das zeólitas, [219-223] o que permite aumentar a difusão de moléculas no interior destes; redução do tamanho do cristal, para diminuir o comprimento do caminho difusional e assim melhorar o transporte de moléculas, [224-226] ou introdução de um sistema hierárquico de poros, contendo micro e mesoporos (ou até macroporos)[169,227,228] na estrutura da zeólita, levando à formação de uma zeólita hierarquicamente estruturada. As zeólitas hierarquicamente estruturadas facilitam a difusão acoplando o sistema de microporos intrínseco com uma rede de mesoporos auxiliar, onde cada nível de porosidade realiza uma tarefa complementar distinta: os microporos detêm sítios ativos catalíticos; e a nova estrutura de poros adicionais (meso e/ou macroporos) facilita o acesso e o transporte de moléculas aos sítios ativos.[224,227,229] Estes materiais possuem maior superfície externa, o que pode ser traduzido em um maior número de sítios ativos disponíveis para reagir, aumentando a atividade catalítica.[230,231]

Assim, durante a última década, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de métodos para a introdução de mesoporos em materiais zeolíticos objetivando a síntese de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, que combinam as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão resultante da geração de mesoporosidade. Os materiais resultantes podem ser classificados em três tipos diferentes: cristais hierárquicos, cristais nanométricos e cristais suportados de zeólitas, como mostrado na Figura 25. [227]

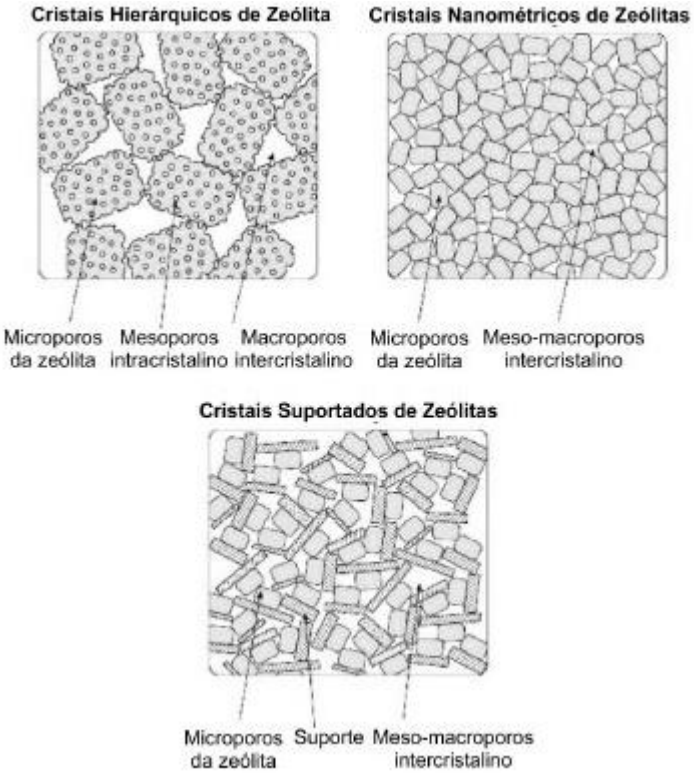


Figura 25. Classificação dos materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.[227]

O primeiro tipo de material, cristais hierárquicos de zeólita, inclui cristais comuns de zeólitas contendo porosidade adicional em cada cristal individual. Dependendo do tamanho da abertura dos poros, a porosidade adicional pode ser classificada em mesoporosidade (diâmetro entre 2 e 50 nm), ou em macroporosidade (diâmetro superior a 50 nm).[232] No caso das zeólitas mesoporosas, os cristais deste material apresentam a característica cristalográfica típica da estrutura microporosa da zeólita acrescida de um sistema adicional de mesoporosidade intracristalina. Neste tipo de material é formado também um sistema intercristalino de macroporos, como conseqüência do empacotamento dos cristais da zeólita no material.

O segundo tipo de material, cristais manométricos de zeólita, por definição, inclui todos os cristais de zeólitas com tamanho inferior a 100 nm, tamanho muito menor do que o comumente observado em zeólitas. Esses materiais apresentam o sistema de microporos intracristalinos característico das zeólitas, além de um sistema de mesoporos intercristalinos resultantes do empacotamento dos cristais manométricos de zeólita no material.

O terceiro tipo de materiais, cristais suportados de zeólitas, é caracterizado por cristais de zeólitas dispersos ou suportados no sistema de poros de outro material. Neste caso, o

sólido resultante não é uma zeólita pura, mas um sólido constituído pelo sistema intracristalino de microporos da zeólita e um sistema de mesoporos e macroporos intercristalinos. O tamanho de poro dos mesoporos depende principalmente do material do suporte. Estes materiais têm apresentado acidez relativamente mais baixa quando comparados a zeólita pura, o que limita sua aplicação como catalisador industrial.

As zeólitas hierarquicamente estruturadas com micro e mesoporosidade combinadas podem ser preparadas através de diferentes estratégias:[224, 233-235] através da síntese da estrutura utilizando modificações construtivas, ou através da quebra da estrutura utilizando modificações destrutivas. O primeiro caso baseia-se *a priori* numa moldagem da forma, tamanho e conectividade no interior da zeólita utilizando-se diversos modelos (*templates*) ou pequenos blocos de construção à base de zeólita, como nanocristais ou sementes, durante a cristalização, dando origem a uma mesoporosidade associada com a microporosidade da zeólita.[227] O segundo caso envolve a modificação da estrutura microporosa pela indução da formação de mesoporos através do emprego de pós-tratamentos destrutivos na zeólita previamente sintetizada.[236]

2.2.8.1 Métodos destrutivos

Mesoporos podem ser introduzidos nos cristais das zeólitas por métodos destrutivos de modificação química pós-síntese através da extração seletiva de átomos da estrutura da rede da zeólita. Como as zeólitas são aluminossilicatos, os tratamentos mais estudados são desaluminização e dessilicação. Métodos destrutivos, de modo geral, levam à formação de mesoporos intracristalinos não uniformes e com uma larga distribuição de diâmetros no interior da rede de microporos da zeólita. [17,236]

<u>Dessilicação</u>

A geração de mesoporos na estrutura das zeólitas pode ser realizada através do processo de extração seletiva dos átomos de Si da rede utilizando solução alcalina de NaOH. [224,237-239] A dessilicação por este método é conhecida há décadas, mas apenas recentemente esta abordagem foi fundamentalmente explorada e analisada.[224] Os mesoporos gerados por este método têm sua formação iniciada preferencialmente nos limites ou defeitos dos cristais

da zeólita.[239,240] Groen *et al.*[241] usando adsorção de N_2, demonstraram que os mesoporos obtidos não são uniformes, mas têm uma ampla distribuição de tamanho de poros em torno de 10 nm. Como conseqüência da introdução de mesoporosidade, a área específica externa das amostras tratadas aumenta. Este aumento ocorre em detrimento dos microporos, que tem seu volume diminuído.

A lixiviação alcalina de zeólitas é o método de dessilicação mais estudado para desenvolvimento de materiais hierárquicos. Aplicada inicialmente em zeólitas ZSM-5 para monitorar modificações químicas no material resultante, como a dissolução preferencial de regiões contendo Si e Al,[242] este método tem sido amplamente utilizado para criar mesoporosidade em zeólitas do tipo MFI.[243-245] Diversos parâmetros têm sido investigados, tais como: natureza e concentração da base, duração do tratamento e presença ou não de aditivos orgânicos.[246]

Estudos de Groen *et al.*[247] investigaram a influência dos parâmetros tempo, temperatura e concentração de base no processo de dessilicação da zeólita ZSM-5 através de tratamento alcalino na presença de NaOH, estabelecendo condições ótimas de dessilicação, isto é, 0,2 M de base a 65 °C por 30 minutos. Além disso, eles identificaram a função do Al de rede no mecanismo de formação de mesoporos em meio alcalino, bem como descreveram o mecanismo de formação de poros nas zeólitas MFI.[239] Foi demonstrado que existe uma razão Si/Al ótima para este método que, no caso da zeólita ZSM-5, foi provada ser na faixa de 25-50 para gerar mesoporos com diâmetro de poros na faixa de 5-20 nm.[224,239] Em zeólitas com razão Si/Al abaixo de 25, como as do tipo MFI (razão Si/Al < 20), a presença de elevadas concentrações de Al impede a extração seletiva de Si, limitando a formação de mesoporos. No outro extremo, zeólitas altamente silicadas, com razão Si/Al >> 50, apresentam uma dissolução descontrolada e não-seletiva de átomos de Si quando tratadas com base, levando à formação de mesoporos relativamente grandes e/ou até mesmo macroporos, enfraquecendo a rede da zeólita. Na Figura 26, uma representação esquemática simplificada da influência do teor de alumínio no tratamento de dessilicação de zeólitas tipo MFI com solução de NaOH e o tipo de formação de poros associado. [236,248]

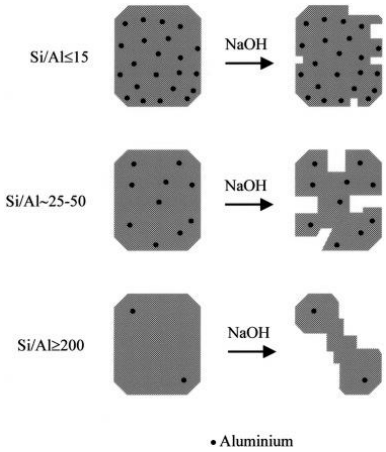


Figura 26. Influência do teor de Al na dessilicação de zeólitas MFI com NaOH.

Cizmek *et al.* [249] demonstraram que a hidrólise das ligações Si-O-Al na presença de OH^- é dificultada pois a carga negativa do Al tetraédrico (AlO_4^-) impede a extração do Si vizinho, e do próprio Al, sendo a hidrólise básica das ligações Si-O-Si realizada mais facilmente. Investigação complementar de Su *et al.*[250] utilizando RMN de estado sólido mostrou que a dissolução da estrutura da zeólita começa nas ligações Si-O-Si da rede. A inércia da ligação Si-O-Al em relação ao tratamento alcalino preserva os sítios ácidos de Brønsted.

A dessilicação usando solução alcalina é conhecida por produzir materiais com razão Si/Al baixa e provocar pequenas mudanças na acidez da rede.[242,245] A banda de absorção observada pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourrier(FT-IR) a 3610 cm^{-1} típica de sítios ácidos de Brønsted desaparece após o tratamento alcalino, mas é restaurada após troca iônica com NH_4NO_3 e subseqüente calcinação.[239]

Outras bases inorgânicas também foram utilizadas com sucesso na dessilicação de zeólitas: $NaAlO_2$ [249], Na_2CO_3 [251], LiOH e KOH. [252]

Recentemente zeólitas hierárquicas foram preparadas através da dessilicação de ZSM-5 [252-253] e de zeólita Beta [252] utilizando solução aquosa de bases orgânicas como hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH), que, comparadas com as bases inorgânicas, são menos reativas e menos seletivas em relação à extração de Si. O tratamento com bases orgânicas requer temperaturas mais elevadas e/ou períodos mais longos para a formação de mesoporosidade significativa, permitindo um maior controle do processo de dessilicação. Foi observada uma maior lixiviação de Al, em relação ao tratamento

com NaOH, e razões Si/Al mais elevadas no material mesoporoso resultante. O uso de hidróxidos orgânicos produz, após calcinação, a zeólita mesoporosa na forma protônica, evitando a necessidade de troca iônica com NH_4NO_3. Estudos mostram que cátions tetraalquilamônio (TPA^+ ou TBA^+) protegem o cristal da zeólita interagindo preferencialmente com a superfície para estabilizar a estrutura e impedem o ataque da espécie OH^- por efeito estéreo.[254]

Desaluminização

Desaluminização é considerado o processo de remoção de metais mais amplamente utilizado na indústria.[255,256] A remoção de átomos de alumínio das zeólitas pode ser obtida através da quebra das ligações Al-O-Si presentes na rede destes materiais por diferentes métodos: calcinação,[257,258] tratamento com vapor ou lixiviação ácida.[259] O trabalho pioneiro de Barrer e Makki, de 1964,[260] relata o processo de desaluminização de uma zeólita rica em silício, a Clinoptilolite, através do uso de ácidos minerais. A princípio, os tratamentos de desaluminização eram realizados para controlar a concentração e a força dos sítios ácidos através do aumento da razão Si/Al de zeólitas com baixo teor de silício, tendo sido demonstrado que, durante esse processo, defeitos eram formados na estrutura da rede gerando mesoporosidade. Diversos artigos foram publicados sobre a geração de mesoporosidade em zeólitas através de tratamentos de desaluminização variados, relatando o efeito da remoção de átomos de Al nas propriedades intrínsecas e na atividade catalítica das zeólitas modificadas.[236,261,262]

Dependendo das condições do processo e do tipo de zeólita, na desaluminização por calcinação pode ocorrer remoção parcial dos átomos de Al da rede, que não são removidos da zeólita, permanecendo no material sob a forma de alumínio extra-rede (EFAL).[257,258] Como as espécies de alumínio permanecem nos canais da zeólita, a razão Si/Al mássica (ou total) do material não é alterada, mas a razão Si/Al da rede aumenta. As espécies EFAL formadas podem ser dissolvidas utilizando-se tratamento ácido brando, o que permite estabelecer a micro e a mesoporosidade final sem realizar nova extração de alumínio da rede.[263,264] Através da calcinação a vapor, tanto a estabilidade hidrotérmica quanto a acidez destes materiais podem ser melhoradas.[265]

O tratamento hidrotérmico na presença de vapor é um método muito aplicado para geração de mesoporosidade em zeólitas. Este processo utiliza zeólitas sob a forma amoniacal ou ácida a temperaturas elevadas ($\geq$ 500 °C). A presença de moléculas de água durante o tratamento térmico aumenta a mobilidade dos átomos de Al e Si nos cristais da zeólita.[266] Assim como na calcinação, átomos de Al são removidos da rede da zeólita através da hidrólise das ligações Al-O-Si, levando à formação de defeitos na estrutura (vazios), formação de domínios ricos em silanol, [267] e/ou à amorfização parcial da estrutura.[261] Ainda durante o tratamento, o material amorfo contendo espécies móveis de sílica e alumina (detritos) pode migrar na estrutura e preencher parte dos vazios formados na rede, enquanto outros vazios são formados gerando mesoporosidade na estrutura.[268] O mecanismo de desaluminização supracitado foi proposto por Marcilly na década de 80.[269] Os poros formados durante o tratamento com vapor são cavidades no interior dos cristais da zeólita ou poros cilíndricos que conectam a superfície externa com o interior do cristal.[270,271]

O tratamento hidrotérmico tem sido utilizado para produzir defeitos na faixa de 5-50 nm em Faujasitas, principalmente em zeólitas Y, [255,256] sendo também aplicado em várias outras zeólitas, como Mordenita [272], ZSM-5 [273-274], Ferrierita [275] e Beta.[276]

A desaluminização aumenta a estabilidade hidrotérmica das zeólitas. No caso da zeólita Y, que após a desaluminização passa a ser chamada de zeólita Y ultraestável (USY), o processo em questão aumenta também a atividade catalítica desta zeólita em reações de craqueamento de petróleo. Zeólitas desaluminizadas apresentam sítios ácidos mais afastados uns dos outros, tornando-os menos propensos a realizarem transferências de hidrogênio, levando à menor formação de coque e à produção de gasolina com elevado teor de olefinas.[277,278]

A principal desvantagem do tratamento hidrotérmico é a amorfização parcial da estrutura da rede da zeólita, levando à diminuição da cristalinidade do material, sendo cristalinidade mais afetada quanto mais severo for o tratamento térmico utilizado. Outra desvantagem do processo é a diminuição dos sítios ativos. A formação de detritos amorfos extra-rede no interior dos micro e mesoporos pode bloquear parcialmente o acesso aos sítios ativos, diminuindo a eficiência catalítica da zeólita.[222]

Como exposto anteriormente, átomos de alumínio extraídos da estrutura cristalina da zeólita permanecem no interior das cavidades e poros como espécies EFAL, que conferem

acidez de Lewis às zeólitas. Apesar da natureza química das espécies EFAL ainda não ter sido bem estabelecida, diferentes espécies têm sido propostas: cátions Al^{3+}, AlO^{+}, $[Al(OH)_2]^{+}$ e $Al(OH)^{2+}$ e espécies neutras como AlO(OH), $Al(OH)_3$ e Al_2O_3.[157,279,280]

A remoção de átomos de Al da rede resulta na diminuição da densidade de sítios ácidos de Brønsted.[281] No entanto, a proximidade espacial entre os sítios ácidos de Brønsted (ligações Si-OH-Al) e sítios ácidos de Lewis (espécies EFAL) pode levar a um aumento da força ácida dos sítios de Brønsted fornecida por um efeito sinergético.[260]

O processo de desaluminização pode ser realizado também via lixiviação ácida. Condições brandas de tratamento ácido são usualmente aplicadas após calcinação ou tratamento hidrotérmico com vapor, para remover espécies EFAL e materiais amorfos presentes nos poros das zeólitas.[259,272,276] Através de condições de tratamento mais severas, utilizando-se soluções de ácidos concentrados, eficientes na hidrólise das ligações Al-O-Si, átomos de Al podem ser extraídos da estrutura da rede das zeólitas. Como resultado, são formados defeitos na estrutura porosa do material.[258,260,282] Em ambos os casos (tratamento brando/severo) podem ser utilizados ácidos minerais, como ácido nítrico, clorídrico e sulfúrico, assim como ácidos orgânicos, tais como ácido oxálico, acético ou tartárico.

A combinação dos processos de dessilicação e desaluminização também pode ser utilizada no desenvolvimento de catalisadores com acidez e mesoporosidade melhoradas para apicações diversas. [287-289]

2.2.8.2 Métodos construtivos

A síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas pode ser realizada através de métodos construtivos. Nos últimos anos, diversas técnicas de síntese construtiva foram desenvolvidas, [235,290] como a zeolitização de materiais mesoporosos, [291,292] o uso de *template* duplo (*double template*), de *template* duro (*hard template*) e recristalização de zeólitas, etc. Dentre estas, o uso de *template* duplo envolve a utilização de agentes direcionadores tanto de micro quanto de macroporos.

A zeolitização de materiais mesoporosos envolve a introdução da estrutura microporosa das zeólitas nas paredes amorfas destes materiais, procedimento realizado

através da cristalização do material mesoporoso na presença de *templates* moleculares direcionadores de microporosidade, os quais são introduzidos através da impregnação do material.[291-293] Este método foi aplicado inicialmente por Kloetstra *et al.* [294] através da impregnação de MCM-41(material mesoporoso) com *templates* de zeólita FAU, seguida de cristalização. O compósito final apresentou uma fase de MCM-41 cobrindo a estrutura microporosa da zeólita FAU.

Recentemente, Ryoo *et al.* [228,295-297] descreveram um método avançado para o preparo de zeólitas do tipo LTA e MFI microporosas contendo esqueleto mesoporoso adicional. A abordagem consiste na adição de moléculas de organosilano anfifílico como agente meso-estruturante. A abertura dos mesoporos pode ser controlada de acordo com o tamanho do surfactante.

Maciel e Louis desenvolveram um compósito à base de zeólita MFI com estrutura hierárquica de poros contendo 3 tipos de distribuição de tamanho de poros. Partindo de monólitos de vidro contendo meso e macroporos, microporosidade adicional foi introduzida enquanto permitia o crescimento de cristais de zeólita via recristalização parcial do suporte de vidro na fase de zeólita ZSM-5. O compósito zeólita/vidro exibiu propriedades difusionais melhoradas em relação às zeólitas microporosas puras, permitindo uma maior seletividade à olefinas leves em reações de craqueamento de n-hexano importantes.[169]

2.3 Conversão do metanol em hidrocarbonetos

A tecnologia de conversão de metanol em hidrocarbonetos (*methanol-to-hydrocarbons*, MTH) foi desenvolvida pela *Mobil Oil Company* na década de 70.[298] Durante este período ocorria concomitantemente a crise do petróleo, que demandava o desenvolvimento e aplicação de tecnologias alternativas de produção de hidrocarbonetos líquidos para suprir as demandas do mercado. Neste cenário, a tecnologia MTH se tornou bastante atrativa para produzir tanto gasolina (*methanol-to-gasoline*, MTG) quanto olefinas (*methanol-to-olefins*, MTO).[299-301] O metanol utilizado neste processo pode ser produzido via gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) a partir de qualquer fonte de carbono gaseificável como gás natural,[302] biomassa[303,304] e carvão.[305,306]

O desenvolvimento da zeólita ZSM-5 pela Mobil permitiu que descobrissem, acidentalmente, a reação MTG.[301] Na tentativa de alquilar isobutano com metanol para produzir diferentes compostos oxigenados (como éter metil-terc-butílico, MTBE) utilizando catalisador zeolítico ZSM-5, os pesquisadores da Mobil obtiveram hidrocarbonetos líquidos na faixa da gasolina, e o processo MTG começou a ser comercializado em 1985.[307-309]

O processo MTG ocorre em dois reatores separados. No primeiro ocorre a desidratação catalítica do metanol num equilíbrio de éter dimetílico (DME) e água. No segundo reator, de leito fixo, ocorre a transformação da mistura anterior em gasolina, a aproximada 400 °C, sob pressão parcial de metanol de 20 bar. Como a conversão do metanol é exotérmica, os reatores são operados em condições adiabáticas, sendo a temperatura controlada pela reciclagem de hidrocarbonetos leves. O uso de ZSM-5 neste processo leva a uma alta seletividade para gasolina, mas após algumas horas, considerável deposição de coque ocorre sobre o catalisador, desativando-o. Esta desativação pode ser controlada e a atividade inicial do catalisador restaurada através de regeneração *in situ* (queima do coque à alta temperatura). Olefinas leves são produzidas no processo MTH como intermediários importantes. A versão em leito fluidizado do processo MTH gera uma maior eficiência térmica e induz ganho substancial em octanagem, em relação à tecnologia em leito fixo.[309]

A descoberta das peneiras moleculares do tipo SAPO permitiu o desenvolvimento da tecnologia *methanol-to-olefins* (MTO), derivada da reação MTG. Cientistas da Union Carbide observaram que o uso da zeólita H-SAPO-34 na reação MTG aumenta de maneira significativa a seletividade para olefinas do processo. Ajustando de maneira adequada as condições reacionais, como aumentando a temperatura para 500 °C e substituindo o catalisador (ZSM-5 por H-SAPO-34), o rendimento de olefinas obtido foi superior a 80%, gerando gasolina de alta octanagem como subproduto. Na década de 90, as empresas UOP e Norsk Hydro (agora INEOS) aperfeiçoaram a reação MTO usando o catalisador H-SAPO-34 em reator de leito fluidizado a baixa pressão, permitindo um controle de temperatura eficiente e regeneração contínua do catalisador.[310] Outra importante contribuição foi o desenvolvimento do processo MTO com uso de ZSM-5, realizado por Lurgi, promovendo uma alta seletividade para propeno, tecnologia que veio a receber o nome de *methanol-to-propylene* (MTP), e que permite a reciclagem de subprodutos indesejáveis, como eteno e butenos.[311]

Um esquema simplificado das principais etapas reacionais que ocorrem no processo MTH é descrito na Figura 27. A etapa inicial da reação MTH é a desidratação de metanol a DME utilizando-se catalisador ácido, formando uma mistura de equilíbrio composta por metanol, DME e água. Esta mistura reage posteriormente, formando olefinas leves: eteno, propeno e butenos. Em seguida, estas olefinas podem ser convertidas, produzindo olefinas maiores, alcanos e aromáticos, através de diversas reações de alquilação, aromatização e/ou policondensação.[312,313]

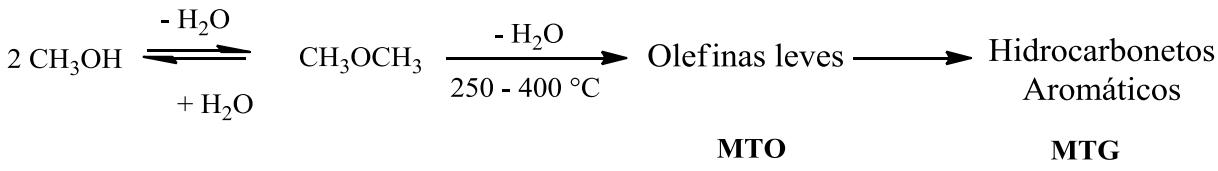


Figura 27. Etapas envolvidas na conversão de metanol em hidrocarbonetos.[312]

<u>Mecanismo da reação MTH</u>

Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido desenvolvidos objetivando compreender os mecanismos envolvidos durante a reação MTH.[301,310,312,313] É de consenso geral que, na primeira etapa da reação MTH, a desidratação do metanol formando DME sobre um sólido ácido ocorre através da formação de um grupo metóxi protonado (como intermediário) sobre a superfície do sólido, que sofre ataque nucleofílico de outra molécula de metanol.[301] No entanto, a segunda etapa, envolvendo a formação da primeira ligação C-C a partir de reagentes C_1 ainda é bastante discutida, e segundo Stöcker,[301] mais de vinte mecanismos possíveis já foram propostos para explicar esta segunda etapa.

Uma proposta para a formação da primeira ligação C-C é através do mecanismo com ilídeo oxônio postulado por Van den Berg *et al.*[314] que involve a interação entre o DME e o sítio ácido de Brønsted do catalisador, formando um íon dimetiloxônio intermediário, que reage posteriormente com outra molécula de DME e gera um íon trimetiloxônio. A etapa seguinte é a desprotonação do íon trimetiloxônio por um sítio básico, formando uma espécie de metilídeo de dimetiloxônio associado à superfície.[315,316] A etapa final pode ser um rearranjo intramolecular de Stevens,[314] ou mais provavelmente, como sugerido por Olah e

colaboradores,[317] uma metilação intermolecular, ambos levando à formação de eteno via eliminação β (Figura 28).[301]

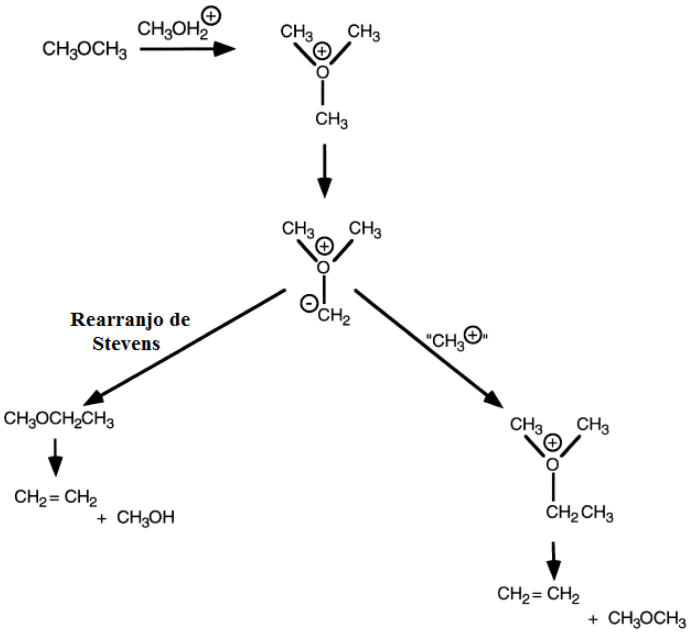


Figura 28. Proposta de formação da primeira ligação C-C na reação MTH.[301]

Nos dias de hoje é amplamente aceito que a reação MTH procede de modo auto-catalítico, através do crescimento e craqueamento de olefinas. A formação de produtos pode, de fato, ser promovida pela presença (em pequena quantidade) de alquenos de cadeia curta aprisionados no interior do catalisador, levando a um aumento da conversão durante o período de indução.[318,319] Este período de indução corresponde a uma elevada conversão de metanol. Dessau e LaPierre investigaram o mecanismo da reação MTH em zeólitas ZSM-5 através do estudo da conversão de metanol, marcado isotopicamente com ^{13}C, na presença de olefinas e aromáticos diversos.[320] Os autores puderam observar que olefinas eram produzidas por etapas sucessivas de metilação e craqueamento.

Dahl e Kolboe foram os primeiros a sugerir um mecanismo em paralelo, denominado Pool de Hidrocarbonetos (*Hydrocabon-Pool Mechanism*). Este mecanismo sugere que as espécies hidrocarbônicas presentes no catalisador reagem continuamente com metanol para formar olefinas. Os autores em questão demonstraram, a partir de estudos com metanol (marcado com isótopo ^{13}C) sobre SAPO-34, que eteno e propeno são pouco reativos sob as condições operacionais, sendo a maioria dos produtos formados a partir do metanol.[321] Uma representação esquemática do Pool de Hidrocarbonetos é apresentada na Figura 29.

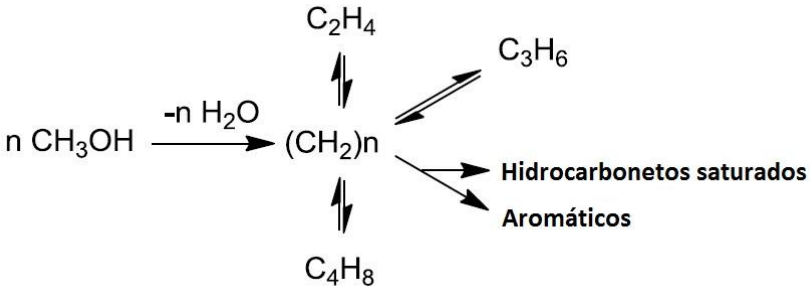


Figura 29. Esquema representativo do Pool de Hidrocarbonetos.[321]

Estudos revelam que os principais componentes do Pool de Hidrocarbonetos são benzenos polimetilados, que apresentam características semelhantes ao coque.[322-324] Estas espécies tem papel fundamental na formação de alcenos. Marcus *et al.*[325] concluíram que o Pool de Hidrocarbonetos é o único mecanismo válido para reações MTO, uma vez que descreve a formação inicial de olefinas em meios contendo espécies orgânicas, como metil-benzenos, acoplada com reações secundárias conhecidas, envolvendo olefinas. Arstad e Kolboe [326] investigaram o confinamento de diferentes moléculas nas cavidades de zeólitas SAPO-34 após curtos períodos na corrente. Eles observaram que as espécies aromáticas metiladas não eram apenas espectadoras, estas participavam da reação MTH. Estes estudos foram extendidos para zeólitas BEA e ZSM-5. Haw *et al.*[327] estudaram a reatividade de diferentes isômeros de butil-benzeno sobre H-BEA. Svelle *et al.*[328] confirmaram que o *Hydrocarbon Pool Mechanism* (metilação, formação de benzenos polimetilados e oligomerização) e reações de craqueamento estavam ocorrendo ao mesmo tempo sobre ZSM-5.

De maneira resumida, os estudos citados anteriormente suportam o fato de que centros orgânicos confinados no interior da estrutura de poros das zeólitas, como metil-benzenos, atuam como co-catalisadores, permitindo que metanol seja transformado em olefinas.

Recentemente um novo conceito em mecanismo MTH começou a ser desenvolvido. Graças ao conhecimento do *Hydrocarbon Pool Mechanism* sobre zeólitas ZSM-5, foi observado que a formação de eteno ocorre preferencialmente a partir de fontes de aromáticos, enquanto propeno e alquenos maiores são produzidos majoritariamente pela metilação de alquenos que sofrem craqueamento posteriormente. Foi sugerido que estes dois ciclos

ocorrem em paralelo durante a reação MTH sobre o catalisador, sendo apresentado na Figura 30 um esquema simplificado deste conceito *Dual Cycle*.[310,329,330]

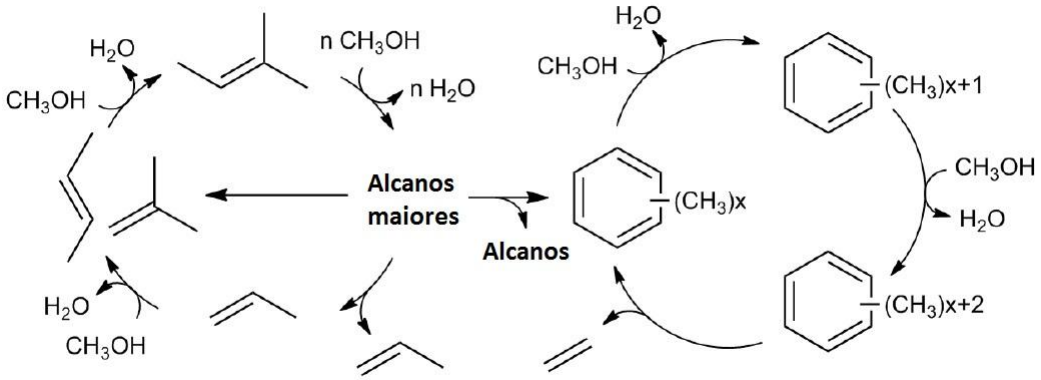


Figura 30. Esquema simplificado do conceito *Dual Cycle* sugerido para conversão de metanol sobre H-ZSM-5.[310]

O conceito *Dual Cycle* foi consolidado por Bjørgen *et al.*[331] através de estudos da conversão de metanol isotopicamente trocado com ^{13}C sobre as zeólitas H-ZSM-5 e H-BEA. Foi observado que, sob condições quase idênticas, o rendimento em eteno foi de até sete vezes maior do que em propeno, em ambas as zeólitas. Eles concluíram que o eteno na H-BEA foi gerado principalmente devido aos intermediários reacionais aromáticos do Pool de Hidrocarbonetos (penta e hexa-metilbenzenos) os quais promovem a formação de propeno e alquenos maiores. Sob H-ZSM-5, a geração de eteno é impulsionada pela presença de metil-benzenos (intermediários) menores. Graças a esses estudos, as seletividades da reação MTH podem ser controladas através do desenho de catalisadores contendo a topologia de poros adequada.[331]

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese de doutorado é preparar catalisadores zeolíticos com propriedades controladas (acidez, morfologia, porosidade) tanto por tratamentos pós-síntese convencionais como pelo preparo na presença de derivados de biomassa; e avaliar a atividade catalítica dos catalisadores preparados em reações modelo de craqueamento de hidrocarbonetos, assim como na conversão de metanol em hidrocarbonetos.

3.2 Objetivos específicos

- Geração de mesoporos nas zeólitas Y e ZSM-5 por tratamentos pós-síntese convencionais, alteração da seletividade de forma das zeólitas ZSM-5 e introdução de uma nova abordagem de preparo destas zeólitas com a utilização de derivados da biomassa de cana-de-açúcar;

- Caracterização dos catalisadores zeolíticos preparados por diferentes técnicas: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise textural por fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si, quantificação dos sítios ácidos de Brønsted das zeólitas através da troca H/D, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET);

- Seleção dos catalisadores preparados, em termos de suas propriedades físico-químicas apresentadas;

- Avaliação catalítica dos catalisadores selecionados por reação modelo de craqueamento de hidrocarbonetos (n-hexano e ciclo-hexano), e na conversão de metanol em hidrocarbonetos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

NaOH micropérolas PA ACS, NH_4NO_3 PA ACS, N-hexano PA ACS, Ciclo-hexano PA ACS, Tetraetilortosilicato (TEOS, > 99%), Metanol (98,9%), Anidrido Trifluoroacético e D_2O foram adquiridos da Sigma-Aldrich/Vetec; Sal Tetrasódico do Ácido Etilenodiamino Tetra-acético (Na_4EDTA) e $NaAlO_2$ foram adquiridos da Riedel-de- Haën; Brometo de Cetil-trimetilamônio (CTAB) e Ácido Silícico (Grau técnico) foram adquiridos da MERCK; Brometro de Tetrapopilamônio (TPAOH, 1M) e $Na_2SiO_3.5H_2O$ da Alfa Aesar e SiO_2 foi adquirida da Amberlist.

4.1.2 Catalisadores

Foram utilizadas três zeólitas fornecidas pelo CENPES/PETROBRÁS, sendo duas ZSM-5 as quais receberam a nomenclatura **Z26** e **Z40** por apresentarem valores de razão SiO_2/Al_2O_3 iguais a 26 e 40, respectivamente; e uma zeólita **USY**.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo dos catalisadores USY e ZSM-5 por modificação pós-síntese

4.2.1.1 Tratamento de zeólitas ZSM-5 com solução de NaOH

As zeólitas Z26 e Z40 foram tratadas com solução de NaOH, com o intuito de promover a dessilicação e gerar mesoporosidade, segundo procedimento descrito por Groen *et*

al. [247] Foram variados os parâmetros concentração de base, tempo e temperatura de tratamento de modo a obter a melhor condição de dessilicação

Misturou-se 40 mL de solução de NaOH (0,2 M ou 0,4 M) com 1,32 g de catalisador (Z26 ou Z40). Aqueceu-se a mistura à 65, 80 ou 90 ºC, durante 30 min, 2h ou 5 h, sob agitação. Em seguida, a reação foi imediatamente resfriada em banho de gelo, filtrada à vácuo e a amostra sólida foi lavada com água destilada até pH neutro. Secou-se a amostra a 100 °C por 24 h. Realizaram-se três trocas iônicas consecutivas na amostra com solução de NH_4NO_3 2 M, a 80°C por 2 h. As amostras resultantes foram calcinadas em mufla a 550 °C por 6 h.

As condições reacionais foram denominadas D1, D2 e D3, sendo descritas a seguir:

- D1 – 0,2 M de NaOH, 30 min, 65 ºC
- D2 – 0,2 M de NaOH, 2 h, 80 ºC
- D3 – 0,4 M de NaOH, 5 h, 90 ºC

As amostras preparadas por tratamento com NaOH foram nomeadas de acordo com a zeólita de partida utilizada (Z26 ou Z40) e com a condição de dessilicação empregada (D1, D2 ou D3). Foram preparadas as amostras Z40D1, Z40D2, Z40D3, Z26D1 e Z26D2, descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Catalisadores preparados por tratamento com NaOH.

Código Amostra	Catalisador Utilizado	Condições Reacionais
Z26D1	Z26	NaOH 0,2M, 30 min, 65 °C
Z26D2	Z26	NaOH 0,2M, 2 h, 80 °C
Z40D1	Z40	NaOH 0,2M, 30 min, 65 °C
Z40D2	Z40	NaOH 0,2M, 2 h, 80 °C
Z40D3	Z40	NaOH 0,4M, 5 h, 90 °C

4.2.1.2 Silicação de zeólitas ZSM-5

Utilizou-se a metodologia de silicação da zeólita ZSM-5 descrita por Zheng *et al.* [16] objetivando-se a desativação dos sítios ácidos da superfície externa e da região de boca de poros da zeólita por meio da deposição química de uma camada de TEOS para alterar a seletividade do material.

Inicialmente foram realizadas três trocas iônicas consecutivas nos catalisadores Z26 e Z40 com solução de NH_4NO_3 2 M, a 80°C por 2 h. As amostras resultantes foram calcinadas em mufla a 550 °C por 6 h e nomeadas HZ26 e HZ40.

Em seguida, suspendeu-se 1 g de H-ZSM-5 (HZ26 ou HZ40) em 25 mL de solução de TEOS 4 ou 6 % m/m (em n-hexano) e aqueceu-se a suspensão por 1 h sob refluxo e agitação. O procedimento foi repetido três vezes para garantir a cobertura completa da superfície externa da zeólita, como descrito por Reitmeier *et al.*[332] Hexano foi removido por evaporação e a amostra foi calcinada a 550 °C por 6 h.

Os procedimentos de silicação com TEOS 4 % m/m e com TEOS 6 % m/m foram nomeado como S1 e S2, respectivamente.

As amostras foram nomeadas de acordo com a zeólita de partida utilizada (HZ26 ou HZ40) e com a condição de silicação empregada (S1 ou S2). Foram preparadas as amostras HZ26S1, HZ26S2, HZ40S1 e HZ40S2 descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Catalisadores preparados por silicação com TEOS.

Código Amostra	Catalisador Utilizado	TEOS (% m/m)
HZ26S1	HZ26	4
HZ26S2	HZ26	6
HZ40S1	HZ40	4
HZ40S2	HZ40	6

4.2.1.3 Modificação pós-síntese de zeólita USY com uso de surfactante

Foi utilizada metodologia descrita por García-Martinez *et al.* [333] baseada no uso de solução de NH_4OH contendo o surfactante brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB). Segundo o autor, o tratamento com base gera dessilicação controlada da estrutura da rede das zeólitas e a presença de surfactante gera um rearranjo da estrutura, gerando mesoporos.

Misturou-se aproximadamente 0,5 g de zeólita USY com 32 mL de solução 0,37 M de NH_4OH contendo 0,35 g de CTAB. A mistura foi agitada por 20 min e, em seguida, transferida para um reator fechado, onde foi realizada a etapa reacional sob pressão autógena com a seguinte programação de aquecimento: de 25 a 50 °C por 10 min (taxa de aquecimento de 2,5 ºC/ min), 50 °C por 10 min, de 50 a 100 °C por 10 min (taxa de aquecimento de 5 ºC/ min), 100 °C por 10 min, 100 a 200 °C por 20 min (taxa de aquecimento de 5 ºC/ min), 200 °C por 10 h. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada, e seco à temperatura ambiente. O pH da mistura reacional foi mantido entre 9 e 11 para evitar dessilicação. De modo a remover os templates ocluídos, o produto seco foi aquecido de 25 a 550 °C, numa rampa com taxa de aquecimento de 5 °C/min e mantida a 550 °C por 2 h. Em seguida realizou-se três trocas iônicas consecutivas na amostra utilizando-se solução 2 M de NH_4NO_3 a 80 °C por 2 h. A amostra preparada foi nomeada USY1.

Repetiu-se o procedimento, aumentando-se o tempo de aquecimento a 200 ºC (de 10 h) para 11 h, e a amostra preparada sob essa nova condição foi nomeada USY2.

4.2.2 Preparo de zeólitas na presença de derivados de biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA), proveniente da Feira do Ceasa (Irajá-Rio de Janeiro-RJ), foi previamente seco à luz do sol, triturado, tamisado e partículas na faixa de 20-80 mesh foram utilizadas (BCA *in natura*). Parte do BCA *in natura* foi lavado com água destilada oito vezes à temperatura ambiente, resultando na amostra de bagaço tratado (BT). A lavagem foi realizada para remover a fração de extrativos do bagaço, garantindo a presença somente de celulose (40% m/m), hemicelulose (35 % m/m) e lignina (7% m/m) como descrito em trabalho anterior do grupo de pesquisa LACES.[185]

Foram preparadas quatro soluções de hidrolisado alcalino de bagaço. A primeira solução de hidrolisado (H1) foi preparada misturando-se 300 mg de BCA *in natura* com 150 mL de solução alcalina de NaOH (pH = 10-11). A mistura foi agitada por 24 h à temperatura ambiente e, em seguida filtrada para remoção das fibras. A segunda solução de hidrolisado (H2) foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento experimental de H1, aumentando-se o tempo de hidrólise para 48 h. A terceira solução de hidrolisado (H3) foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento experimental de H1, substituindo-se o BCA *in natura* por BT. A quarta solução (H4) foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento de H1, aumentando-se a temperatura de hidrólise para 60 ºC e com uso de bagaço tratado. Para melhor compreensão, as condições experimentais de obtenção das soluções alcalinas de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar (H1-H4) são descritas na Tabela 5. Após filtração e remoção das fibras, 30 mL da solução contendo compostos derivados da biomassa (extraídos da biomassa) foram utilizados na síntese de zeólitas.

Tabela 5. Condições experimentais de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Hidrolisado	Condições experimentais de hidrólise
H1	150 mL H_2O, 6 mg NaOH, 300 mg bagaço *in natura*, 24h, Tamb.
H2	150 mL H_2O, 6 mg NaOH, 300 mg bagaço *in natura*, 48h, Tamb.
H3	150 mL H_2O, 6 mg NaOH, 300 mg bagaço tratado, 24h, Tamb.
H4	150 mL H_2O, 6 mg NaOH, 300 mg bagaço tratado, 24h, 60 ºC

Adicionou-se bagaço de cana-de-açúcar à síntese de zeólitas como *template* tanto sob a forma de fibras quanto sob a forma de solução alcalina de hidrolisado. Os procedimentos de síntese são descritos a seguir:

a) Preparo de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al = 7 no gel de síntese

Adicionou-se 0,32 g de $NaAlO_2$ e 8 mL de TPAOH 1 M a 30 mL de solução de hidrolisado de bagaço de cana (H1, H3 ou H4) sob agitação vigorosa. Em paralelo, dissolveu-se 0,58 g de NaCl em 30 mL de água e adicionou-se à mistura. Finalmente, 6 mL de TEOS foram adicionados gota a gota à mistura. Após uma hora de agitação à temperatura ambiente,

a mistura foi transferida para um reator de teflon revestido com aço inox e aquecida a 170 ºC por 65 h ou 168 h. A mistura foi filtrada em membrana Milipore (47 mm de diâmetro) e a amostra sólida branca resultante foi seca a 120 ºC *overnight*, seguida de calcinação a 550 ºC por 6 h para remoção dos *templates*. O sólido foi submetido a três trocas iônicas consecutivas com solução de NH_4NO_3 1 M a 80 ºC por 1 hora (por troca iônica). Após filtração e secagem, a amostra foi calcinada a 550 ºC por 9 h, obtendo-se a forma ácida da zeólita.

As amostras preparadas foram nomeadas com códigos iniciados por Z, indicando o tipo de zeólita preparado (ZSM-5), acrescidos do valor da razão Si/Al do gel (7), do tipo de hidrolisado empregado (H1-H4) e do tempo de síntese (65 ou 168 h) expresso sem a unidade de hora. Assim, as amostras preparadas com os hidrolisados H1, H3 e H4, e duração de síntese de 65 h foram nomeadas Z7H1-65, Z7H3-65 e Z7H4-65. A amostra preparada com hidrolisado H3, com duração de síntese de 168 h foi denominada Z7H3-168.

Estudou-se o efeito da fonte de silício no preparo da zeólita em questão. Para tanto, substituiu-se 6 mL de TEOS por 1.61 g de SiO_2 (AEROSIL 200) no procedimento descrito para a amostra Z7H3-65. A amostra obtida com uso de SiO_2 foi nomeada Z7H3-65-SiO_2.

Foram explorados ainda: diferentes tempos de síntese (24, 48, 72 e 96 h), levando à formação de estruturas amorfas; e adição de diferentes tipos de soluções de hidrolisados, obtidas através da adição de 300 mg de BT à 150 mL de solução de NaOH (pH = 12-14), com duração de hidrólise de 48 ou 72 h, levando à formação de zeólitas Analcima, que não serão discutidas no presente trabalho.

b) Preparo de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al = 13 no gel de síntese

Os procedimentos utilizados neste tópico foram adaptados do método desenvolvido por Lechert e Kleinwort, extraído do livro *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*.[334] Foram utilizados dois procedimentos: o primeiro envolveu a adição de bagaço de cana-de-açúcar tratado (BT), e o segundo envolveu a adição de hidrolisado alcalino de bagaço de cana-de-açúcar à síntese.

Síntese com adição de bagaço de cana-de-açúcar tratado

De acordo com o procedimento descrito por Lechert e Kleinwort,[334] um gel de sementes foi preparado dissolvendo-se 0,95 g de NaOH e 8 mL de TPAOH 1 M em 49 mL de água destilada. Em seguida, 10,9 g de ácido silícico foram adicionados em pequenas porções, sob agitação. A mistura resultante foi misturada por 1 h à temperatura ambiente e aquecida a 100 ºC por 16 h.

O gel de síntese foi preparado com a adição de 0,2 g de NaOH e 0,2 g de $NaAlO_2$ em 19,9 g de água destilada. 2,6 g de ácido silícico foram adicionados à mistura em pequenas porções, sob agitação, seguido da adição de BT (0,3, 0,6 ou 0,9 g). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por 1 h.

1,65 g do gel de sementes foi adicionado ao gel de síntese e a nova mistura foi agitada por 1 h à temperatura ambiente, sendo em seguida aquecida a 170 ºC por 66 h. Após filtração em membrana Milipore e secagem a 120 ºC *overnight*, o sólido obtido foi trocado com NH_4NO_3 1 M a 80 ºC por 1 h, três vezes, como descrito anteriormente, e calcinado a 550 ºC por 6 h.

As amostras preparadas foram nomeadas com códigos iniciados por Z, indicando o tipo de zeólita preparado (ZSM-5), acrescidos do valor da razão Si/Al do gel (13) e da quantidade de BT adicionado à síntese (0,3, 0,6 ou 0,9 g). Assim, as amostras preparadas com 0,3, 0,6 e 0,9 g de BT foram nomeadas Z13BT03, Z13BT06 e Z13BT09, respectivamente.

Síntese com adição de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar tratado

Repetiu-se o procedimento descrito acima, substituindo-se no preparo do gel de síntese o NaOH (0,2 g) e a água destilada (19,9 g) por 20 ml de solução de hidrolisado alcalino de bagaço de cana tratatado (H3 ou H4).

A amostra preparada com adição de H3 foi nomeada Z13H3, em função da razão Si/Al do gel de síntese e do hidrolisado adicionado (H3). A amostra preparada com H4 apresentou estrutura amorfa, e não será discutida no presente trabalho.

c) Preparo de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al =15 no gel de síntese

Em um Erlenmeyer, 0,24 g de $NaAlO_2$, 0,7 g de NaCl e 8 mL de TPAOH 1 M foram adicionados a 30 mL de solução de hidrolisado de BCA (H1), sob agitação. Em seguida, 6 mL de TEOS (gota a gota) e 30 mL de água foram adicionados. Agitou-se por 1 h à temperatura ambiente e, em seguida, transferiu-se a mistura para um reator de teflon revestido com aço inox e aqueceu-se a 170 ºC por 24 ou 65 h. A mistura foi filtrada em membrana Milipore (47 mm de diâmetro) e a amostra sólida branca resultante foi seca a 120 ºC *overnight*, seguida de calcinação a 550 ºC por 6 h para remoção dos *templates*. O sólido foi submetido a três trocas iônicas consecutivas com solução de NH_4NO_3 1M a 80 ºC por 1 hora (por troca iônica). Após filtração e secagem, a amostra foi calcinada a 550 ºC por 9 h, obtendo-se a forma ácida da zeólita. A amostra preparada após 24 h de síntese foi denominada Z15H1-24 e a amostra preparada após 65 h de síntese Z15H1-65, seguindo-se as mesmas regras aplicadas às amostras preparadas no item 4.2.2a.

d) Preparo de zeólita ZSM-5 com razão Si/Al = 28 no gel de síntese

Adicionou-se 0,08 g de $NaAlO_2$ e 8 mL de TPAOH 1 M a 30 mL de solução de hidrolisado alcalino de bagaço (H3), sob agitação vigorosa. Em paralelo, dissolveu-se 0,76 g de NaCl em 30 mL de água e adicionou-se à mistura. Finalmente, 6 mL de TEOS foram adicionados gota a gota à mistura. Após uma hora de agitação à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um reator de teflon revestido com aço inox e aquecida a 170 ºC por 144 h. A mistura foi filtrada em membrana Milipore (47 mm de diâmetro) e a amostra sólida branca resultante foi seca a 120 ºC *overnight*, seguida de calcinação a 550 ºC por 6 h para remoção dos *templates*. O sólido foi submetido à três trocas iônicas consecutivas com solução de NH_4NO_3 1M a 80 ºC por 1 hora (por troca iônica). Após filtração e secagem, a amostra foi calcinada a 550 ºC por 9 h, obtendo-se a forma ácida da zeólita, que foi nomeada Z28H3, em função da razão Si/Al do gel de síntese e do hidrolisado adicionado.

Repetiu-se o experimento, sem adição de hidrolisado. A amostra obtida foi nomeada Z28-Ref.

e) Preparo de zeólitas Y com razão Si/Al = 2,4 no gel de síntese

O preparo de zeólitas Linde Tipo Y foi realizado através de adaptação do método desenvolvido por Ginter, Bell e Radke. [334] As sínteses foram realizadas utilizando-se o procedimento descrito a seguir:

Preparo do ***Seed Gel***

2,04 g de NaOH e 1,05 g de $NaAlO_2$ foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. 11,36 g de Na_2SiO_3 foram adicionados à mistura e agitados por 10 min. A solução foi mantida à temperatura ambiente por 24 h.

Preparo do ***Feed gel***

Foram preparados três *Feed gel* diferentes:

Feed Gel 1

0,073 g de NaOH e 6,55 g de $NaAlO_2$ foram dissolvidos em 65,5 mL de água destilada. Em seguida, 71,35g de Na_2SiO_3 foram adicionados lentamente e a mistura foi agitada até formar um gel.

Feed Gel 2

Foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento de preparo do *Feed Gel 1*, com adição de 0,3 ou 0,6 g de bagaço de cana tratado (BT).

Feed Gel 3

Foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento de preparo do *Feed Gel 1*, substituindo-se NaOH (0,073 g) e água (65,5 g) por 65,6 g de solução de hidrolisado alcalino de bagaço tratado (H2, H3 ou H4)

Preparo do ***Overall Gel***

O *Overall Gel* foi preparado misturando-se 8,25 g de *Seed gel* com o *Feed Gel* (1, 2 ou 3) em um frasco de propileno, e aquecido a 100 ºC por 7 h. Em seguida, o produto foi filtrado, lavado com água destilada até pH < 9, e seco *overnight* a 100 ºC.

A amostra de zeólita Linde Tipo Y preparada com *Feed Gel* 1 foi nomeada Y-Ref; as amostras preparadas com *Feed Gel* 2 (com adição de 0,3 e 0,6 g de BT) foram nomeadas YBT03 e YBT06, respectivamente; e as amostras preparadas com *Feed Gel* 3, (com H2, H3 e H4) foram nomeadas YH2, YH3 e YH4, respectivamente.

4.2.3 Caracterização dos catalisadores

4.2.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Para a determinação da composição química dos catalisadores utilizou-se a técnica de Fluorescência de raios-X. As amostras preparadas por modificação pós-síntese de ZMS-5 por tratamento com NaOH ou com TEOS, e de USY por tratamento com sufactante, foram analisadas num espectrômetro da marca Rigaku, modelo RIX 3100, equipado com tubo gerador de raios-X de Ródio. Para a realização das análises, as amostras de catalisadores calcinados foram prensadas em forma de pastilha. As análises foram realizadas sem diluição das amostras e sobre vácuo, no Laboratório do Núcleo de Catálise – NUCAT/COPPE/UFRJ.

A análise elementar por FRX das amostras sintentizadas com biomassa foi realizada no *Laboratoire de Réactivité de Surface*, na Universidade Pierre e Marie Curie, em Paris (LRS/UPMC), num espectrômetro do tipo Xepos, Ametek, equipado com um tubo de raios-X com janela final de 50 W para excitar as amostras.

4.2.3.2 Difração de raios-X (DRX)

As medidas de Difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, equipado com gerador de raios-x de alta freqüência, tubo de raios-x de cobre (40 kW, 20 mA), foco normal, filtro de níquel, fendas fixas, goniômetro universal

e geometria θ – θ com raio de 185 mm. Os valores dos difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes desde um ângulo de 5° até 80° com um passo de 0.02° e uma velocidade de 10°/s.

Recorreu-se ao programa PDXL da Rigaku com o banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data), assim como a base de dados de estruturas zeolíticas[260] para efetuar a identificação das fases. Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável - LACES/IQ/UFRJ.

4.2.3.3 Microscopia eletrônica

As amostras preparadas na presença de derivados de biomassa foram caracterizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). As imagens por MEV foram adquiridas num microscópio Hitachi S4800 JEOL FEG 6700F, com um acelerador de voltagem de 9 kV e as imagens MET foram adquiridas num microscópio Hitachi HF-3300kV na Universidade de Estrasburgo.

4.2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si

As análises por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si com rotação em torno do ângulo mágico (*Magic Angle Spin*, MAS) foram feitas em um Espectrômetro Bruker Avance-III 400 (9,4 Tesla), operando a 79,46 MHz para análise de ^{29}Si e a 104,23 MHz para análise de ^{27}Al. O espectrômetro fica localizado no Laboratório de RMN - LABRMN/IQ/UFRJ. Os parâmetros de aquisição podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de aquisição utilizados nas análises por RMN.

Parâmetros de Aquisição	RMN ^{29}Si	RMN ^{27}Al
Sequência de pulso usada	HPDEC[(a)]	Onepulse[(b)]
Velocidade de rotação (KHz)	5	12
Intervalo entre os pulsos (s)	60	0,5
Número de repetições	256	1024/2048

(a) High Power Proton Decoupled; (b) Pulso simples ou decaimento de Bloch

4.2.3.5 Análise textural

As propriedades texturais dos materiais preparados, a saber, área específica, área externa e área de microporos foram avaliadas através de isotermas de adsorção/desorção física de nitrogênio medidas a -196 ºC num equipamento modelo ASAP2020M, marca Micromeritics, na Universidade de Estrasburgo. Uma alta precisão das medidas de pressão foi alcançada pelo uso de um transdutor de baixa pressão com capacidade de 0,1 Torr. Antes da realização da análise, os catalisadores foram previamente secos em mufla a 550 °C overnight e posteriormente submetidos a pré-tratamento sob vácuo a 300 °C até que uma taxa de degaseificação do material inferior a 2 μmHg/min fosse obtida. A área específica (S_{BET}) foi avaliada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, na faixa de pressão relativa P/P_0 = 0,05-0,25 (sendo P a pressão do N_2 e P_0 a pressão de vapor de N_2 na temperatura de medição) usando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller). [335] A área de microporos (S_{Micro}) e a área externa (S_{Ext}) foram obtidas pelo método t-plot.[336] A distribuição do tamanho de poros e o diâmetro médio de poros (D.M.P.) foram avaliada através da aplicação do método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ao ramo de adsorção das isotermas.[337,338]

4.2.3.6 Troca isotópica H/D

Medidas de acidez foram realizadas para quantificação dos sítios ácidos de Brønsted através da utilização da metodologia de troca isotópica H/D desenvolvida por Louis *et al*.[339-342] O método consiste basicamente na troca dos grupos hidroxila (OH) presentes na superfície das zeólitas por grupos OD, e vice-versa, sendo descrito a seguir. As reações foram realizadas

em sistema de vidro com reator em forma de U. A temperatura foi controlada pelo uso de um termopar situado no leito catalítico, enquanto o fluxo de gás foi regulado por um controlador de fluxo de massa Brooks 5850E. A Figura 31 ilustra a montagem experimental utilizada para realização deste método.

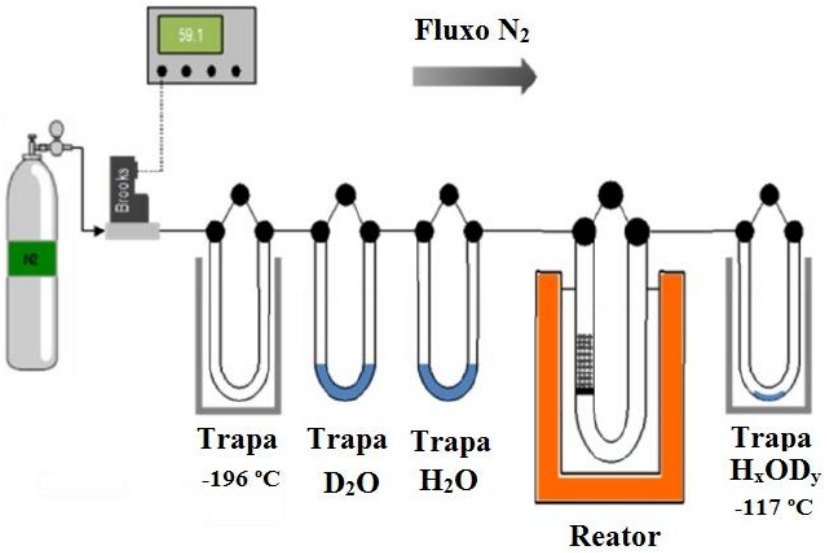


Figura 31. Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na troca isotópica H/D.

O catalisador (200 mg), sob a forma ácida (H-zeo) foi previamente ativado sob fluxo de nitrogênio seco (40 mL/min) a 450 ºC por 1 h. A temperatura do sistema foi abaixada e a deuteração do catalisador foi realizada a 200 ºC através da alimentação de um fluxo de nitrogênio (40 mL/min), previamente borbulhado à temperatura ambiente em D_2O (2,3 % na corrente de N_2), por 1 h. O excesso de D_2O foi removido do catalisador pela passagem de um fluxo de nitrogênio seco por 1 h, sob a mesma temperatura. Esta etapa é necessária, pois o anidrido trifluoroacético contém 0,11 mmol de ácido trifluoroacético por grama de anidrido, como controlado no experimento em branco. Em seguida, a zeólita deuterada (D-zeo) foi trocada a 200 ºC por 1 h com fluxo de N_2 (40 mL/min) previamente saturado com água destilada (2,3 % na corrente de N_2). Durante esta etapa, a água parcialmente trocada, denominada de HxODy, composta por H_2O, D_2O e HDO, foi coletada em um tubo refrigerado a -117 ºC. HxODy coletada foi pesada e reagida com anidrido trifluoroacético, utilizado em

excesso (de duas vezes). A solução ácida obtida foi transferida para um tubo de RMN e analisada. Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker AM600 (600 MHz) após a adição de uma mistura de $CDCl_3/CHCl_3$ (10 % m/m) como referência. Finalmente, uma quantificação precisa do conteúdo H/D presente no catalisador foi alcançada pela integração do $CF_3COOH(D)$ e do $CH(D)Cl_3$ nos espectros de ^1H and ^2D. A densidade de sítios ácidos foi então calculada pela razão $^1H/^2D$ medida e pela massa de H_xOD_y coletada. A Figura 32 descreve as diferentes etapas envolvidas na troca H/D entre H_2O/D_2O e os grupos hidroxila das zeólitas.[339]

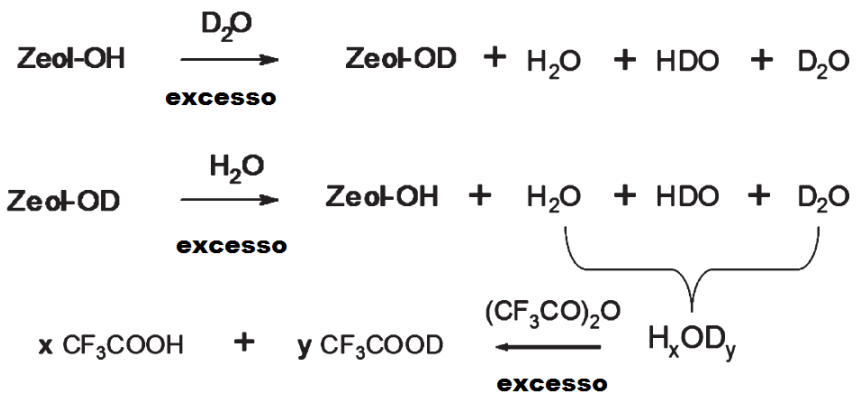


Figura 32. Conjunto de etapas envolvidas na troca H/D entre H_2O/D_2O e os grupos OH das zeólitas.

4.2.4 Avaliação catalítica

4.2.4.1 Reação modelo: craqueamento de hidrocarbonetos

Uma reação-modelo pode ser utilizada para medir a acidez superficial de um catalisador através da sua taxa de reação, caso essa reação seja obrigatoriamente catalisada por sítios ácidos.

A reação de craqueamento do n-hexano (ou teste alfa)[343] é considerada como reação modelo para caracterização de sítios ácidos de Brønsted fortes.[344] Trata-se de uma ferramenta útil para avaliar a atividade catalítica de zeólitas ácidas, uma vez que a atividade catalítica

está relacionada ao tipo, quantidade e distribuição de sítios ácidos, assim como às propriedades texturais. A taxa de reação medida para zeólitas, e.g., é linearmente dependente do conteúdo de alumínio tetraédrico presente na estrutura da rede, considerando-se mesma atividade para todos os sítios ácidos. Assim, quanto menor a razão Si/Al presente na rede das zeólitas, maior a taxa de craqueamento de hidrocarbonetos, como demonstrado por Haag *et al.*[345]

As zeólitas são catalisadores promissores para o craqueamento da fração nafta do petróleo e diversos estudos sobre o craqueamento catalítico de parafinas C_6-C_8 foram publicados.[346-352] Apesar dos compostos naftênicos serem importantes constituintes da nafta, e afetarem a distribuição de produtos gerados pelo craqueamento,[353] poucos estudos sobre o craqueamento de compostos naftênicos foram publicados,[354-359] quando comparados à quantidade de artigos sobre craqueamento de parafinas. A investigação do craqueamento de moléculas naftênicas é um fator imprescindível para uma melhor compreensão do craqueamento da nafta, e estudos desenvolvidos por Konno *et al.* [360,361] confirmam que ZSM-5 é um catalisador eficiente para o craqueamento de moléculas naftênicas em olefinas leves.

Neste contexto, avaliou-se a atividade catalítica das amostras estudadas no presente trabalho através da reação modelo de craqueamento de n-hexano. Foi realizada, também, a reação de craqueamento do ciclo-hexano, molécula modelo da carga naftênica, sobre os catalisadores em questão uma vez que o estudo do craqueamento de moléculas modelo de naftênicos é uma abordagem interessante para se avaliar o desempenho do componente zeolítico do catalisador de FCC, em termos de atividade catalítica e seletividade.

Craqueamento do n-hexano e do ciclo-hexano

As reações de craqueamento do n-hexano e do ciclo-hexano foram realizadas a 500 ºC, sob pressão atmosférica, em uma unidade de avaliação catalítica de alto desempenho da Vinci Technologies modelo 42134 (Figura 33) que possui oito microreatores de aço, no laboratório LACES. O hidrocarboneto (n-hexano ou ciclo-hexano) foi alimentado no reator através de um saturador, por meio de uma corrente de N_2 mantida a 20 ºC, sendo a relação hidrocarboneto/N_2 utilizada igual a 0,16. Os catalisadores foram previamente secos sob um fluxo de 30 mL/min de nitrogênio, a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 1 h. Os produtos resultantes das reações foram analisados através de cromatografia gasosa em

linha, num total de três injeções, em um cromatógrafo Shimadzu modelo CG-2010 com detector de ionização de chama (FID). As condições utilizadas no cromatógrafo são apresentadas a seguir:

- Coluna: Plot de sílica fundida Al_2O_3/KCl (0,32mm x 60m x 5 μm)
- Temperatura da coluna: 130 °C
- Temperatura do detector: 300 °C
- Temperatura do injetor: 250 °C
- Pressão da Coluna: 89,7 KPa
- Fluxo de H_2 na coluna: 40 mL/min.
- Razão do Split: 1/100

A taxa de reação foi considerada como a média dos valores correspondentes aos tempos de reação 17 min e 32 min, sendo determinada a partir da Equação 1:

Equação 1

$$(-r_{C6}) = \frac{F_{C60} X_{C6}}{W}$$

Onde:

$-r_{C6}$ = taxa de consumo do hidrocarboneto (μmol/g_{cat} . min)

F_{C60} = vazão molar de alimentação do hidrocarboneto (μmol/min)

X_{C6} = Conversão de hidrocarboneto (%)

W = massa de catalisador (g)

Figura 33. Unidade de avaliação catalítica de alto desempenho Vinci Technologies.

4.2.4.2 Conversão do metanol em hidrocarbonetos

Os catalisadores testados na conversão do metanol em hidrocarbonetos foram previamente calcinados a 550 ºC em ar seco com taxa de aquecimento de 15 ºC/min, por 1 h. As zeólitas foram peneiradas e partículas < 250 μm foram utilizadas nos experimentos. 60 mg de zeólita foram introduzidos num reator tubular de quartzo e empacotados entre discos de lã de quartzo, como ilustrado na Figura 34.

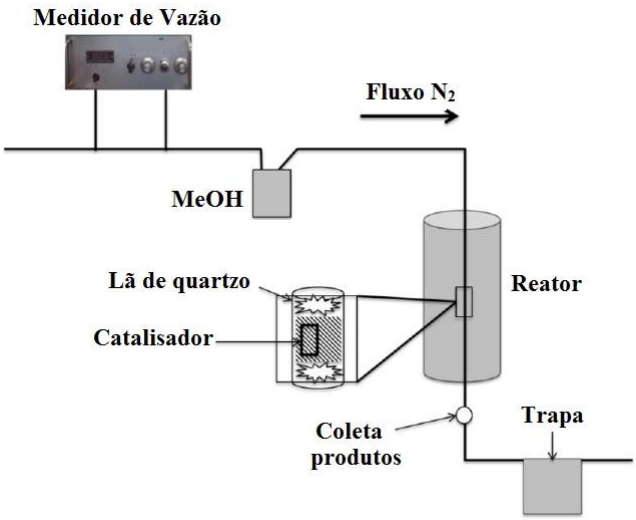


Figura 34. Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na reação de conversão de metanol em hidrocarbonetos.

Um fluxo constante de nitrogênio de 20 mL/min foi alimentado no saturador contendo metanol (resfriado a 0 ºC), para obtenção de velocidade espacial (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) de 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h. O metanol foi posteriormente alimentado ao reator contendo catalisador a 400 ºC. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa num cromatógrafo HP 5890 equipado com uma coluna capilar (PONA) de 50 m e detector de ionização de chama (FID). A atividade dos catalisadores foi expressa em termos da conversão de metanol e éter de dimetila, calculada pela diferença das concentrações de entrada e saída do metanol (éter de dimetila é considerado um intermediário). A seletividade foi definida como a razão molar de cada produto em relação ao número de mols de metanol e éter de

dimetila convertidos. As Equações 2 e 3 foram usadas paro o cálculo da conversão (X) e das seletividades (S), respectivamente.

Equação 2

$$X = \frac{\text{n MeOH In} - (\text{n MeOH Out} + 2 * \text{n DME})}{\text{n } MeOH \text{ In}} * 100\ \%$$

Onde : n MeOH In = nº de mols de metanol alimentado no reator

n MeOH Out = nº de mols de metanol não convertido

n DME = nº de mols de éter de dimetila

O numerador da Equação 3 corresponde ao número de mols de metanol e éter de dimetila consumidos, e o denominador corresponde ao número de mols de metanol alimentado no reator.

Equação 3

$$S = \frac{(\sum)\alpha * n(CH_2)}{\text{n MeOH In} - (\text{n MeOH Out} + 2 * \text{n DME})} * 100\ \%$$

Onde: n = nº de mols da fração desejada

α = nº de átomos de carbono do produto considerado

(Σ) aplicado para o cálculo da seletividade para olefinas leves (fração C_2-C_4)

O denominador da Equação 3 corresponde ao nº de mols de metanol e éter de dimetila consumidos,como descrito anteriormente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos catalisadores

5.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 7 são apresentados os teores de SiO_2, Al_2O_3, Na_2O (em % m/m), e o SAR químico (razão molar SiO_2/Al_2O_3) dos catalisadores fornecidos pela Petrobras, de algumas das amostras preparadas através de tratamento de ZSM-5 com NaOH ou TEOS, e das amostras de USY tratadas com surfactante.

Tabela 7. Composição química das amostras preparadas por modificação pós-síntese obtida por FRX.

Código Amostra	Na_2O (% m/m)	SiO_2 (% m/m)	Al_2O_3 (% m/m)	SAR Químico
Z40	**0,2**	**95,8**	**4,0**	**40,2**
Z40D1	0,0	95,5	4,4	36,7
Z40D2	0,0	93,1	6,9	23,0
Z40D3	0,1	89,6	10,3	14,8
HZ40S1	0,0	96,7	3,3	50,0
Z26	**0,1**	**93,8**	**6,1**	**26,2**
Z26D1	0,0	93,1	6,8	23,2
HZ26S1	0,0	94,7	5,3	30,3
USY	**3,6**	**74,2**	**22,2**	**5,7**
USY1	0,2	75,1	24,8	5,1
USY2	0,2	74,9	24,9	5,1

Os catalisadores de partida Z40, Z26 e USY, fornecidos pela Petrobras, apresentaram valores de SAR Químico igual a 40,2, 26,2 e 5,7, respectivamente. Observa-se que houve diminuição do teor de Na_2O de todas as amostras preparadas por modificação pós-síntese, quando comparadas aos catalisadores de partida, o que confirma que os procedimentos de troca iônica realizados para estas zeólitas foram eficientes.

As amostras preparadas por tratamento com NaOH de Z40 e Z26, a saber Z40D1, Z40D2, Z40D3 e Z26D1, apresentaram valores de SAR químico inferiores ao da zeólita de partida. Primeiramente, o tratamento de Z40 com solução de NaOH 0,2 M por 30 min a 65 ºC

gerou a amostra Z40D1, que apresentou um SAR químico aproximadamente 9% mais baixo que o da zeólita Z40. O tratamento da zeólita Z26 sob as mesmas condições levou à amostra Z26D1, que apresentou diminuição do SAR químico (em relação à Z26) ligeiramente mais significativa, de 15 %. Em segundo, o aumento da severidade do tratamento com NaOH aplicado à zeólita Z40 gerou diminuição mais expressiva do SAR químico, como observado para as amostras Z40D2 e Z40D3, que apresentaram diminuição do SAR químico em relação à Z40 de 43% e 63%, respectivamente. Conclui-se que o tratamento com NaOH das zeólitas Z40 e Z26 permitiu a diminuição do SAR químico destas amostras, sendo esta diminuição mais expressiva quanto mais severa as condições do tratamento.

As amostras preparadas pelo tratamento dos catalisadores Z40 e Z26 com solução de TEOS (4% m/m em n-hexano), nomeadas HZ40S1 e HZ26S1, apresentaram SAR químico superior ao catalisador de partida. A amostra HZ40S1 apresentou um aumento do SAR químico de 15,6% em relação à Z40, e HZ26S1 apresentou SAR químico 24,4% mais elevado que Z40. Este aumento do SAR revela a incorporação de espécies de silício provenientes do TEOS no material final, evidenciando a cobertura da superfície externa por espécies de SiO_2. Segundo estudos de Zheng,[16,362] devido ao fato do diâmetro cinético mínimo do TEOS ser maior que o diâmetro do poro da ZSM-5, apenas grupos hidroxila presentes na superfície externa e próximo à abertura dos poros reagem com TEOS, formando ligações Si-O-Si ou Si-O-Al. Além do mais, uma camada de sílica inerte é depositada na superfície externa e na região de boca de poros das zeólitas.

A zeólita USY apresentou SAR químico mais baixo do que o das zeólitas Z26 e Z40, como esperado, uma vez que zeólitas tipo Y apresentam valores de razão Si/Al entre 3 e 6.[152] As amostras preparadas pelo tratamento de USY com surfactante apresentaram alteração do SAR Químico de aproximadamente 10 %, quando comparadas à zeólita de partida.

A razão molar Si/Al obtida por FRX para cada amostra preparada na presença de derivados da biomassa de cana-de-açúcar são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Razão molar Si/Al das amostras preparadas na presença de derivados de biomassa.

Código Amostra	Razão Si/Al (mol/mol)	Código Amostra	Razão Si/Al (mol/mol)
Z7H1-65	8,5	Z15H1-24	10
Z7H3-65	7,6	Z15H1-65	10,8
Z7H3-65-SiO_2	11,2	Z28H3	29
Z7H3-168	9,4	Y-Ref	2,8
Z7H4-65	8,2	YBT03	2,8
Z13BT03	20,6	YBT06	2,8
Z13BT06	15	YH2	2,8
Z13BT09	13	YH3	2,7
Z13H3	18	YH4	2,7
Z28-Ref	27		

As amostras Z7H1-65, Z7H3-65 e Z7H4-65 apresentaram valores de razão Si/Al muito similares, indicando que a alteração do tipo de hidrolisado adicionado à síntese (H1, H3 ou H4, Tabela 5), não afetou significativamente a incorporação de espécies de Si e Al no material final. Notou-se um maior teor de silício nas amostras preparadas com maior tempo de síntese (Z7H3-168) ou com uso de sílica Amberlist, ao invés de TEOS, como fonte de silício (Z7H3-65-SiO_2), em relação à Z7H3-65.

No que concerne zeólitas preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese, o aumento gradual da massa de BT adicionado à síntese acarretou uma diminuição considerável da razão Si/Al da amostra preparada. Por exemplo, a amostra preparada com 0,3 g de BT (Z13BT03) apresentou valor de 20,6, enquanto a amostra preparada com 0,9 g de BT (Z13BT09) apresentou razão Si/Al =13. Vale destacar que a amostra preparada com menor teor de BT apresentou composição mais rica em silício. A adição de pequenas quantidades de BT, assim como a adição de hidrolisado H3 à síntese em questão aparentemente favorece a incorporação de espécies de silício na zeólita, sendo obtido para a amostra Z13H3 uma razão Si/Al =18.

Na síntese de zeólitas com razão Si/Al = 15 no gel, considerando-se as amostras preparadas com o mesmo tipo de hidrolisado (H1), o parâmetro tempo não alterou significativamente a composição química final do material obtido. Tanto a amostra preparada após 24 h de síntese (Z15H1-24), quanto a amostra preparada após 65 h de síntese (Z15H1-24) apresentaram valores de razão Si/Al muito similares (10 e 10,8 respectivamente).

Finalmente, ao analisarmos os resultados obtidos por FRX para as amostras de zeóilitas Y preparadas, pode-se observar que a adição de BT ou de hidrolisado (H2,H3 ou H4) à síntese não alterou a significativamente a composição do material obtido. Tanto a amostra Y-Ref, preparada sem adição de biomassa, quanto as amostras preparadas na presença de derivados da biomassa (YBT03, YBT06, YH2, YH3 e YH4) exibiram valores de razão Si/Al = 2,7-2,8. Comportamento similar foi observado para as amostras preparadas com razão Si/Al = 28 no gel de síntese, sem adição de biomassa (Z28-Ref) e com adição de hidrolisado H3 (Z28H3), sendo obtidos valores de razão Si/Al = 27 e 29, respectivamente.

5.1.2 Difração de raios - X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas com o intuito de investigar, nas zeólitas preparadas por modificação pós-síntese, a ocorrência de possíveis mudanças estruturais, e, nas zeólitas preparadas com adição de biomassa, a obtenção de estruturas cristalinas das zeólitas de interesse (ZSM-5 e Y).

5.1.2.1 Catalisadores preparados por modificação pós-síntese

Na Figura 35 são apresentados os difratogramas do catalisador Z40, assim como dos catalisadores preparados por modificação pós-síntese de Z40, quer por tratamento com NaOH (Z40D1, Z40D2, Z40D3) quer por silicação com TEOS (HZ40S1 e HZ40S2). Todos os procedimentos de preparo em questão resultaram em amostras contendo unicamente os picos de difração característicos de zeólitas do tipo MFI, de acordo com o *Atlas of Zeolite Framework Types*,[81] sem contaminação de fase. Vale ressaltar que os picos mais intensos e característicos da zeólita ZSM-5 ocorrem em 2θ = 7,9°; 8,9°; 23,1° e 23,9.[363] Observa-se

ainda que, em relação ao catalisador de partida (Z40), todos os catalisadores preparados por modificação pós-síntese apresentaram diminuição da intensidade relativa dos picos (entre 20 e 33%), indicando a diminuição da cristalinidade, o que pode estar relacionado à remoção de átomos de silício (e de alumínio em menor extensão) da rede da zeólita durante o tratamento com NaOH, e, no caso das amostras tratadas com TEOS, ao depósito de espécies de silício na superfície do catalisador.

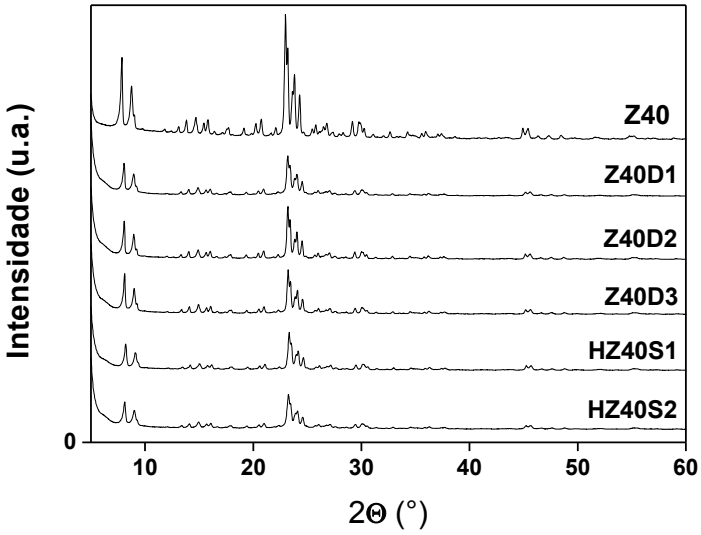


Figura 35. Difratogramas de raios-X dos catalisadores: Z40, Z40D1, Z40D2, Z40D3, HZ40S1 e HZ40S2.

As amostras preparadas por modificação pós-síntese do catalisador Z26 apresentaram comportamento similar às amostras preparadas por modificação pós-síntese do catalisador Z40. Primeiramente, para todas as amostras preparadas com Z26 (inclusive) foram observados unicamente os picos de difração característicos de zeólitas do tipo MFI,[81] sem contaminação de fase (Figura 36). As amostras preparadas pelo tratamento de Z26 com NaOH (Z26D1 e Z26D2) apresentaram os picos característicos de ZSM-5 (citados anteriormente) com intensidades muito semelhantes aos observados para a zeólita Z26, indicando que não houve perda significativa da cristalinidade das amostras devido ao tratamento com NaOH. No entanto, as amostras preparadas com TEOS apresentaram diminuição significativa da

cristalinidade, quando comparadas à Z26, possivelmente explicada pelo depósito de espécies de silício na superfície dos cristais da zeólita Z26. Porém, a estrutura ZSM-5 foi mantida.

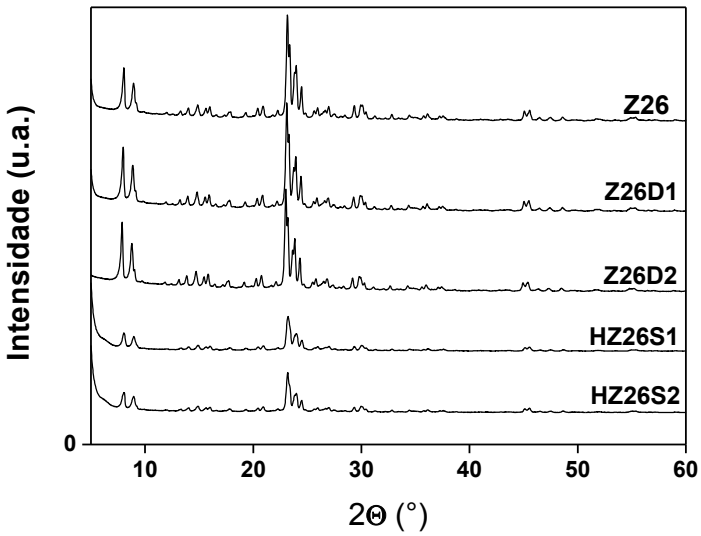


Figura 36. Difratogramas de raios-X dos catalisadores Z26, Z26D1, Z26D2, HZ26S1 e HZ26S2.

São apresentados na Figura 37 os difratogramas de raios-X do catalisador USY e das amostras preparadas por tratamento de USY com surfactante CTAB, nomeadas USY1 e USY2. Para as três amostras de USY foram observados somente os picos característicos da zeólita USY, sendo os principais em 2θ = 6,3°; 10,3°; 12,1°; 15,9°; 19,1° e 24,1°.[81,363] Não foi observada perda significativa de cristalinidade das amostras preparadas com surfactante, em relação à zeólita de partida.

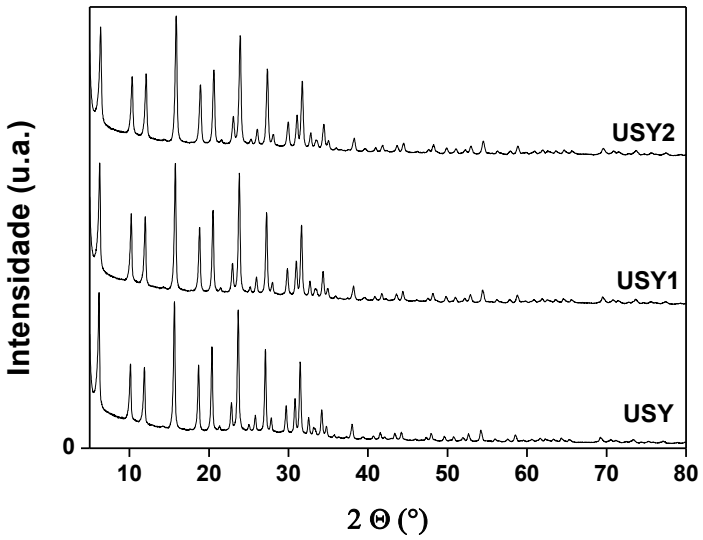


Figura 37. Difratogramas de raios-X das amostras obtidas por modificação da zeólita USY com CTAB.

5.1.2.2 Catalisadores preparados na presença de derivados de biomassa

Os difratogramas de raios-X das amostras preparadas na presença de derivados de biomassa são apresentados nas Figuras 38-42. É digno de menção que todos os procedimentos de preparo de zeólitas ZSM-5 resultaram unicamente em amostras cristalinas de MFI,[81,363] sem impurezas, com base nos resultados de DRX (Figuras 38-41).Foram observados, em todos os difratogramas em questão, os picos característicos de ZSM-5 em 2θ = 7,9°; 8,9°; 23,1° e 23,9°.[363]

Na Figura 38 são apresentados os difratogramas de raios-X das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese. As zeólitas Z7H1-65, Z7H3-65 e Z7H4-65 apresentaram intensidades similares dos picos principais (2θ = 7,9°; 8,9°; 23,1° e 23,9°). No entanto, Z7H3-65 apresentou intensidades mais elevadas para os índices (220), (400), (023) e (620), correspondentes a 2θ = 12,5°; 17,8°; 21,8° e 28,3°,[158] respectivamente. Foi observado, ainda, nos difratogramas das amostras Z7H1-65, Z7H3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65 a presença de reflexões adicionais, sob a forma de ombros em ângulos de difração situados no intervalo 22,5º < 2θ < 25º, formando dubletos nestes picos (Figura 39). Estes picos adicionais podem de

fato ser indexados no mesmo grupo espacial Pnma, mas com parâmetros de célula um pouco maiores. A presença destas reflexões adicionais, na mesma região do difratograma, também foi observada para a amostra Z13BT06 (Figura 40).

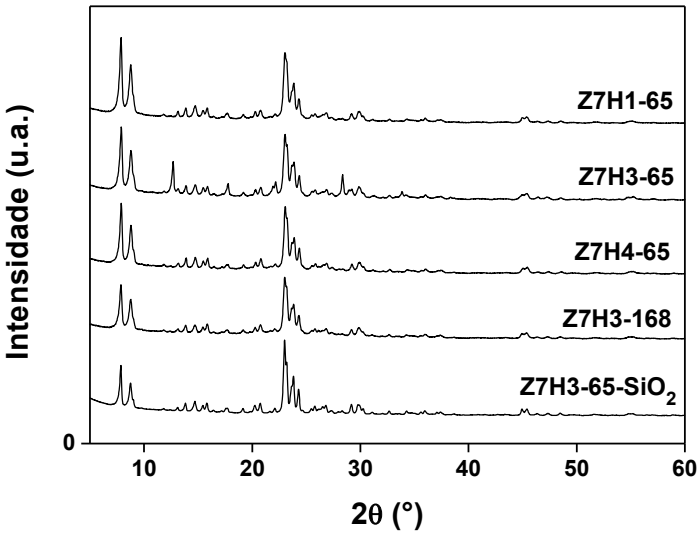


Figura 38. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese.

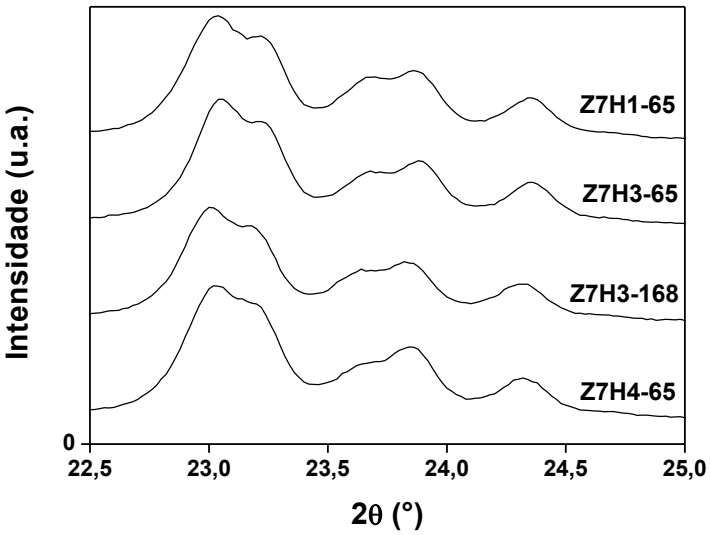


Figura 39. Ampliação do difratograma de raios-X das amostras Z7H1-65, Z7H3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65, no intervalo de 22,5º < 2θ < 25º.

Para as zeólitas MFI preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese, pode-se observar, quando comparamos os difratogramas das amostras Z13BT03, Z13BT06 e Z13BT09 (preparadas com adição de 0,3, 06 ou 0,9 g de BT), que o aumento gradual da massa de BT adicionado é acompanhado pela diminuição da intensidade dos picos de difração principais (2θ = 7,9°; 8,9°; 23,1° e 23,9°), indicando uma leve perda da cristalinidade das amostras (Figura 40).

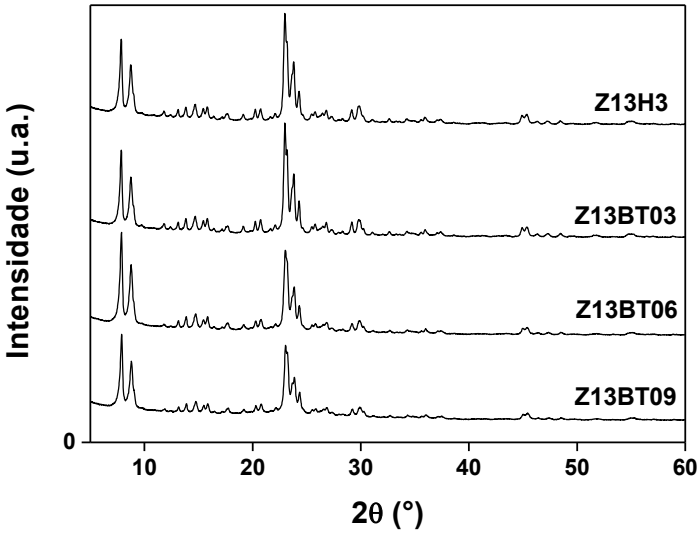


Figura 40. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese.

Os difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 28 ou 15 no gel de síntese são apresentadas na Figura 41. Observa-se que a zeólita preparada sem adição de biomassa (Z28-Ref) apresentou elevada cristalinidade, quando comparada ao preparo com adição de hidrolisado H3 (Z28H3). As amostras preparadas com adição de derivados de biomassa (Z28H3, Z15H1-24 e Z15H1-65) apresentaram cristalinidades similares, apesar das diferentes condições de preparo.

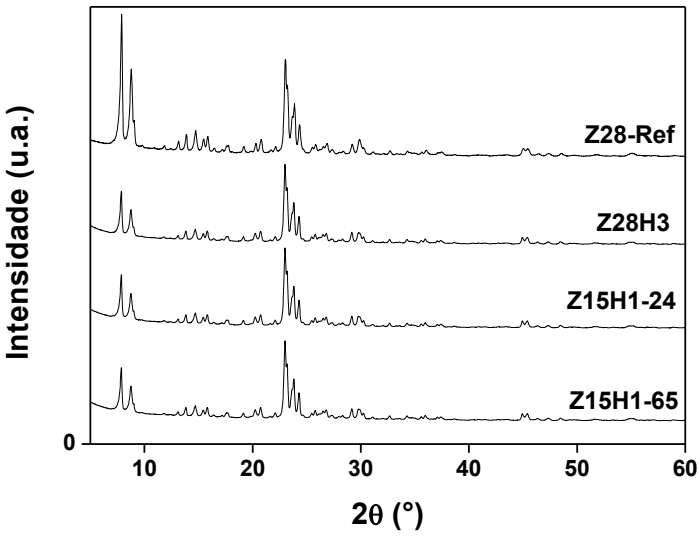


Figura 41. Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com razão Si/Al = 28 ou 15 no gel de síntese.

Por fim, os preparos de zeólitas Y com ou sem adição de derivados de biomassa resultaram unicamente em amostras cristalinas de FAU (tipo Y),[81,363] sem contaminação de fase, com base nos resultados de DRX (Figura 42). Picos característicos de zeólita Y foram observados em 2θ = 6,3°; 10,3°; 12,1°; 15,9°; 18,9°; 20,7º; 24,03°; 27,49º e 31,9º. A amostra preparada sem adição de biomassa (Y-Ref) apresentou elevada cristalinidade, assim como a amostra preparada com adição de 0,3 g de BT (YBT03). Amostras preparadas com adição de 0,6 g de BT (YBT06) ou com adição de hidrolisado (YH2, YH3 e YH4) apresentaram os picos característicos de FAU tipo Y com intensidade mais baixa, em relação à amostra Y-Ref, indicado uma menor cristalinidade destas amostras. No entanto, a estrutura FAU foi confirmada para todas as amostras citadas.

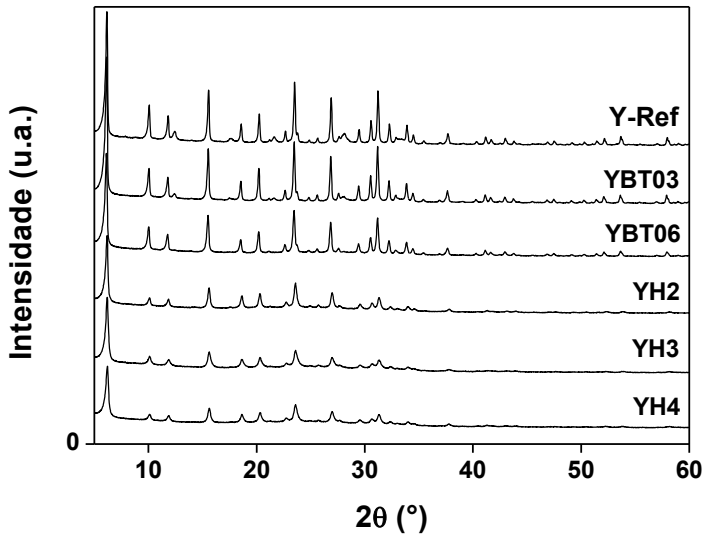


Figura 42. Difratogramas de raios-X das amostras de zeólita Y preparadas com razão Si/Al = 2,4 no gel de síntese.

5.1.3 Microscopia Eletrônica

As imagens obtidas por MEV das amostras preparadas na presença de derivados da biomassa de cana, assim como das amostras Z28-Ref e Y-Ref, preparadas sem adição de biomassa, são apresentadas a seguir (Figuras 43-47). Todas as imagens foram obtidas na escala de 1μm, exceto a imagem da amostra Z7H1-65 (Figura 43), obtida na escala de 10μm, e das amostras Z7H3-65-SiO_2 (Figura 43) e YH3 (Figura 47), obtidas na escala de 100 nm. Por meio desta técnica foi possível analisar a morfologia e o tamanho de cristais das zeólita sintetizadas.

Na Figura 43 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para as amostras preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese. Os cristais MFI da amostra Z7H1-65 exibiram uma morfologia de agulhas com um comprimento médio de 20 µm. Em contraste, as micrografias das amostras Z7H3-65, Z7H4-65 e Z7H3-168 revelaram que os cristais individuais destas amostras apresentam morfologia do tipo *nano French Fries*, e estes cristais encontram-se aglomerados, formando microesferas (~ 2-5µm). Estes resultados estão de acordo com descobertas anteriores do nosso grupo.[12,190] A amostra Z7H3-65-SiO_2, preparada com Sílica Amberlist, apresentou nanocristais esféricos (~500 nm) com elevada rugosidade na superfície.

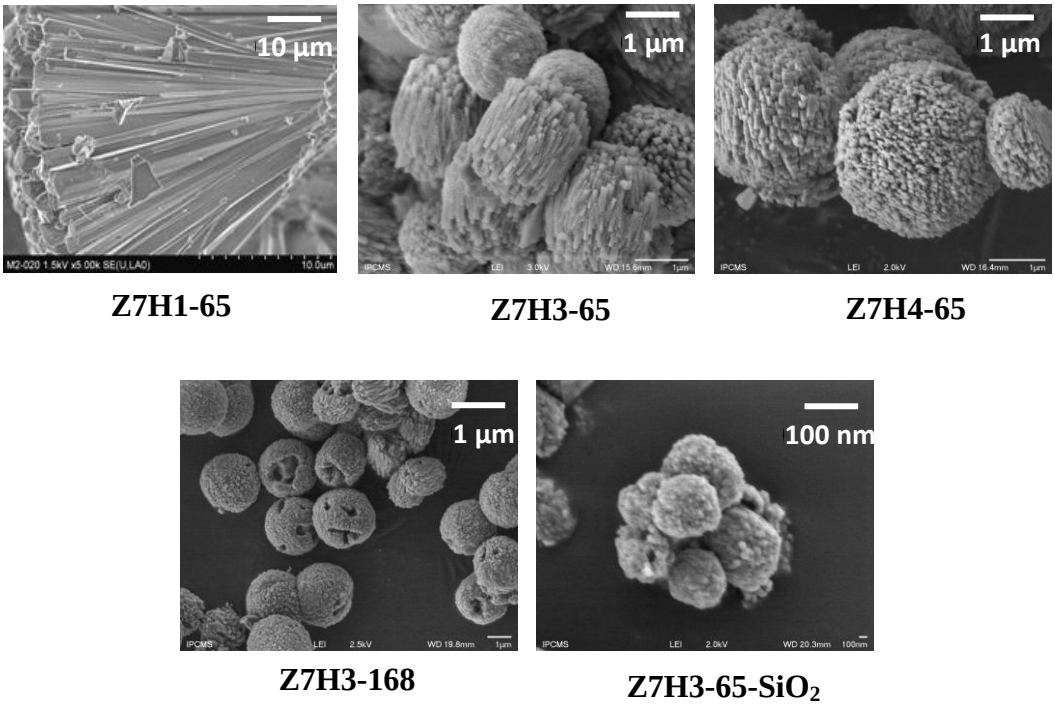


Figura 43. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 7 no gel de síntese.

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias obtidas para as amostras preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese. Pôde-se observar que as amostras Z13BT03, Z13BT09 e Z13H3 apresentaram cristais com morfologia do tipo *nano French Fries*, aglomerados, formando microesferas (Z13BT03 e Z13H3) ou microestrutura alongada, (Z13BT09) com diâmetro médio de 4μm. A amostra Z13BT06 apresentou partículas alongadas contendo aglomerados de 5-10 subunidades de cristais (~1-3μm) com morfologia de bastonetes. Vale destacar que os resultados obtidos para as amostras Z13BT09 e Z13H3 foram publicados recentemente por nosso grupo de pesquisa.[364]

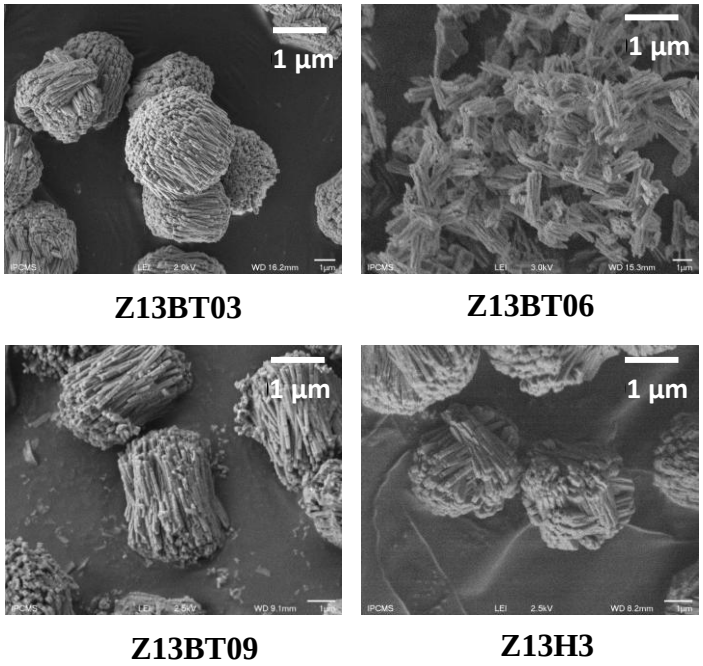
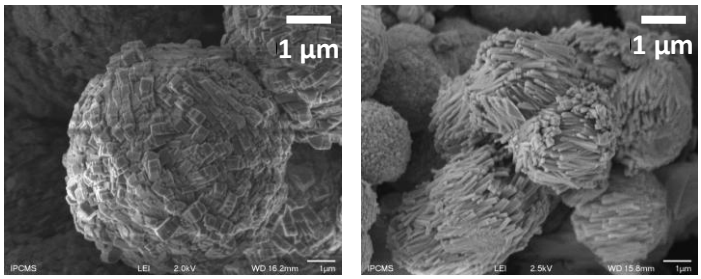


Figura 44. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese.

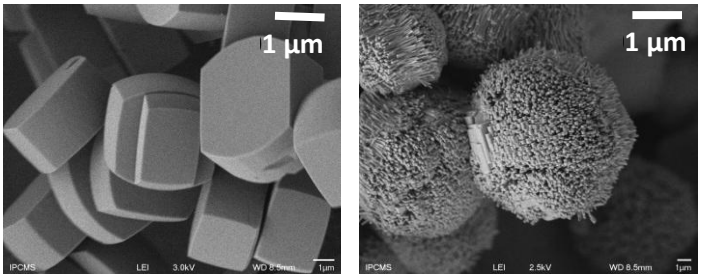
As amostras de ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 15 no gel de síntese também apresentaram nanocristais com morfologia do tipo *French Fries*, aglomerados em microesferas (~2-5μm) (Figura 45). Os resultados obtidos para estas amostras foram publicados recentemente em trabalho do nosso grupo de pesquisa.[365]



Z15H1-24 **Z15H1-65**

Figura 45. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 15 no gel de síntese.

A morfologia de microagulhas exibida pela amostra Z7H1-65 (Figura 43) foi observada também para os cristais da amostra Z28H3, com tamanho médio de 4 μm (Figura 46). Nesta amostra (Z28H3), os cristais micrométricos encontram-se aglomerados, formando partículas esféricas com diâmetro de 6-13 μm. Em contraste, a síntese de Z28-Ref, realizada na ausência de compostos derivados de biomassa (Figura 46) resultou em cristais convencionais em forma de caixão, com diâmetro médio de 3 μm.



Z28-Ref **Z28H3**

Figura 46. Imagens MEV das zeólitas ZSM-5 preparadas com razão Si/Al = 28 no gel de síntese.

As zeólitas FAU do tipo Y, preparadas com ou sem adição de derivados de biomassa, exibiram nanocristais com morfologia piramidal e diâmetro médio de 500 nm, como apresentado na Figura 47. Nas condições de síntese utilizadas no presente trabalho, não foram observadas alterações morfológicas significativas da estrutura da zeólita Y obtida, em função da adição de derivados da biomassa de cana.

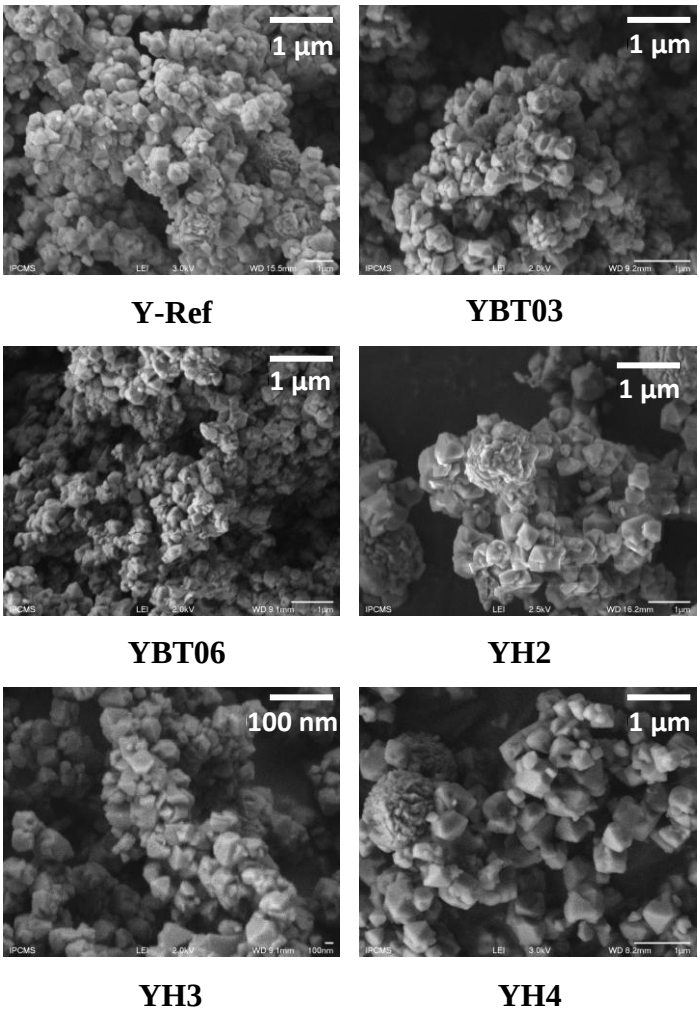


Figura 47. Imagens MEV das amostras FAU do tipo Y sintetizadas.

Na Figura 48 são apresentadas as imagens obtidas por MET para as amostras Z7H1-65 e Z13BT06. Em ambos os casos pode ser observada a ocorrência de mesoporosidade intracristalina.

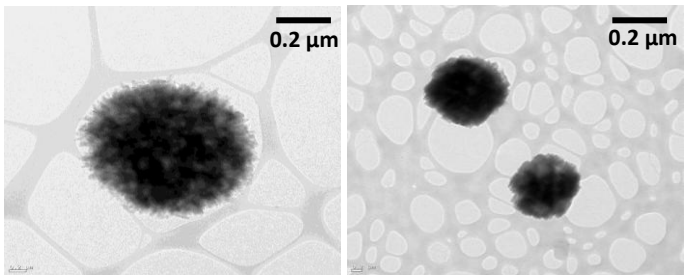


Figura 48. Imagens MET das amostras Z7H1-65 (à esq.) e Z13BT06 (à dir.).

5.1.4 Análise textural

5.1.4.1 Catalisadores preparados por modificação pós-síntese

Na Tabela 9 são apresentadas as propriedades texturais de Z40, Z26, USY, e de alguns dos catalisadores preparados por modificação pós-síntese.

Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores estudados por modificação pós-síntese, medidas por sorção de N_2.

Código Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	*D.M.P. (nm)
Z40	367	271	96	4,9
Z40D1	405	239	166	5,7
Z40D2	444	217	227	7,1
Z40D3	513	239	274	9,0
HZ40S1	337	211	104	3,4
Z26	359	278	81	5,1
Z26D1	352	238	113	5,0
Z26D2	368	241	127	5,9
HZ26S1	340	237	103	3,9
USY	651	588	64	12,9
USY1	702	606	96	12,0
USY2	764	657	107	12,8

*Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH aplicado à isoterma de adsorção.

A aplicação dos métodos BET e t-plot confirmaram que a maior parte da área específica dos catalisadores apresentados na Tabela 9 é obtida pela presença de microporos.

Pode-se observar que o tratamento básico usado para gerar Z40D1 levou a um aumento da área externa (S_{Ext}) de 73% e a um decréscimo na área de microporos (S_{Micro}) de 12 % em relação ao precursor Z40. As amostras Z40D2 e Z40D3, preparadas pela aplicação de tratamentos básicos mais severos à Z40, apresentaram aumentos de S_{Ext} mais expressivos (de 136% e 185%, respectivamente) assim como diminuição da S_{Micro} (de 20% e 12%, respectivamente) em relação à Z40. Os tratamentos básicos usados para gerar Z26D1 e Z26D2 levaram a aumentos na S_{Ext} de 39,5% e 56,8%, e diminuição da S_{Micro} de 14,4% e 13,3%, respectivamente, em relação ao precursor Z26. Neste caso observa-se também que o aumento mais expressivo da S_{Ext} ocorreu para a amostra preparada sob condições mais severas de tratamento com NaOH (Z26D2). Estes resultados estão de acordo com estudos de Groen *et al.*[241] onde os autores relatam o aumento da S_{Ext} das amostras de ZSM-5 tratadas com NaOH em detrimento dos microporos.

O tratamento com surfactante usado para gerar as amostras USY1 e USY2 gerou aumentos de S_{Ext} de 50% e 67%, respectivamente, e diminuição da S_{Micro} de 3% e 12%, respectivamente, em relação ao precursor USY. Ressalta-se a importância destes resultados pois aumenta consideravelmente o acesso de moléculas maiores e ainda facilita a difusão, com pequena diminuição do acesso à estrutura de microporos

Trata-se de um consenso o fato de que as amostras preparadas por tratamento de zeólitas ZSM-5 com NaOH ou pelo tratamento de USY com surfactante apresentaram aumento da S_{Ext} e diminuição da S_{Micro}, quando comparadas aos seus precursores. Os valores de diâmetro médio de poros (D.M.P.) calculado pelo método BJH para estas amostras permitem-nos inferir que se tratam de sólidos mesoporosos, uma vez que apresentam diâmetro médio de poros no intervalo 2 nm < D.M.P. < 50 nm. Observou-se ainda que, quanto mais severo a condição do tratamento pós-síntese, maior a alteração do D.M.P., o que pode ser exemplificado pelas amostras Z40 e Z40D3. O precursor Z40 apresentou D.M.P. de 4,9 nm enquanto que, a amostra Z40D3, preparada com as condições de tratamento básico mais severas do presente trabalho, apresentou um D.M.P. de 9 nm.

O tratamento com TEOS usado para gerar HZ40S1 causou diminuição da S_{BET} de 8%, da S_{Micro} de 22% e do D.M.P. de 31% em relação ao precursor Z40. A amostra

HZ26S1apresentou diminuição da S_{BET} de 5%, da S_{Micro} de 15% e do D.M.P. de 24% em relação ao precursor Z26. Estas diminuições podem estar relacionadas à deposição de uma camada de sílica inerte na superfície externa e na região da boca de poros das zeólitas, gerando a redução ou bloqueio parcial das aberturas de poros, segundo proposto por Zheng *et al*.[366]

Os catalisadores Z26, Z40 e USY exibiram isotermas do tipo IV, com a ocorrência de ciclo de histerese tipo 4 no intervalo de pressões relativas $0,45<P/P_0<0,95$ associado à condensação capilar que acontece nos mesoporos (Figuras 49 e 50, respectivamente). As isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos, e o ciclo de histerese do tipo H4 ocorre frequentemente em zeólitas mesoporosas, de acordo com a classificação IUPAC.[367] Logo, pode-se inferir que as zeólitas Z26, Z40 e USY apresentam mesoporos, o que pode ser confirmado pelos resultados de S_{Ext} apresentados na Tabela 9.

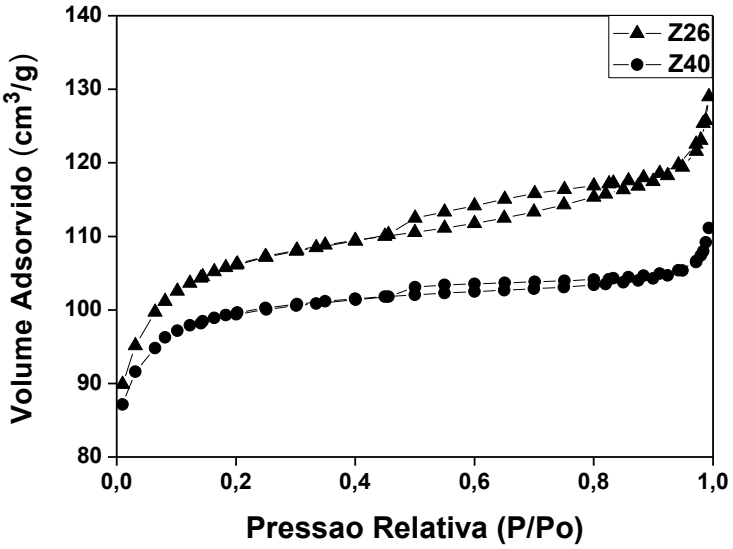


Figura 49. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z26 e Z40.

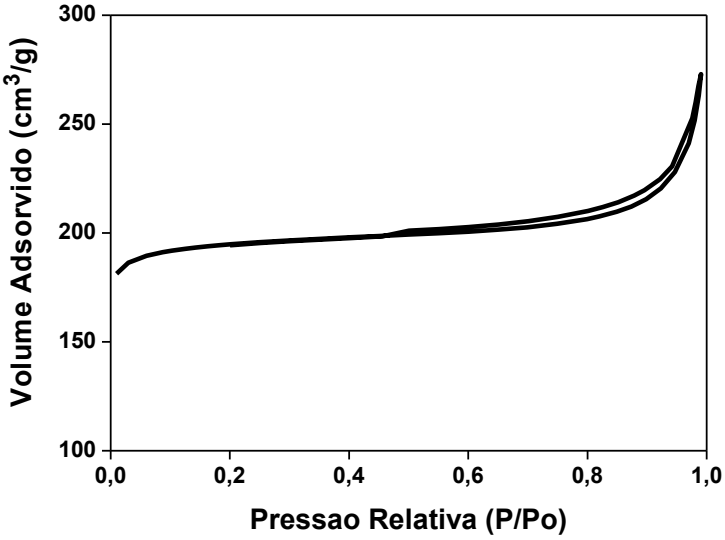


Figura 50. Isoterma de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC da zeólita USY.

5.1.4.2 Catalisadores preparados na presença de derivados de biomassa

Na Tabela 10 são apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores preparados na presença de derivados da biomassa

Tabela 10. Propriedades texturais dos catalisadores preparados na presença de derivados da biomassa medidas por sorção de N_2.

Código Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	*D.M.P. (nm)
Z7H1-65	392	290	102	5-6
Z7H3-65	239	188	51	3,7
Z7H4-65	207	163	44	3,7
Z7H3-168	243	175	68	3,7
Z13BT03	330	240	90	5,1
Z13BT06	289	196	93	3,7
Z13BT09	237	201	36	4,2
Z15H1-65	244	197	47	3,7
Z28-H3	360	207	153	3,7

*Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH aplicado à isoterma de adsorção.

A amostra Z7H1-65, dentre as amostras apresentadas na Tabela 10, exibiu a maior S_{BET} de 392 m^2/g, dentre os quais 102 m^2/g correspondem à S_{Ext}. Esta amostra apresentou uma isoterma tipo IV com ciclo de histerese indicando a presença de mesoporosidade, como descrito em artigo recentemente submetido por nosso grupo de pesquisa.[266] A morfologia dos cristais (Figura 43) também sugere a presença de mesoporos (ou macroporos) nos vazios intercristalinos criados durante o processo de crescimento de cristal. O diâmetro médio de poros obtido para esta amostra foi de 5-6 nm.

As amostras Z7H3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65 exibiram S_{BET} com valores muito próximos, entre 207 e 243 m^2/g, sendo a S_{Ext} correspondente a cerca de 20-30% da S_{BET}. A mudança do tipo de hidrolisado adicionado durante o preparo de zeólitas ZSM-5 altera as propriedades texturais do material, o que pode ser visualizado comparando-se Z7H1-65 Z7H3-65 e Z7H4-65. O aumento do tempo de síntese não gerou alteração significativa das propriedades texturais do material obtido, o que pode ser visto comparando-se as amostras Z7H3-65 e Z7H3-168.

Quando analisamos as amostras Z13BT03, Z13BT06 e Z13BT09, preparadas por adição de BT à síntese, observamos que quanto maior o teor de BT adicionado, menores os valores de S_{BET}, S_{Micro} e S_{Ext} e, como citado anteriormente, menor a cristalinidade do material obtido (Figura 44). Pode-se inferir, então, que o aumento do teor de BT afeta negativamente o processo de cristalização de zeólitas ZSM-5 nas condições de síntese utilizadas no presente trabalho.

As amostras Z7H4-65 e Z13BT06 foram analisadas por MET, sendo as imagens apresentadas na Figura 48. As imagens obtidas mostraram que a presença de mesoporosidade intercristalina nestas amostras pôde ser determinada no arranjo de nanocristais.

Nas Figuras 51-53 são apresentadas as isotermas de adsorção das zeólitas apresentadas na Tabela 10 (exceto Z7H1-65). Pode-se observar que todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, com ciclo de histerese do tipo H4 no intervalo de pressões relativas $0,45<P/P_0<0,95$ associado à condensação capilar nos mesoporos, de acordo com a classificação IUPAC.[367] A ocorrência de isotermas do tipo IV e de ciclos de histerese H4 indicam a presença de mesoporosidade, como citado anteriormente.

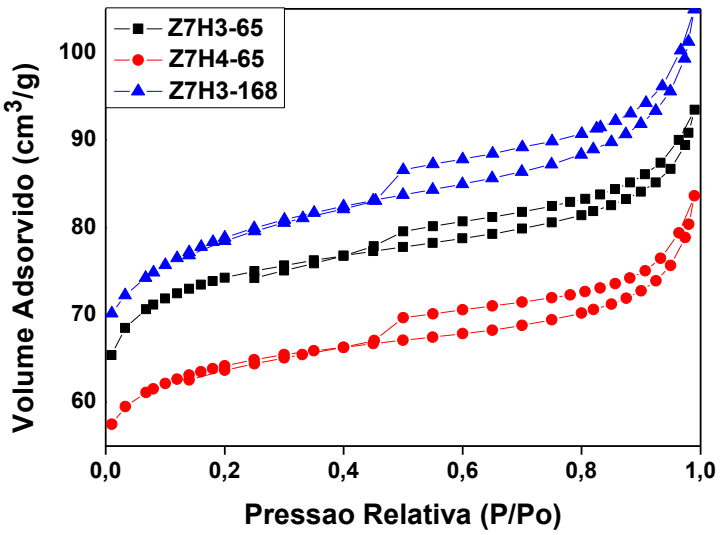


Figura 51. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196ºC das zeólitas ZZH3-65, Z7H3-168 e Z7H4-65.

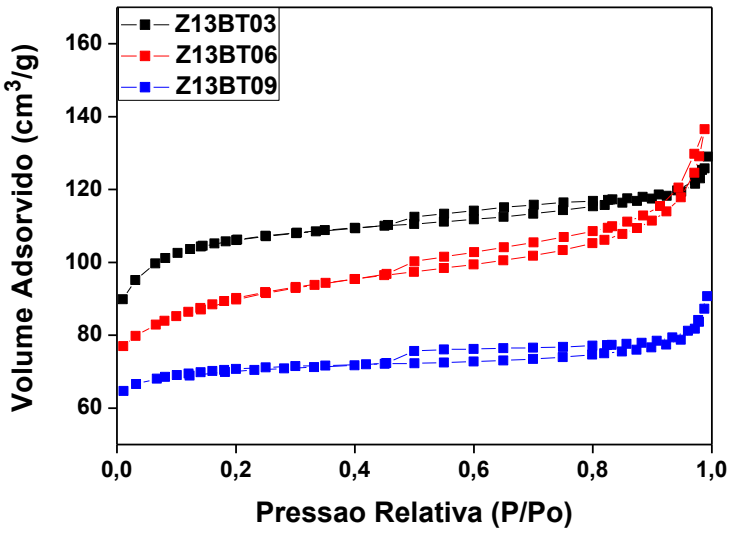


Figura 52. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z-13BT03, Z13BT06 e Z13BT09.

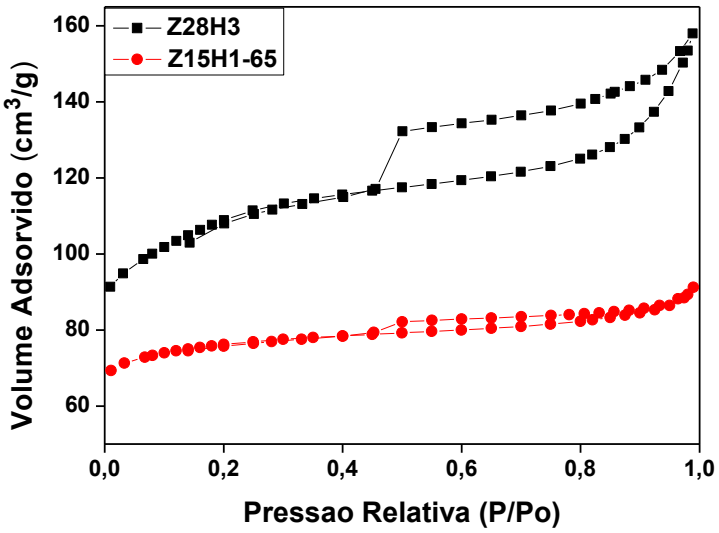


Figura 53. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196 ºC das zeólitas Z28H3 e Z15H1-65.

A análise pelo método BJH mostrou que um diâmetro médio de poros de 3,7 nm foi obtido para as amostras listadas na Tabela 10 (exceto para Z7H1-65, Z13BT03 e Z13BT09) indicando que estas amostras são essencialmente mesoporosas (Figura 54). As amostras Z13BT06 e Z13BT09 apresentaram D.M.P. de 5,1 e 4,2 nm, respectivamente.

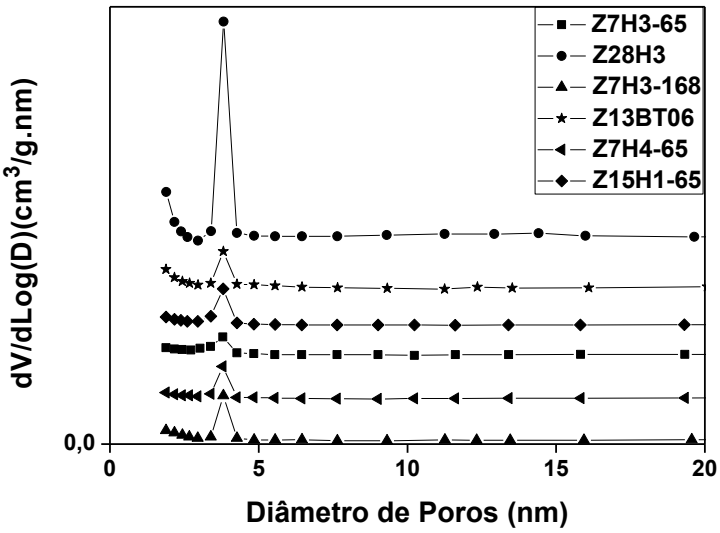


Figura 54. Distribuição do tamanho de poros obtida pela aplicação do método BJH ao ramo de adsorção das isotermas.

5.1.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{27}Al e ^{29}Si

Foram analisadas por RMN de ^{27}Al e ^{29}Si as seguintes amostras: Z26, Z40, USY, Z40D2, Z40D3, Z26D1, Z26D2. As amostras Z13H3, Z13BT03, Z13BT06, Z13BT09, Z7H3-65 e Z28H3 foram analisas somente por RMN de ^{27}Al. Na Tabela 11 são apresentadas as faixas de deslocamento químico (δ), em ppm, típicas das seguintes espécies:[36]

- Alumínio com coordenação tetraédrica (Al_T), presente na estrutura da rede das zeólitas;
- Alumínio com coordenação octaédrica (Al_O), presente fora da rede estrutural das zeólitas (extra-rede), conhecido como EFAL;
- Silício coordenado com nenhum, um, dois, três ou quatro átomos de alumínio, representadas por Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al), respectivamente.[2]

Tabela 11. Faixas de deslocamento químico típicas das espécies de ^{29}Si e ^{27}Al.

Espécie	δ (ppm)
Si (4Al)	-80 a -90, 5
Si (3Al)	-88 a -97
Si (2Al)	-93 a -102
Si (1Al)	-97,5 a -107
Si (0Al)	-101,5 a -116,5
Al_T	55 a 70
Al_O	-20 a 20

Na Figura 55 são apresentados os espectros de RMN de ^{27}Al dos catalisadores Z26 e Z40. Ambos apresentaram um pico intenso centrado em δ = 55,5 ppm, atribuído ao alumínio com coordenação tetraédrica (Al_T) presente na estrutura da rede das zeólitas. O catalisador Z40 apresentou um pico de baixa intensidade relativa (2,47 %) com δ = 1,64 ppm, atribuído à espécie de alumínio com coordenação octaédrica (Al_O). Nos espectros de RMN de ^{29} Si de Z26 e Z40 (Figura 56) foram observados dois picos: um com δ ≈ -106 ppm, que pode ser atribuído à presença da espécie de silício coordenado a um alumínio (Si (1Al)); e um pico com δ ≈ -112 ppm, atribuído ao silício coordenado a nenhum alumínio (Si (0Al)).

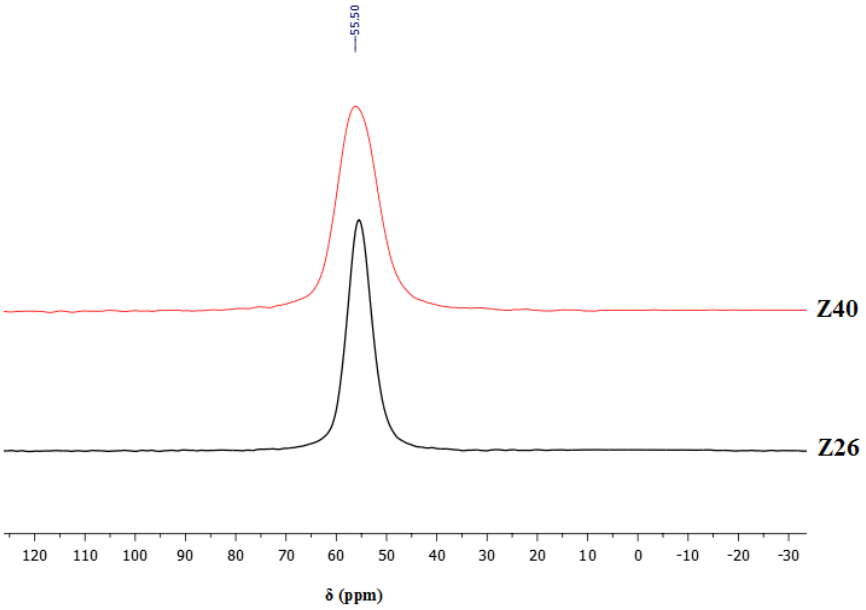


Figura 55. Espectros de RMN de ^{27}Al dos catalisadores Z26 e Z40.

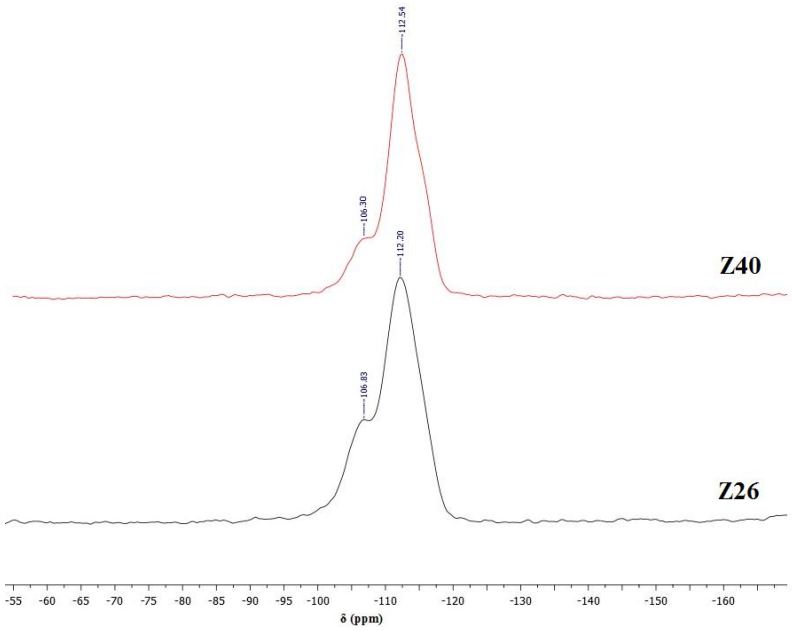


Figura 56. Espectros de RMN de ^{29}Si dos catalisadores Z26 e Z40.

Na Figura 57 são apresentados, respectivamente, os espectros de RMN de ^{27}Al (à esq.) e ^{29}Si (à dir.) do catalisador USY, e na Tabela 12 são apresentadas as atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros em questão.

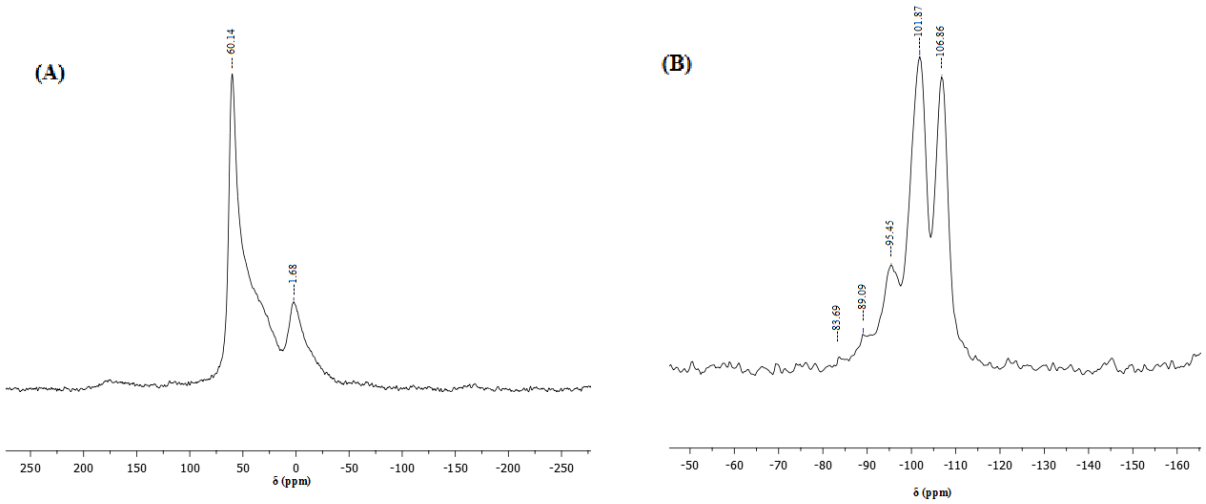


Figura 57. Espectros de RMN de ^{27}Al (A) e de ^{29}Si (B) do catalisador USY.

Tabela 12. Atribuição dos deslocamentos químicos das espécies observadas nos espectros de RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al do catalisador USY.

Espécie	δ (ppm)
Si (4Al)	-83.69
Si (3Al)	-89.09
Si (2Al)	-95,45
Si (1Al)	-101,87
Si (0Al)	-106,86
Al_T	60.14
Al_O	1.68

Como descrito na Tabela 12, o catalisador USY apresentou tanto espécies de Al_T, presente na estrutura da rede, como espécies de Al_O indicando a presença de espécies EFAL. Foram observados no espectro de RMN de ^{29}Si picos intensos correspondentes à espécies de silício coordenado com nenhum Si(0Al) e um átomo de Al (Si(1Al)), e picos menos intensos correspondentes à espécies de silício coordenado a dois, três ou quatro átomos de alumínio, representadas por Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al), respectivamente.

O tratamento básico das zeólitas Z26 e Z40 levou à formação (ou aumento) das espécies de Al_O nas amostras Z40D2, Z40D3, Z26D1 e Z26D2. Os espectros de RMN de ^{29}Si destas amostras apresentaram pico intenso atribuído à espécie de silício coordenada a nenhum alumínio (Si(0Al)) e pico de baixa intensidade atribuído à espécie de silício coordenada a um alumínio (Si(1Al)), demonstrando que não houve formação de novas espécies de Si, uma vez que as espécies citadas estão presentes nas zeólitas de partida (Figura 56). Os espectros de RMN de ^{27}Al de ^{29}Si da amostra Z26D1 são apresentados na Figura 58, de modo a ilustrar o resultado supracitado.

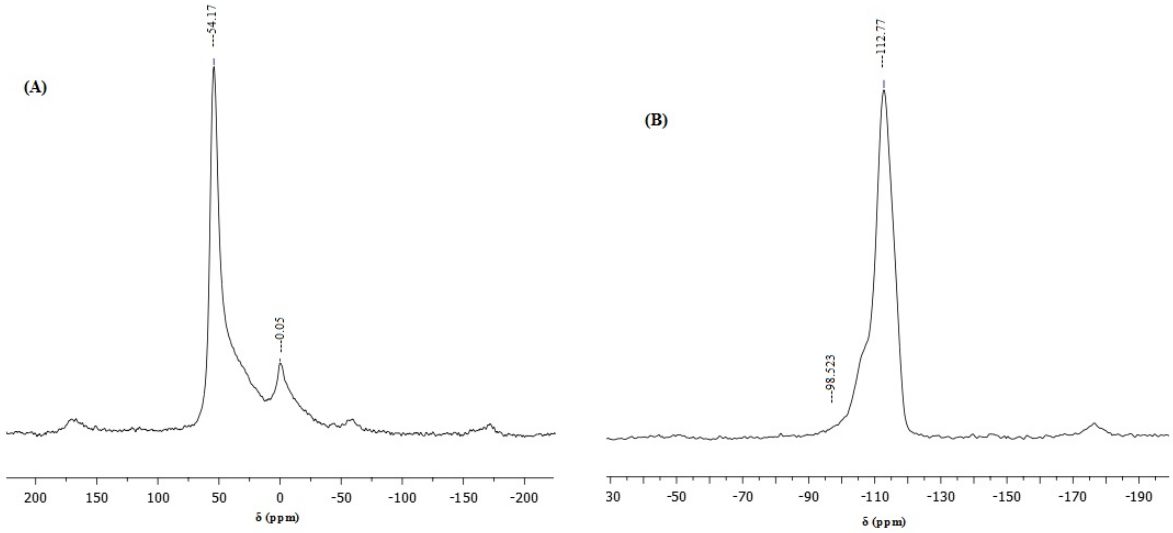


Figura 58. Espectros de RMN de ^{27} Al (A) e RMN de ^{29} Si (B) da amostra Z26D1.

No espectro de RMN de ^{27}Al da amostra Z26D1 (Figura 58 (A)) são observados dois picos: o pico com δ= 0.05 ppm corresponde a espécie de Al_O, extra-rede, e o pico mais intenso, com δ= 54.17 ppm corresponde à espécie de Al_T, constituinte da estrutura de rede da zeólita. O espectro de RMN de ^{29}Si desta amostra (Fig.58 (B)) apresentou um pico intenso com δ= -112.77 ppm, atribuído à espécie (Si(0Al)), e um pico com δ= -98.52, atribuído à espécie (Si(1Al)) .

Utilizando-se os resultados de intensidade relativa (%) de cada deslocamento químico (δ,em ppm) observado na análise dos catalisadores por espectroscopia de RMN de ^{29}Si (Tabela 13) foi possível calcular a razão Si/Al de rede e o SAR de rede das zeólitas analisadas, utilizando-se as Equações 4 e 5.[36]

Equação 4

$$\left({}^{Si}/_{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{i=0}^{4} I_n}{\sum_{i=0}^{4} 0{,}25.\, n.\, I_n}$$

Onde: I_n = Intensidade dos picos Si (nAl)

n= número de átomos de Al coordenados ao Si.

Equação 5

$$SAR_{rede} = 2 \times \left({}^{Si}/_{Al}\right)_{rede}$$

Como pode ser observado na Tabela 13, a amostra Z40 apresentou SAR_{rede} = 48,2 e a amostra Z26 exibiu SAR_{rede} = 35. A amostra Z40D3, preparada através de modificação pós-síntese da zeólita Z40 com NaOH 0,4M, a 90 °C por 5 h, apresentou SAR_{rede} = 35, valor 27% mais baixo do que exibido pela zeólita precursora Z40, indicando que o processo de remoção de átomos de silício (dessilicação) da estrutura da rede de Z40, nas condições reacionais citadas, foi realizado com êxito.

A amostra Z26D1, preparada por tratamento alcalino de Z26 com NaOH 0,2M, a 65 °C por 30 min, apresentou SAR_{rede} = 44,4, cerca de 14% mais elevado do que o SAR_{rede} da zeólita precursora Z26. O tratamento básico em questão pode ter gerado remoção de átomos de Al tetraédrico (Al_T) da estrutura da rede da zeólita em maior extensão do que a remoção de átomos de Si da rede, levando ao aumento do SAR_{rede}. A remoção de átomos de Al_T da rede da zeólita Z26, através do tratamento básico em questão pôde ser evidenciado pela formação de espécies de Al extra-rede (Al_O) na amostra Z26D1, como observado nos espectros de RMN de ^{27}Al de Z26D1 (Fig.58 (A)) e de Z26 (Fig. 55).

Tabela 13. Intensidade relativa dos picos presentes nos espectros de RMN de ^{29}Si, razão Si/Al de rede e SAR de rede dos catalisadores.

Código Amostra	δ (ppm)	Intensidade Relativa(%)	Razão Si/Al	SAR_{rede}
Z40	-112.54	83,39	24,1	48,2
	-106.30	16.81		
Z40D2	-113.313	84,74	26,2	52,4
	-97.303	15,26		
Z40D3	-113.072	77,38	17,7	35,4
	-99.162	22,62		
USY	-106,86	36,46	3,0	6,0
	-101,87	43,9		
	-95,45	14,05		
	-89.09	4,73		
	-83.69	0,86		
Z26	-112.20	77,11	17,5	35,0
	-106.83	22,89		
Z26D1	-112.77	82	22,2	44,4
	-98.523	18		
Z26D2	-113.073	83,42	24,1	48,2
	-99.523	16,58		

Na Tabela 14 são apresentados os deslocamentos químicos e as intensidades relativas dos picos observados nos espectros de RMN de ^{27}Al das amostras Z7H3-65, Z28H3, Z13BT03, Z13BT06, Z13BT09 e Z13H3. Os espectros evidenciaram a presença de sítios de Al_T estruturais, porém com simetria distorcida na amostra Z7H3-65. A amostra Z13BT03 não apresentou sítios de Al extra-rede (sinais na região em torno de 0,0 ppm). Sítios de Al extra-rede (Al_O) foram detectados no restante das amostras, com contribuições entre 6,7 % (Z28H3) e 17% (Z13BT09).

Tabela 14. Resultados de RMN ^{27}Al de amostras preparadas na presença de biomassa

Código Amostra	δ (ppm)		Intensidade Relativa	
	Al_T	Al_O	Al_T	Al_O
Z7H3-65	55,4; 28,7	0,6	86,0	14,0
Z28H3	55,4	0,6	93,3	6,7
Z13BT03	56,1	-	100,0	-
Z13BT06	55,4	0,6	85,9	14,1
Z13BT09	55,4	0,6	83,0	17,0
Z13H3	56,1	0,6	88,2	11,8

5.2 Avaliação Catalítica

5.2.1 Reação modelo: craqueamento do n-hexano

Visando estimar a acidez das amostras estudadas, a reação modelo de craqueamento catalítico do n-hexano foi realizada na unidade com multi reatores da empresa Vinci, com protocolo de avaliação estabelecido desde 2005 (Figura 33). Os testes foram realizados nas seguintes condições experimentais: T = 500 °C, vazão = 30 mL/min, 10 mg de catalisador. O saturador de n-hexano foi mantido a 20 ºC, num banho termostático. Assim, a pressão de vapor do n-hexano no saturador foi de 15,6 mmHg.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos pela reação de craqueamento de n-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26, assim como sobre as amostras preparadas pelo tratamento destas zeólitas com NaOH. A amostra Z26 apresentou SAR_{rede} = 35 e taxa de consumo de n-hexano igual a 5746 μmol/gcat.min. A amostra Z40, quando comparada à Z26, apresentou valor de SAR_{rede} superior (48,2) e taxa de consumo de n-hexano inferior (4713 μmol/gcat.min). Estes resultados confirmam a presença de uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (*Brønsted Acid Sites,* BAS) na amostra Z26, em relação à Z40.

O tratamento básico empregado para geração de Z40D1 levou a uma menor taxa de conversão de n-hexano (3959 μmol/gcat.min), indicando uma menor densidade de BAS, em relação à zeólita precursora Z40. Os tratamentos básicos aplicados para geração de Z40D2 e Z40D3 demonstraram ter um efeito muito mais expressivo sobre os sítios ácidos, levando à taxas de consumo de n-hexano muito menores (322 e 220 μmol/gcat.min, respectivamente)

do que a taxa da zeólita de partida (Z40), evidenciando uma diminuição expressiva da quantidade de BAS nestes catalisadores. Sendo a elevada acidez das zeólitas um fator imprescindível para o craqueamento de hidrocarbonetos, Z40D2 e Z40D3 não se mostram catalisadores promissores para este tipo de aplicação.

As amostras Z26D1 e Z26D2, preparadas pelo tratamento de Z26 com NaOH, apresentaram valores de SAR_{rede} superiores ao da amostra precursora, e valores de taxa de consumo de n-hexano cerca de 15-20 % inferiores à taxa de Z26.

Os resultados indicam que o processo de modificação pós-síntese por tratamento com NaOH tanto da zeólita Z40 quanto de Z26 tende a diminuir a quantidade de BAS do material. Como observado nos resultados de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al apresentados anteriormente, o tratamento com NaOH não remove apenas átomos de Si da rede das zeólitas, havendo também remoção de átomos de alumínio tetraédrico (Al_T) constituintes da rede, que estão intimamente relacionados com a acidez protônica das zeólitas. Assim, observou-se que a remoção de espécies de Al_T das zeólitas causou diminuição da densidade de BAS destes materiais.

Tabela 15. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com NaOH.

Código Amostra	**Conversão (%)**	**Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)**
Z40	**22,4**	**4713**
Z40D1	18,8	3959
Z40D2	1,6	322
Z40D3	1,0	220
Z26	**27,5**	**5746**
Z26D1	24,6	5030
Z26D2	21,1	4490

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de n-hexano = 30 mL/min, 10 mg de catalisador.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos pela reação de craqueamento de n-hexano sobre as amostras preparadas através do tratamento de Z40 e Z26 com TEOS. São apresentados, também, os resultados obtidos pelo craqueamento de n-hexano sobre Z40 e Z26 (novamente) para melhor visualização dos efeitos obtidos.

Tabela 16. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com TEOS.

Código Amostra	Conversão (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)
Z40	**22,4**	**4713**
HZ40S1	20,0	4102
HZ40S2	17,0	3576
Z26	**27,5**	**5746**
HZ26S1	26,0	5272
HZ26S2	22,0	4512

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de n-hexano = 30 mL/min, 10 mg de catalisador.

Os tratamentos utilizados para geração das amostras HZ40S1, HZ40S2, HZ26S1 e HZ26S2 causaram diminuição da conversão de n-hexano e da taxa de consumo de n-hexano, em relação às amostras precursoras (Z40 e Z26), o que confirma a diminuição da quantidade de BAS devido ao tratamento com TEOS. Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos de Zheng *et al.*,[16,362] que demonstraram que os grupos hidroxila presentes na superfície externa e próximo à abertura dos poros das zeólitas HZSM-5 reagem com TEOS, formando ligações Si-O-Si ou Si-O-Al, levando à desativação destes sítios ácidos de Brønsted.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados obtidos pelo craqueamento de n-hexano sobre as zeólitas USY, USY1 e USY2. As duas últimas amostras apresentaram valores para conversão e taxa de reação superiores aos observados para a USY, o que indica que o tratamento com surfactante favoreceu o aumento da quantidade de BAS da USY.

Tabela 17. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500ºC sobre amostras de USY preparadas por tratamento com surfactante.

Código Amostra	Conversão (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)
USY	**5,6**	**1152**
USY1	8,8	1887
USY2	10,8	2202

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de n-hexano = 30 mL/min, 10 mg de catalisador.

A reação de craqueamento de n-hexano foi realizada sobre alguns dos catalisadores preparados na presença de derivados da biomassa. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Conversão e taxa da reação de craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre zeólitas ZSM-5 e Y preparadas na presença de derivados de biomassa.

Código Amostra	Conversão (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)
Z7H3-65	18,8	3854
Z7H3-168	21,8	4498
Z7H4-65	13,6	2823
Z13BT03	16,5	3467
Z13BT06	14,2	3050
Z13BT09	16,1	3297
Z13H3	20,4	4260
Z15H1-24	19,5	4000
Z15H1-65	20,4	4253
Z28H3	13,6	2884
Y	0,5	107
YBT03	0,05	9,8
YH3	0,04	7,7

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de n-hexano = 30 mL/min, 10 mg de catalisador.

A zeólita Z7H3-65, preparada com a menor razão Si/Al da série (7,6) apresentou taxa de consumo de n-hexano de 3854 $\mu mol/g_{cat}.min$. A zeólita Z7H3-168, preparada com tempo de síntese superior ao de Z7H3-65, apresentou taxa de 4498 $\mu mol/g_{cat}.min$. Este resultado indica que a amostra Z7H3-168 apresenta uma densidade de BAS superior à da amostra Z7H3-65, provavelmente devido ao maior tempo de síntese. Comportamento similar foi observado para as zeólitas Z15H1-24 (4000 $\mu mol/g_{cat}.min$) e Z15H1-65 (4253 $\mu mol/g_{cat}.min$), onde novamente a zeólita preparada com maior tempo de síntese apresentou maior taxa de consumo de n-hexano e, por conseguinte, uma maior densidade de BAS.

Dentre as amostras preparadas com razão Si/Al = 13 no gel de síntese, pode-se observar que a amostra preparada com adição de hidrolisado (Z13H3) foi a que apresentou maior taxa (4260 $\mu mol/g_{cat}.min$), e por conseguinte, maior quantidade de BAS. Ao

compararmos as amostras preparadas com adição de bagaço tratado (Z13BT03, Z13BT06 e Z13BT09), observamos que o aumento do teor de BT gera diminuição dos sítios ácidos de Brønsted, uma vez que a taxa de consumo de n-hexano diminui com o aumento do teor de BT adicionado. Por exemplo, Z13BT03, preparada com 300 mg de BT apresentou taxa de 3467 $\mu mol/g_{cat}.min$, enquanto Z13BT09, preparada com 900 mg de BT, exibiu taxa de 3297 $\mu mol/g_{cat}.min$.

As amostras FAU tipo Y preparadas apresentaram valores de taxa extremamente baixos, demonstrando a baixa quantidade de BAS. Devido à baixa densidade de BAS, estes materiais não se mostram promissores para aplicação no craqueamento de hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos para reação de craqueamento de n-hexano sobre os catalisadores estudados permitem-nos concluir que, ao modificarmos os parâmetros de síntese das zeólitas afetamos diretamente a concentração de sítios ácidos de Brønsted destes materiais.

5.2.2 Reação modelo: craqueamento do ciclo-hexano

O craqueamento de ciclo-hexano foi realizado sobre as zeólitas estudadas no presente trabalho. Esta reação foi empregada para avaliação do efeito dos preparos por modificação pós-síntese sobre a atividade e seletividade aos produtos, no craqueamento de molécula modelo de naftênicos. Os testes foram realizados nas seguintes condições : T= 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min, massa de catalisador variável (10-100 mg); temperatura do banho do ciclo-hexano de 13 °C (pressão de vapor no saturador de 58,01 mmHg).

Produtos incluindo alcanos (etano, propano e butanos), alcenos (eteno, propeno e butenos) e produtos de elevado peso molecular foram obtidos. Porém, como foi inviável realizar uma análise detalhada dos produtos de elevado peso molecular, estes foram nomeados como pesados. No presente estudo foi dado um enfoque maior à seletividade para propeno, eteno e pesados, sendo os resultados apresentados nas Tabelas 19,20 e 21.

Embora o diâmetro cinético do ciclo-hexano (aproximadamente 0,6 nm) seja ligeiramente maior do que o tamanho do poro da zeólita ZSM-5, as moléculas de ciclo-hexano podem difundir pelos poros desta zeólita devido à vibração térmica e expansão da abertura dos poros.[368,369]

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de craqueamento do ciclo-hexano sobre as amostras Z26, Z40, Z40D1, Z26D1 e Z26D2. A razão molar propano/propeno é um indicativo das reações de transferência de hidrogênio: quanto maior esta razão, maior a contribuição de reações bimoleculares.

Tabela 19. Resultados experimentais do craqueamento de ciclo-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por tratamento com NaOH.

Código Amostra	Massa (mg)	Conversão (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)	Razão Molar Propano/Propeno	Seletividades Propeno	Eteno	Pesados
Z40	**10,3**	**7,9**	**2353**	**0,16**	**0,46**	**0,17**	**0,12**
Z40D1	10,1	6,8	2067	0,14	0,46	0,16	0,14
Z26	**10,7**	**11,0**	**3144**	**0,24**	**0,41**	**0,18**	**0,13**
Z26D1	10,2	9,2	2757	0,14	0,46	0,14	0,12
Z26D2	10,3	3,8	1116	0,05	0,48	0,11	0,11

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

A zeólita Z26, dentre as zeólitas apresentadas na Tabela 19, exibiu a maior taxa de craqueamento de ciclo-hexano (3144 $\mu mol/g_{cat}.min$). Uma possível explicação para este comportamento reside no fato de que esta amostra apresentou o menor SAR_{rede} (35) e a maior atividade catalítica no craqueamento de n-hexano, demonstrando uma maior concentração de sítios ácidos de Brønsted, e permitindo assim uma maior conversão de ciclo-hexano, em relação às demais. Z26 exibiu também a maior razão molar propano/propeno (0,24), indício do favorecimento de reações bimoleculares. Em contrapartida, Z40 apresentou taxa de craqueamento de ciclo-hexano (2353 $\mu mol/g_{cat}.min$) e razão molar propano/propeno (0,16) menores do que Z26, o que pode ser explicado pela menor quantidade de sítios ácidos de Brønsted presente neste catalisador.

O tratamento básico aplicado para geração de Z40D1 acarretou diminuição da atividade catalítica no craqueamento de ciclo-hexano, em relação à amostra de partida. A taxa de consumo de ciclo-hexano exibida por Z40D1 foi de 2067 $\mu mol/g_{cat}$ .min, 12% mais baixa do que a taxa exibida pela zeólita precursora Z40 (2353 $\mu mol/g_{cat}.min$). A amostra Z26D1 exibiu taxa de craqueamento de ciclo-hexano igual a 2757 $\mu mol/g_{cat}.min$, e o mesmo percentual de diminuição da taxa de consumo de ciclo-hexano (12%) em relação à zeólita precursora Z26 (3144 $\mu mol/g_{cat}.min$). Este comportamento pode estar intimamente

relacionado ao fato de as amostras Z40D1 e Z26D1 terem sido preparadas sob as mesmas condições de tratamento básico (NaOH 0,2 M, 30 min, 65 ºC). A amostra Z26D2, preparada pelo tratamento de Z26 em condições básicas mais severas (NaOH 0,2 M, 2 h, 80 ºC), também apresentou menor atividade catalítica na reação de craqueamento de ciclo-hexano, em comparação à precursora. Z26D2 exibiu taxa de 1116 $\mu mol/g_{cat}$ .min, valor 65 % mais baixo do que o da zeólita precursora Z26. Neste caso observamos que o emprego de tratamento básico mais severo causou uma diminuição mais expressiva da atividade catalítica.

De modo geral, a modificação pós-síntese das zeólitas Z40 e Z26 por tratamento com NaOH gerou diminuição da taxa da reação de craqueamento de ciclo-hexano, refletida na diminuição das reações de transferência de hidrogênio (valores de razão molar propano/propeno menores), não afetando de forma expressiva a seletividade para olefinas leves e pesados, o que pode ser observado comparando-se Z40 com Z40D1, e Z26 com Z26D1 ou Z26D2. De modo evidente, a criação de mesoporos na ZSM-5 visou influenciar na difusão dos produtos ou na utilização desta para o craqueamento de moléculas maiores; a utilização de testes modelos com o n-hexano e ciclo-hexano visou uma avaliação da atividade para o craqueamento (neste caso existe bastante atividade) e ainda buscar se o parâmetro de estudo alterou reações de transferência de hidrogênio, por exemplo, dentre outras. Desta forma, poder-se-ia criar um critério de seleção, ou seja a modificação no catalisador deveria manter uma atividade ácida adequada e influenciar na maneira como estes hidrocarbonetos são convertidos.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos pelo craqueamento de ciclo-hexano sobre as amostras HZ40S1, HZ40S2, HZ26S1 e HZ26S2 preparadas por silicação com TEOS; e sobre Z40 e Z26.

Tabela 20. Resultados experimentais do craqueamento de ciclo-hexano a 500 ºC sobre amostras de ZSM-5 preparadas por silicação com TEOS.

Código Amostra	Massa (mg)	Conversão (%)	Taxa (μmol/g_{cat}.min)	Razão Molar Propano/Propeno	Seletividades Propeno	Eteno	Pesados
Z40	**10,3**	**7,9**	**2353**	**0,16**	**0,46**	**0,17**	**0,12**
HZ40S1[(a)]	50,5	9,9	299	0,17	0,42	0,22	0,09
HZ40S2	10,1	5,3	1590	0,10	0,52	0,15	0,13
Z26	**10,7**	**11,0**	**3144**	**0,24**	**0,41**	**0,18**	**0,13**
HZ26S1	100,5	9,8	297	0,20	0,43	0,21	0,00
HZ26S2	10,3	6,5	1921	0,17	0,45	0,18	0,11

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 45 mL/min.

Todas as amostras preparadas com TEOS exibiram queda na taxa de craqueamento de ciclo-hexano em relação à zeólita de partida, sendo maior a queda para preparos envolvendo solução de TEOS 4% (% m/m). Por exemplo, a amostra HZ40S2 preparada pelo tratamento de Z40 com solução de TEOS 6% (% m/m) apresentou taxa de craqueamento de ciclo-hexano igual a 1590 μmol/g_{cat}.min, valor 32% menor do que a taxa da amostra precursora Z40 (2353 μmol/g_{cat}.min); enquanto a amostra HZ40S1, preparada por tratamento com TEOS 4% (%m/m) apresentou taxa de 299 μmol/g_{cat}.min para a reação em questão, valor 87% mais baixo do que o exibido pela zeólita precursora Z40.

A amostra HZ40S1 apresentou razão molar propano/propeno ligeiramente superior à da zeólita precursora Z40, o que indica uma maior contribuição de reações bimoleculares de transferência de hidrogênio em HZ40S1. Esta amostra apresentou ainda, dentre as preparadas por tratamento com TEOS, a maior seletividade para eteno, seguida da amostra HZ26S1.

As amostras HZ40S2, HZ26S1 e HZ26S2, em relação às precursoras, exibiram diminuição da seletividade para olefinas leves (eteno e propeno) e diminuição da razão molar propano/propeno, o que indica uma menor contribuição de reações bimoleculares.

No que diz respeito à seletividade para pesados, observou-se que as amostras preparadas com solução de TEOS 4% (% m/m) (HZ40S1 e HZ26S1) exibiram valores

inferiores às zeólitas precursoras e as amostras preparadas com solução de TEOS 6% (% m/m) (HZ40S2 e HZ26S2) exibiram valores similares aos das zeólitas precursoras.

O craqueamento de ciclo-hexano foi realizado sobre as amostras USY1 e USY2 preparadas através do tratamento da zeólita USY com surfactante, assim como sobre a zeólita USY. No entanto, resultados não conclusivos foram obtidos, não sendo, portanto apresentados no presente trabalho.

Seleção de catalisadores

Em função dos resultados de caracterização obtidos foi realiza uma seleção dos catalisadores zeolíticos preparados por modificação pós-síntese para estudo do efeito do SAR_{rede}, da desativação dos sítios ácidos externos (situados na superfície externa e na região de boca de poros das zeólitas) e da modificação das propriedades texturais sobre a atividade catalítica e a seletividade na reação de craqueamento do ciclo-hexano. Para estudo do efeito do SAR_{rede}, um par de catalisadores com propriedades texturais similares e valores de SAR_{rede} diferentes (Z40 e Z26) foi selecionado. Para estudar o efeito da desativação dos sítios ácidos externos foram escolhidas quatro amostras: um par de amostras preparadas com TEOS que apresentaram diminuição da taxa de craqueamento do n-hexano e um abaixamento expressivo da taxa de craqueamento do ciclo-hexano em relação às zeólitas precursoras, sendo escolhidas as amostras HZ26S1 e HZ40S1; e as amostras precursoras Z26 e Z40, por questões de comparação. Finalmente, para estudo do efeito da modificação das propriedades texturais, foi escolhido um par de amostras com valores de SAR_{rede} similares e propriedades texturais diferentes (Z40 e Z26D1).

Na Tabela 21 são apresentados resumidamente os dados de caracterização dos catalisadores selecionados. Após a triagem, foram realizados testes de craqueamento de ciclo-hexano sobre os catalisadores escolhidos variando-se a massa de catalisador e, em certos casos, a vazão de ciclo-hexano. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

Tabela 21. Dados de caracterização dos catalisadores selecionados.

Código Amostra	$SAR_{químico}$	SAR_{rede}	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$) n-hexano	ciclo-hexano
Z40	40,2	48,2	367	271	96	4713	2353
Z26	26,2	35	359	278	81	5746	3144
Z26D1	23,2	44,4	352	238	113	5030	2757
HZ26S1	30,3	-	340	237	103	5272	297
HZ40S1	50,0	-	337	211	104	4102	299

5.2.2.1 Efeito do SAR de rede no craqueamento do ciclo-hexano

Para estudar o efeito do SAR_{rede} no craqueamento do ciclo-hexano foram utilizadas as zeólitas Z26 (SAR_{rede} = 35) e Z40 (SAR_{rede} = 48,2), como citado anteriormente. Na Tabela 22 são apresentados os resultados do craqueamento catalítico do ciclo-hexano sobre estas zeólitas utilizando-se diferentes massas de catalisador. As Figuras 59-62 ilustram os dados contidos na Tabela 22.

Tabela 22. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e Z26.

Massa (mg)	Conv. (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)	Razão Molar $C_3/C_{3=}$	Seletividades $C_{3=}$	$C_{2=}$	Pesados	Tempo Espacial (s)	Vazão (mL/min)
Z40								
10,3	7,9	2353	0,16	0,46	0,17	0,12	0,02	90
20,4	15,5	2318	0,24	0,41	0,18	0,10	0,04	90
30,4	21,1	2121	0,30	0,39	0,19	0,09	0,06	90
40,6	25,3	1905	0,40	0,35	0,20	0,02	0,08	90
Z26								
Massa (mg)	Conv. (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)	Razão Molar $C_3/C_{3=}$	Seletividades $C_{3=}$	$C_{2=}$	Pesados	Tempo Espacial (s)	Vazão (mL/min)
10,7	11,0	3144	0,24	0,41	0,18	0,13	0,02	90
20,5	15,9	2367	0,34	0,37	0,20	0,12	0,04	90
30,8	21,8	2160	0,45	0,34	0,21	0,10	0,05	90
40,3	27,3	2072	0,49	0,35	0,22	0,08	0,07	90

Na Figura 59 são apresentados os dados obtidos para taxa da reação do ciclo-hexano em função da conversão para os catalisadores zeolíticos Z26 e Z40.

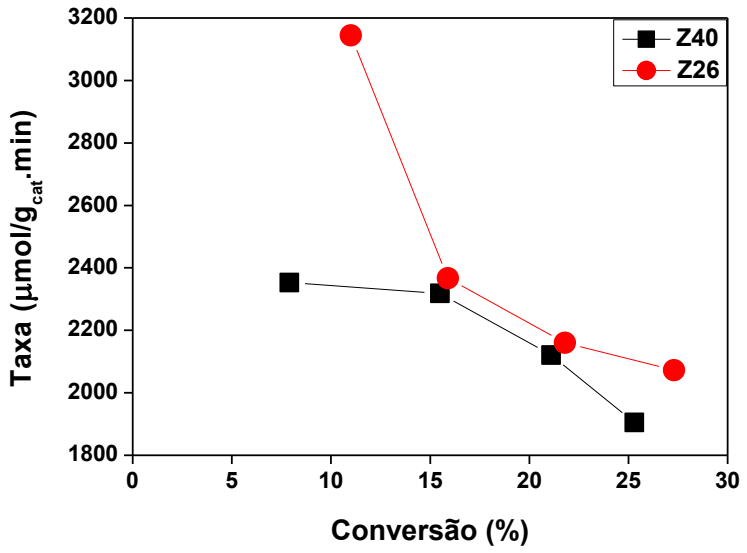


Figura 59. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e Z26.
Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

A zeólita Z26 apresentou taxas de reação com valores próximos, porém superiores aos valores apresentados pela zeólita Z40 em todo intervalo estudado, mostrando-se mais ativa do que Z40. A maior atividade catalítica de Z26 no craqueamento do ciclo-hexano pode ser explicada pela presença de uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted em Z26, confirmada pelo menor SAR_{rede} (35) e maior taxa de craqueamento de n-hexano (5746 µmol/g_{cat}.min) em relação à Z40 (4713 µmol/g_{cat}.min) que apresentou SAR_{rede} = 48,2.

O aumento da massa de catalisador (Z26 ou Z40) utilizado no craqueamento de ciclo-hexano provocou aumento da conversão de ciclo-hexano, comportamento condizente com o esperado uma vez que uma maior massa de catalisador implica numa maior quantidade de sítios ácidos disponível para realizar o craqueamento do ciclo-hexano. Observou-se ainda a diminuição da taxa de craqueamento do ciclo-hexano com o aumento da massa de catalisador utilizado, uma vez que no decorrer da reação há consumo dos sítios ácidos das zeólitas, levando à diminuição da atividade catalítica.

Na Figura 60 são apresentados os dados obtidos de razão molar propano/propeno em função da conversão para Z40 e Z26. Observa-se que os valores de razão molar propano/propeno apresentados por Z26 são superiores aos valores exibidos por Z40, em todo o intervalo de estudo, mostrando que o catalisador Z26 é mais favorável às reações de transferência de hidrogênio, o que pode ser confirmado pela maior seletividade para propeno de Z40 quando comparado à Z26 (Figura 61). Este fato está diretamente relacionado à maior densidade de sítios ácidos da zeólita Z26, como descrito anteriormente.

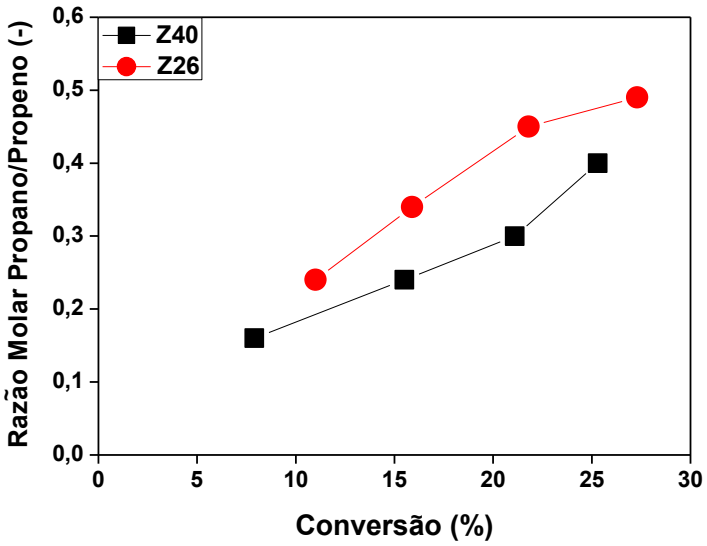


Figura 60. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26.
Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

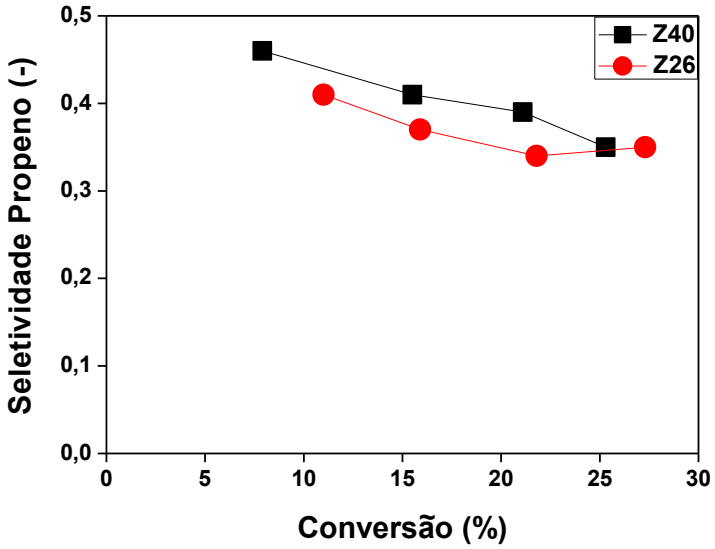


Figura 61. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

As zeólitas Z40 e Z26 apresentaram diminuição da seletividade para pesados em função do aumento da conversão, como ilustrado na Figura 62. O catalisador Z26, que apresentou o menor SAR_{rede}, apresentou maior seletividade para pesados, sendo mais favorável à ocorrência de reações de oligomerização do que Z40.

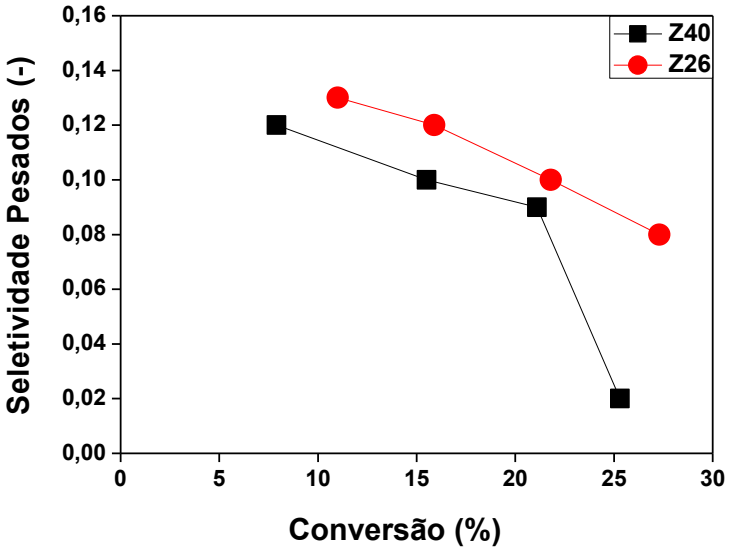


Figura 62. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26.
Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

5.2.2.2 Efeito da modificação das propriedades texturais no craqueamento do ciclo-hexano

Objetivando-se estudar o efeito da modificação das propriedades texturais de zeólitas ZSM-5 no craqueamento do ciclo-hexano, foram utilizadas as zeólitas Z40 e Z26D1. Vale relembrar que a amostra Z26D1 foi preparada pelo tratamento básico da amostra Z26 com solução de NaOH 0,2 M, por 30 min a 65 ºC. Como observado na Tabela 21, a amostra Z26D1 exibiu área de microporos (S_{Micro}) 12% menor e área externa (S_{Ext}) 20% maior do que a amostra Z40. Z40 e Z26D1 apresentaram, ainda, valores similares de SAR_{rede} (48,2 e 44,4, respectivamente).

Na Tabela 23 são apresentados os resultados do craqueamento catalítico do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1 utilizando-se 10-40 mg de catalisador.

Tabela 23. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e Z26D1.

Z40								
Massa (mg)	**Conv. (%)**	**Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)**	**Razão Molar $C_3/C_{3=}$**	**Seletividades $C_{3=}$**	**$C_{2=}$**	**Pesados**	**Tempo Espacial (s)**	**Vazão (mL/min)**
10,3	7,9	2353	0,16	0,46	0,17	0,12	0,02	90
20,4	15,5	2318	0,24	0,41	0,18	0,10	0,04	90
30,4	21,1	2121	0,30	0,39	0,19	0,09	0,06	90
40,6	25,3	1905	0,40	0,35	0,20	0,02	0,08	90
Z26D1								
Massa (mg)	**Conv. (%)**	**Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)**	**Razão Molar $C_3/C_{3=}$**	**Seletividades $C_{3=}$**	**$C_{2=}$**	**Pesados**	**Tempo Espacial (s)**	**Vazão (mL/min)**
10,2	9,2	2757	0,14	0,46	0,14	0,12	0,02	90
18,8	16,7	2708	0,29	0,38	0,19	0,13	0,03	90
30,1	24,3	2462	0,40	0,35	0,20	0,10	0,05	90
40,1	29,4	2238	0,49	0,32	0,20	0,13	0,07	90

Na Figura 63 são apresentados os dados da taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e Z26D1. Observa-se que Z26D1 apresentou os maiores valores de taxa em toda a faixa de conversão estudada, mostrando-se mais ativa do que Z40. Dois fatores possivelmente explicam a maior atividade catalítica de Z26D1 no craqueamento do ciclo-hexano. Em primeiro lugar, a presença de uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted em Z26D1, confirmada pelo menor SAR_{rede} (44,4) e maior taxa de craqueamento de n-hexano (5030 $\mu mol/g_{cat}.min$) em relação à Z40 (4713 $\mu mol/g_{cat}.min$) que apresentou SAR_{rede} = 48,2. Em segundo lugar, a ocorrência de maior área externa em Z26D1 (S_{Ext} = 113 m^2/g) em relação à Z40 (S_{Ext} = 96 m^2/g) pode ter facilitado o acesso e, por conseguinte, o craqueamento da molécula de ciclo-hexano nos sítios ácidos da zeólita Z26D1.

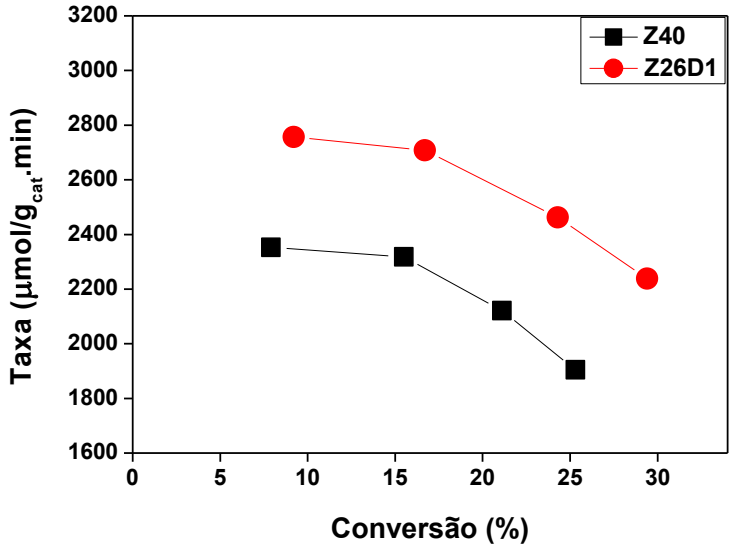


Figura 63. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e Z26D1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

A zeólita Z26D1 apresentou valores de razão molar propano/propeno superiores aos apresentados por Z40 (exceto para os testes realizado com 10 mg de catalisador), como pode ser visualizado na Figura 64, demonstrando que Z26D1 tende a favorecer mais as reações de transferência de hidrogênio do que Z40. A Figura 65 apresenta a seletividade para propeno obtida com estes catalisadores. Observa-se que neste caso, a maior seletividade para propeno é favorecida pelo catalisador Z40.

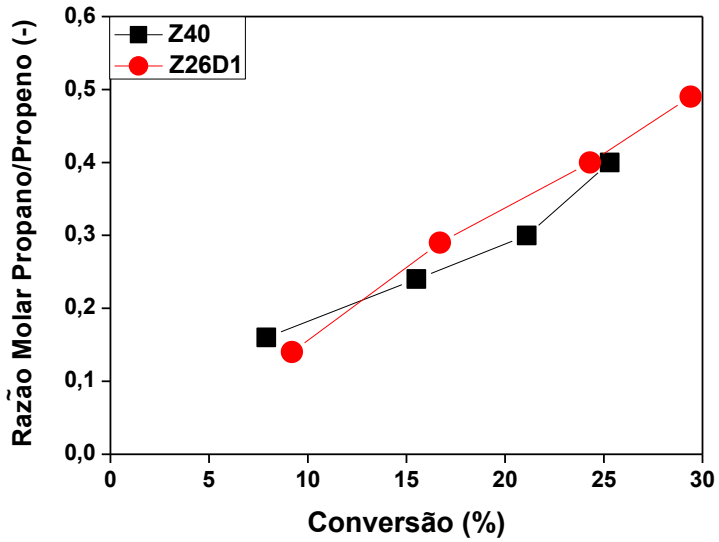


Figura 64. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

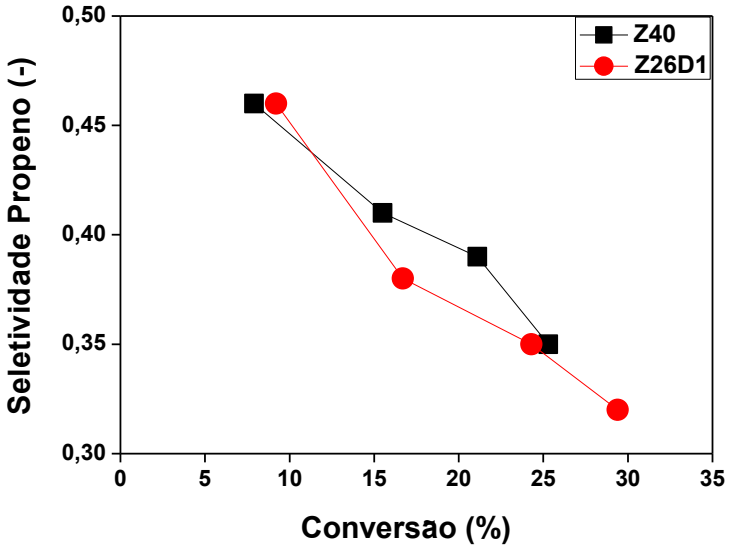


Figura 65. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

A seletividade para pesados obtida com o catalisador Z40 na reação de craqueamento do ciclo-hexano diminuiu com o aumento da conversão. Já para o catalisador Z26D1, a seletividade para pesados se manteve em torno de 12% (Figura 66). As variações em torno deste valor não foram expressivas, sendo obtidos para Z26D1 valores de seletividade para pesados entre 0,13 % e 0,10 % (Tabela 23).

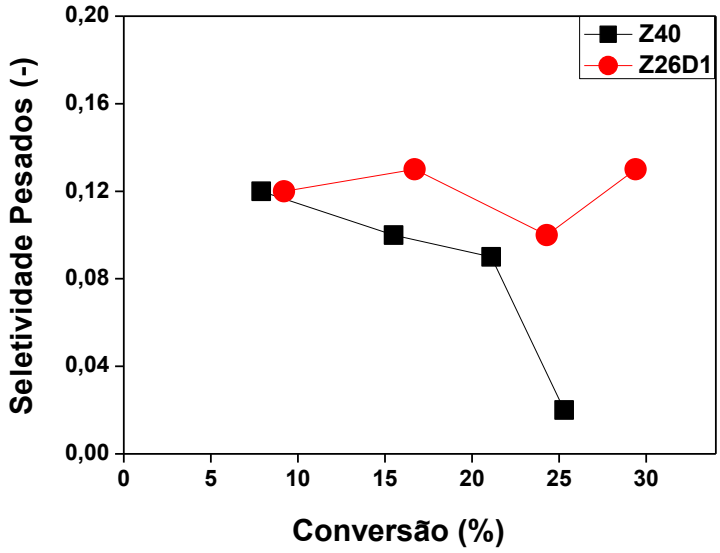


Figura 66. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento de ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e Z26D1.
Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 90 mL/min.

5.2.2.3 Efeito da desativação dos sítios ácidos externos no craqueamento do ciclo-hexano

Para estudar o efeito do tratamento de desativação dos sítios ácidos externos das zeólitas com TEOS, foram utilizadas as zeólitas Z40 e HZ40S1; e as zeólitas Z26 e HZ26S1. Inicialmente são apresentados os resultados para as zeólitas Z40 e HZ40S1 (Tabela 24).

Tabela 24. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1.

Z40								
Massa (mg)	Conv. (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)	Razão Molar $C_3/C_{3=}$	Seletividades $C_{3=}$	$C_{2=}$	Pesados	Tempo Espacial (s)	Vazão (mL/min)
10,3	7,9	2353	0,16	0,46	0,17	0,12	0,02	90
20,4	15,5	2318	0,24	0,41	0,18	0,10	0,04	90
30,4	21,1	2121	0,30	0,39	0,19	0,09	0,06	90
40,6	25,3	1905	0,40	0,35	0,20	0,02	0,08	90
HZ40S1								
Massa (mg)	Conv. (%)	Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)	Razão Molar $C_3/C_{3=}$	Seletividades $C_{3=}$	$C_{2=}$	Pesados	Tempo Espacial (s)	Vazão (mL/min)
10,6	1,2	350	0,00	0,58	0,16	0,17	0,02	90
50,5	9,9	299	0,17	0,42	0,22	0,09	0,21	45
80,2	14,9	283	0,21	0,40	0,23	0,16	0,33	45
80,6	21,3	268	0,31	0,38	0,25	0,17	0,50	30

A Figura 67 apresenta os valores das taxas de reação de craqueamento catalítico de ciclo-hexano obtidos com os catalisadores Z40 e HZ40S1, conforme detalhado na Tabela 22. Nota-se que a metodologia utilizada na preparação de HZ40S1, com emprego de solução de TEOS 4% m/m em n-hexano influenciou consideravelmente a taxa de reação.

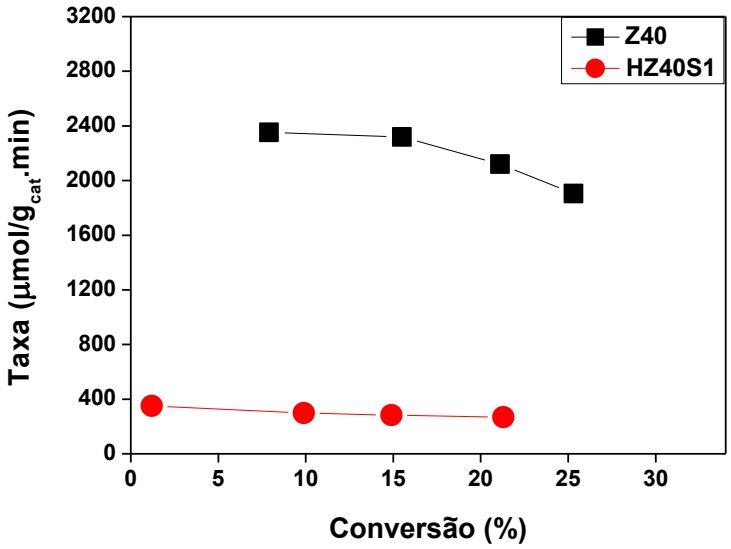


Figura 67. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z40 e HZ40S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

A amostra HZ40S1 apresentou valores de taxas de reação de craqueamento de ciclo-hexano significativamente menores (85-87%) do que as taxas obtidas para Z40, monstrando-se menos ativa. A menor atividade catalítica de HZ40S1 no craqueamento do ciclo-hexano pode ser explicada pela desativação dos sítios ácidos de Brønsted externos (localizados na superfície externa e na região de boca de poros da zeólita) devido ao tratamento com TEOS, desativação esta que pôde ser confirmada pela menor taxa de craqueamento de n-hexano de HZ40S1 (4102 μmol/g_{cat}.min) em relação à zeólita precursora Z40 (4713 μmol/g_{cat}.min). HZ40S1 exibiu valores de razão molar propano/propeno menores do que os apresentados por Z40, mostrando-se menos favorável às reações de transferência de hidrogênio (Figura 68), e menor seletividade para propeno em relação à Z40 (exceto para o teste realizado com 10 mg de catalisador) (Figura 69). Foi obtida maior seletividade para pesados no craqueamento de ciclo-hexano sobre HZ40S1, em relação à Z40 (Figura 70). Este tipo de efeito, quando no processamento de cargas reais, pode influenciar no volume de gasolina produzido por exemplo.

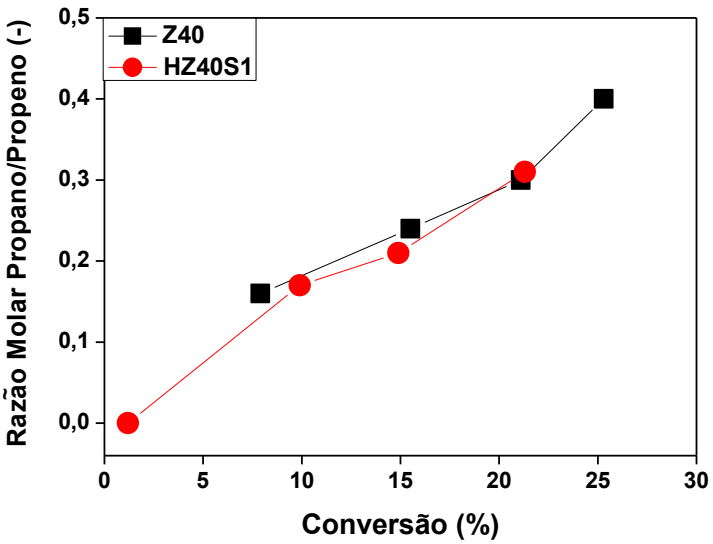


Figura 68. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

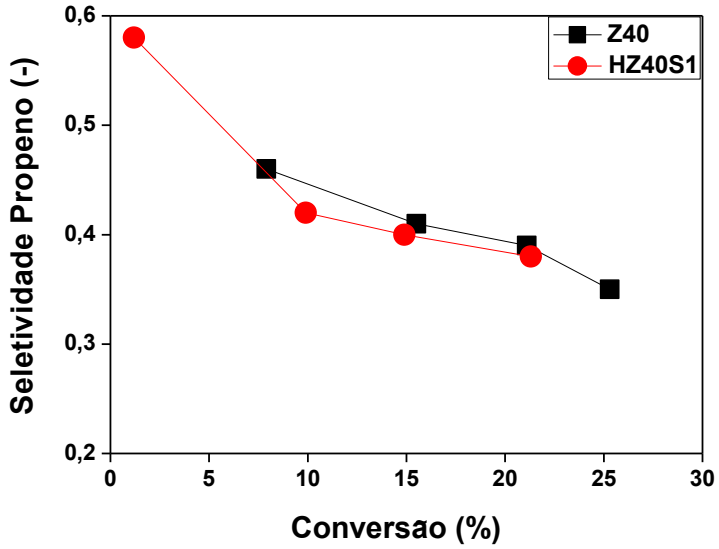


Figura 69. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

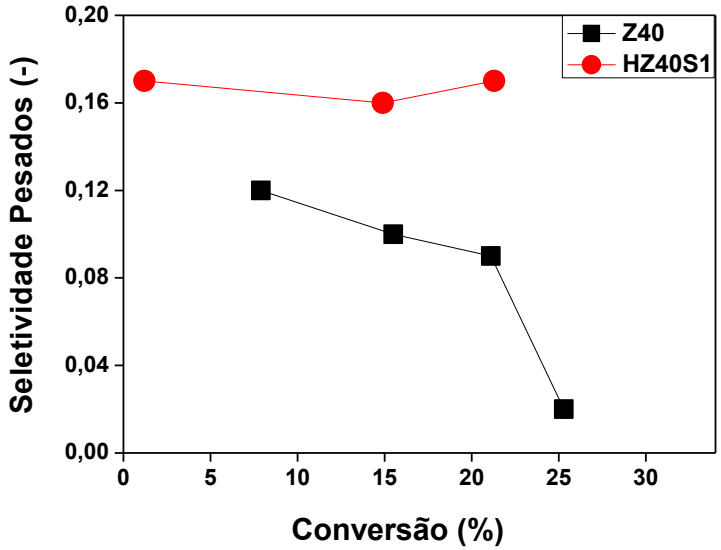


Figura 70. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z40 e HZ40S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

Na Tabela 25 são apresentados os resultados experimentais obtidos por craqueamento catalítico do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Tabela 25. Resultados do craqueamento do ciclo-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Z26								
Massa (mg)	**Conv. (%)**	**Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)**	**Razão Molar $C_3/C_{3=}$**	**Seletividades $C_{3=}$**	**$C_{2=}$**	**Pesados**	**Tempo Espacial (s)**	**Vazão (mL/min)**
10,7	11	3144	0,24	0,41	0,18	0,13	0,02	90
20,5	15,9	2367	0,34	0,37	0,2	0,12	0,04	90
30,8	21,8	2160	0,45	0,34	0,21	0,1	0,05	90
40,3	27,3	2072	0,49	0,35	0,22	0,08	0,07	90
HZ26S1								
Massa (mg)	**Conv. (%)**	**Taxa ($\mu mol/g_{cat}.min$)**	**Razão Molar $C_3/C_{3=}$**	**Seletividades $C_{3=}$**	**$C_{2=}$**	**Pesados**	**Tempo Espacial (s)**	**Vazão (mL/min)**
10,3	1,2	342	0	0,59	0,13	0,2	0,02	90
100,5	9,8	297	0,2	0,43	0,21	0,17	0,17	90
100,7	18,8	284	0,26	0,37	0,23	0,16	0,34	45
100,3	27,4	279	0,44	0,36	0,25	0,16	0,51	30

A Figura 71 apresenta os valores das taxas da reação de craqueamento catalítico de ciclo-hexano em função da conversão para os catalisadores Z26 e HZ26S1, conforme detalhado na Tabela 23. Observa-se que a amostra HZ26S1, preparada pelo tratamento de Z26 com solução de TEOS 4% m/m em n-hexano, apresentou valores de taxa inferiores aos de Z26, mostrando-se menos ativa. A menor atividade catalítica de HZ26S1 no craqueamento do ciclo-hexano pode ser explicada pela desativação dos sítios ácidos de Brønsted localizados na superfície externa e na região de boca de poros da zeólita devido ao tratamento com TEOS, desativação esta que pôde ser confirmada pela menor taxa de craqueamento de n-hexano de HZ26S1 (5272 $\mu mol/g_{cat}.min$) em relação à zeólita precursora Z26 (5746 $\mu mol/g_{cat}.min$). HZ26S1 exibiu valores de razão molar propano/propeno menores do que os valores apresentados pela zeólita precursora Z26 (Figura 72), indicando que a desativação dos sítios ácidos externos da zeólita tornou-a menos favorável à reações de transferência de hidrogênio, o que pôde ser confirmado pela maior seletividade para propeno exibida por HZ26S1 em relação à Z26 (Figura 73). Em relação à seletividade para pesados, a amostra HZ26S1 apresentou maiores valores do que Z26 (Figura 74).

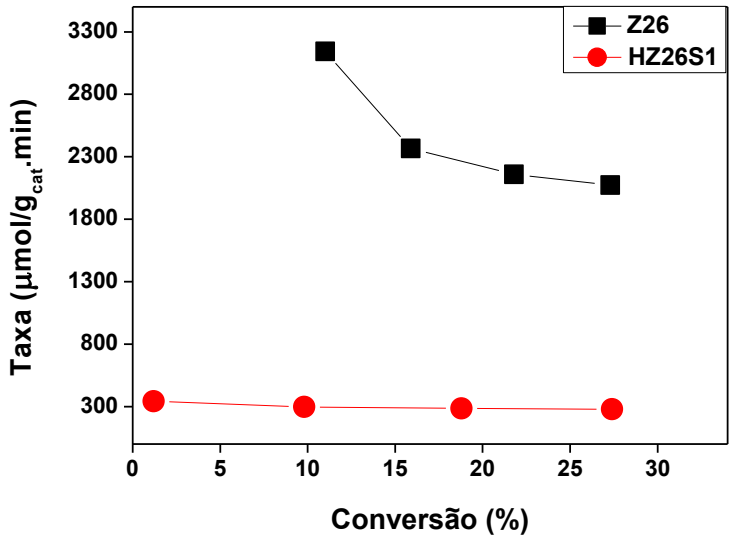


Figura 71. Taxa da reação de craqueamento do ciclo-hexano em função da conversão para as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

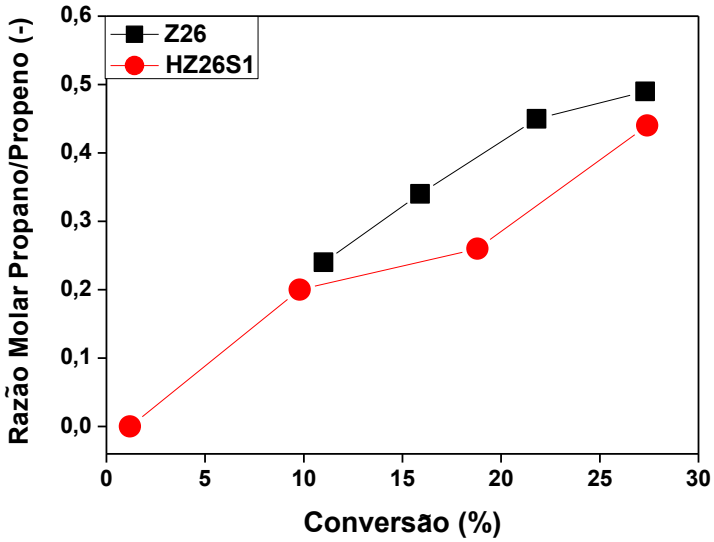


Figura 72. Razão molar propano/propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

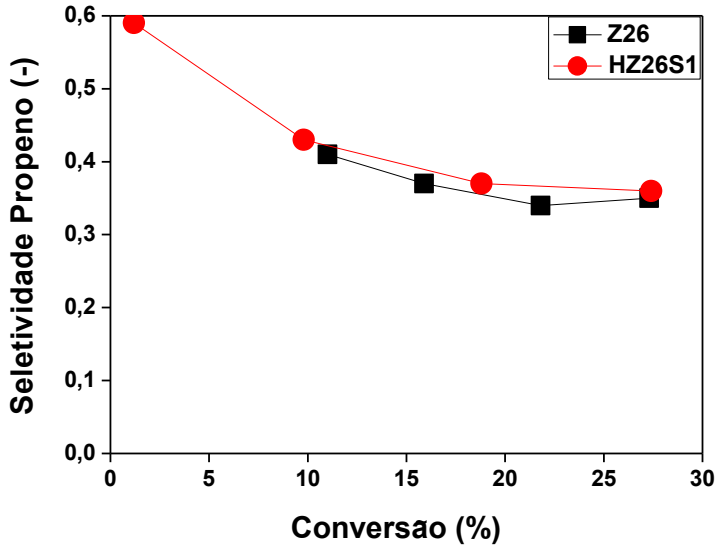


Figura 73. Seletividade para propeno em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

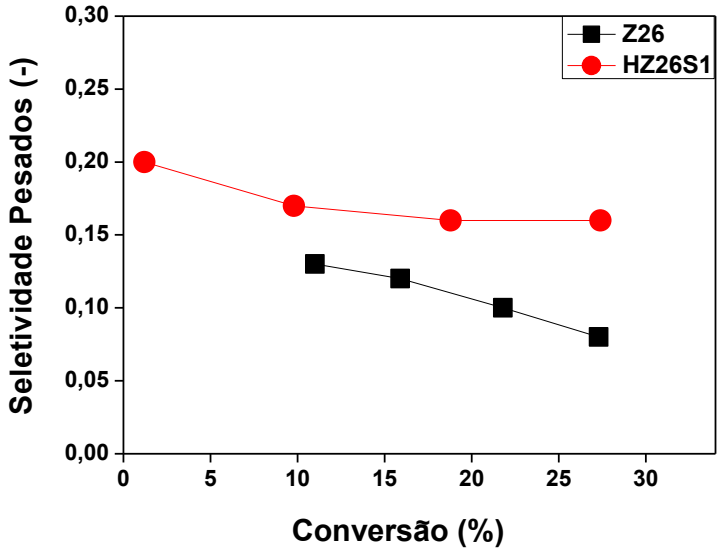


Figura 74. Seletividade para pesados em função da conversão obtida por craqueamento do ciclo-hexano sobre as zeólitas Z26 e HZ26S1.

Condições experimentais: T = 500 °C, vazão de ciclo-hexano = 30-90 mL/min.

5.2.3 Conversão do metanol em hidrocarbonetos

Foram selecionados catalisadores sintetizados na presença de derivados da biomassa,[370,371] em função de suas propriedades físicos-químicas, para avaliação da atividade catalítica na reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos (MTH). Na Tabela 26 são apresentados os catalisadores selecionados, assim como seus dados de caracterização; na Tabela 27 são apresentados os dados obtidos por craqueamento de n-hexano sobre as amostras selecionadas; e na Tabela 28 são apresentados os dados de conversão e distribuição de seletividades obtidos para a reação MTH sobre os catalisadores selecionados.

Tabela 26. Dados de caracterização das zeólitas ZSM-5 selecionadas para a reação MTH.

Código Amostra	Razão Si/Al[(a)]	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	Partícula[(b)] (µm)	BAS[(c)] (mmol H^+/g_{cat})
Z7H3-65	**7,6**	**239**	**188**	**51**	**1-2**	**1,89**
Z7H3-168	**9,4**	**243**	**175**	**68**	**1-4**	**2,10**
Z13BT03	**20,6**	**330**	**240**	**90**	**3-5**	**1,49**
Z13BT06	**15**	**289**	**196**	**93**	**1-3**	**1,37**
Z13BT09	**13**	**237**	**201**	**36**	**3-5**	**-**
Z13H3	**18**	**-**	**-**	**-**	**3-4**	**-**
Z28H3	**29**	**360**	**207**	**153**	**6-13**	**1,03**

(a) Razão molar Si/Al obtida por FRX
(b) Tamanho das partículas
(c) Densidade de sítios ácidos de Brønsted (BAS) determinada por troca isotópica H/D.

Tabela 27. Dados obtidos por craqueamento do n-hexano a 500 ºC sobre as zeólitas ZSM-5 selecionadas para a reação MTH.

Código Amostra	Taxa (µmol/g_{cat}.min)	TOF* (min^{-1})	Razão Molar Propano/Propeno	Seletividades Propeno	C_{6+}
Z7H3-65	3854	2,14	0,88	0,29	0,01
Z7H3-168	4511	2,15	0,76	0,32	0,02
Z13BT03	3467	2,33	0,79	0,30	0,02
Z13BT06	3050	2,22	0,51	0,36	0,02
Z13BT09	3297	-	0,58	0,34	0,03
Z13H3	4260	-	0,72	0,31	0,01
Z28H3	2884	2,8	0,59	0,34	0

* TOF = Turnover Frequency

As zeólitas Z7H3-65 e Z7H3-168 apresentaram valores de razão Si/Al (FRX) e área externa (S_{Ext}) notavelmente baixos. Como consequência da elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted (BAS) determinada por troca isotópica H/D, estas zeólitas apresentaram elevada atividade catalítica no craqueamento do n-hexano. Z7H3-65 e Z7H3-68 apresentaram valores similares de TOF (*Turnover Frequency*) no craqueamento do n-hexano, o que sugere a presença de sítios catalíticos similares (tipo e distribuição) em ambos os catalisadores. Em contrapartida, a zeólita Z28H3 apresentou o maior valor de S_{Ext} e razão Si/Al (FRX), a menor atividade catalítica no craqueamento de n-hexano uma vez que apresentou a menor densidade de sítios ácidos de Brønsted, e o maior valor de TOF dentre os catalisadores da série (Tabela 27). Acredita-se que a presença de mesoporos e elevada S_{Ext} em Z28H3 facilite a difusão tanto do n-hexano quanto dos produtos do craqueamento desta molécula. O n-hexano não foi totalmente convertido em regime cinético, assim a difusão pode ter contribuído para o aumento do valor do TOF. Adicionalmente ao regime de conversão moderada, reações secundárias e terciárias foram favorecidas. De fato, Z28H3 apresentou uma baixa razão molar propano/propeno, portanto a difusão rápida de produtos possivelmente diminuiu as reações de transferência de hidrogênio.

A amostra Z13BT06 apresentou valor de TOF similar, menor razão molar propano/propeno e seletividade para propeno superior em relação tanto à Z7H3-65 quanto a Z7H3-168. Como discutido anteriomente, Z13BT06 é composto por pequenos cristais que provavelmente facilitam a difusão de produtos e, consequentemente, diminuem as reações de transferência de hidrogênio, como observado para os catalisadores mesoporosos. Em relação à Z13BT06, as zeólitas Z13BT03 e Z13BT09 exibiram valores de razão molar propano/propeno superiores e seletividade para propeno inferiores, sugerindo o favorecimento das reações de transferência de hidrogênio nestas amostras.

Dentre as amostras preparadas com razão Si/Al =13 no gel de síntese, a amostra Z13H3 preparada com adição de hidrolisado (H3) exibiu o maior valor de taxa de craqueamento de n-hexano em relação às amostras preparadas com adição de bagaço tratado (Z13BT03, Z13BT06 e Z13BT09), indicando que, para esta metodologia, a síntese na presença de hidrolisado permite a obtenção de uma zeólita com maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted.

Na Tabela 28 são exibidos os resultados da conversão do metanol em hidrocarbonetos sobre as ZSM-5 selecionadas. A conversão e as seletividades para eteno, propeno, butenos e hidrocarbonetos contendo seis ou mais átomos de carbono incluindo aromáticos (C_{6+}) foram expressas após 1 h na corrente, uma vez que o estado estacionário foi alcançado.

Tabela 28. Dados de conversão e seletividades (em mols) obtidos por reação MTH a 400 ºC sobre as zeólitas ZSM-5 preparadas na presença de derivados da biomassa.

Código Amostra	**Conversão (%)**	**Seletividades (%)**			
		Eteno	**Propeno**	**Butenos**	**C_{6+}**
Z7H3-65	99	8	9	4	71
Z7H3-168	99	10	9	7	63
Z13BT03	99	7	12	3	73
Z13BT06	100	17	17	8	40
Z13BT09	100	3	5	2	89
Z13H3	100	4	7	3	78
Z28H3	99	17	34	10	27

Condições experimentais: T = 400 ºC; WHSV = 1,12 $g_{MeOH}/g_{cat}.h$

A zeólita Z7H3-65 apresentou elevada seletividade para produtos C_{6+} (71%) e baixa seletividade para olefinas leves (21%). A elevada concentração de sítios ácidos de Brønsted (1,89 mmol de H^+/g_{cat}, Tabela 26) e a baixa área externa são as principais características deste catalisador relacionadas aos resultados de seletividade. Comportamento similar ao da zeólita Z7H3-65 (em relação à distribuição de seletividades) foi observado para as amostras Z7H3-168, Z13BT03, Z13BT09 e Z13H3, que também apresentaram elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted, refletida nos elevados valores de taxa de craqueamento de n-hexano e baixos valores de razão molar Si/Al (FRX). As amostras citadas, em função de suas propriedades físico-químicas exibidas, favoreceram a conversão de metanol majoritariamente em compostos na faixa da gasolina, tratando-se de catalisadores promissores para uso na reação MTG (Methanol to Gasoline).

A amostra Z28H3 exibiu a mais elevada seletividade para propeno (34%) e eteno (17%), em relação aos demais catalisadores da série. Esta amostra exibiu elevada área externa e baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted (1,03 mmol de H^+/g_{cat}, Tabela 26). Como discutido anteriormente, estes fatores podem ter melhorado a difusão dos produtos e evitado reações sequenciais, diminuindo assim a seletividade para produtos C_{6+}. Devido à elevada

seletividade para olefinas leves, a amostra Z28H3 demonstrou ser promissora para utilização no processo MTO (Methanol to Olefins).

Finalmente, Z13BT06 apresentou um comportamento intermediário entre as zeólitas Z7H3-65 e Z28H3, com seletividade para C_{6+} de 40 % e para olefinas leves de 42%, o que pode estar relacionado ao valor de área externa (93 m^2/g) e à morfologia particular dos nanocristais de Z13BT06.

Nas Figuras 75-81 são apresentados a conversão de metanol e as seletividades para hidrocarbonetos em função do tempo para as amostras testadas na reação MTH. De modo geral, as amostras apresentaram desativação após 20-30h, exceto Z13BT06 e Z28H3. Z13BT06 desativou após 40 h (Figura 78).Vale mencionar que a amostra Z28H3 apresentou desativação após 57 h de reação, acompanhada de um contínuo decréscimo na seletividade para olefinas leves e de aumento da seletividade para compostos C_{6+} (até 50%) como apresentado na Figura 81. Provavelmente a desativação levou à formação de coque e consequentemente diminuiu a acessibilidade no exterior da partícula do catalisador.

Vale destacar que os resultados obtidos para as amostras Z13BT09 e Z13H3 foram recentemente publicados em trabalho do nosso grupo de pesquisa.[364]

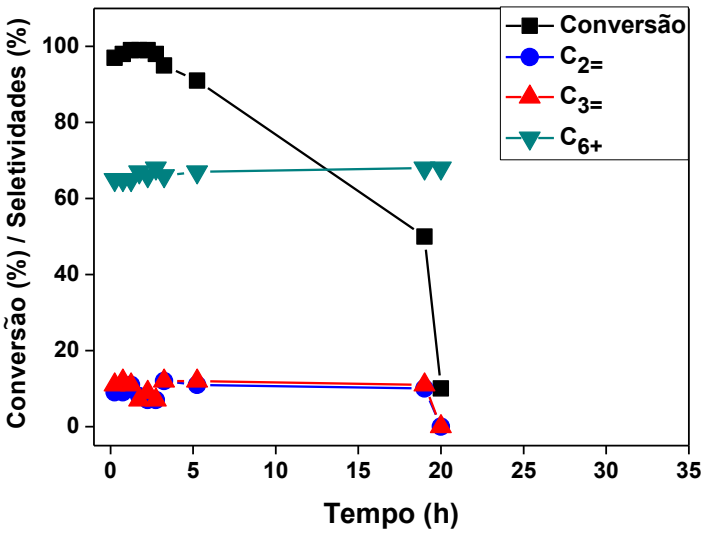


Figura 75. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z7H3-65.

Condições : T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

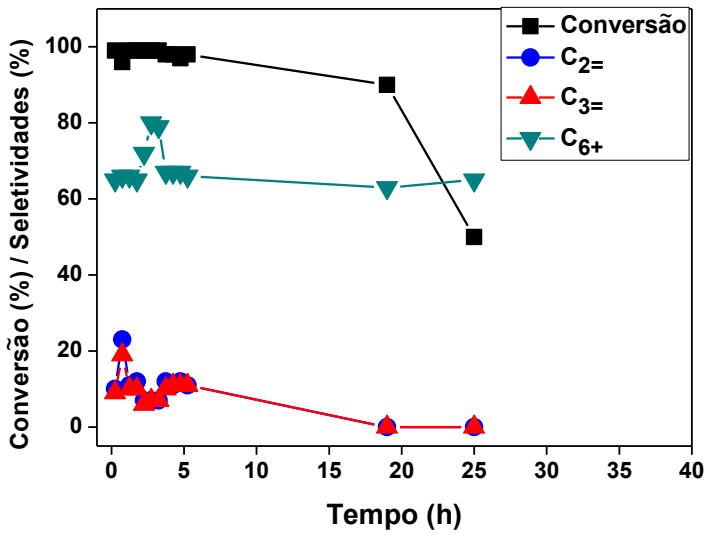


Figura 76. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z7H3-168.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

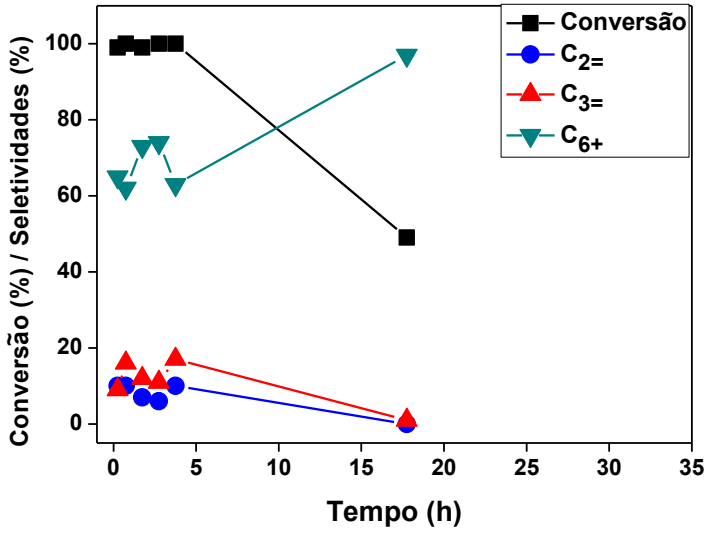


Figura 77. Dados de conversão e seletividades por reação MTH sobre a zeólita Z13BT03.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

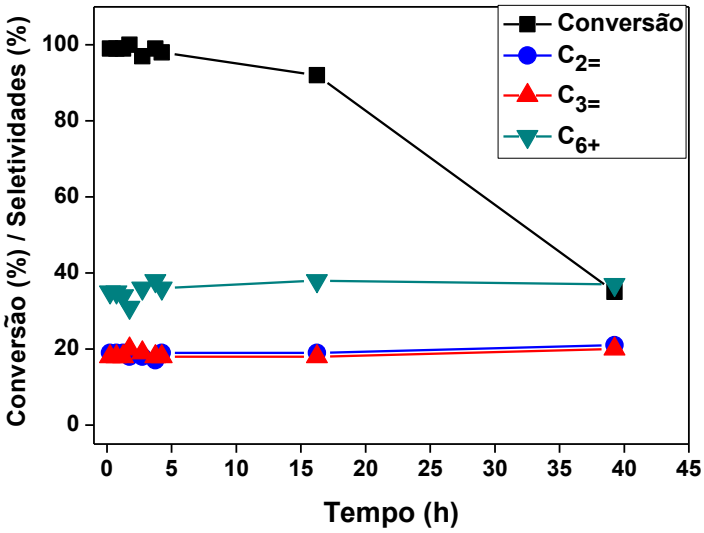


Figura 78. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13BT06.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

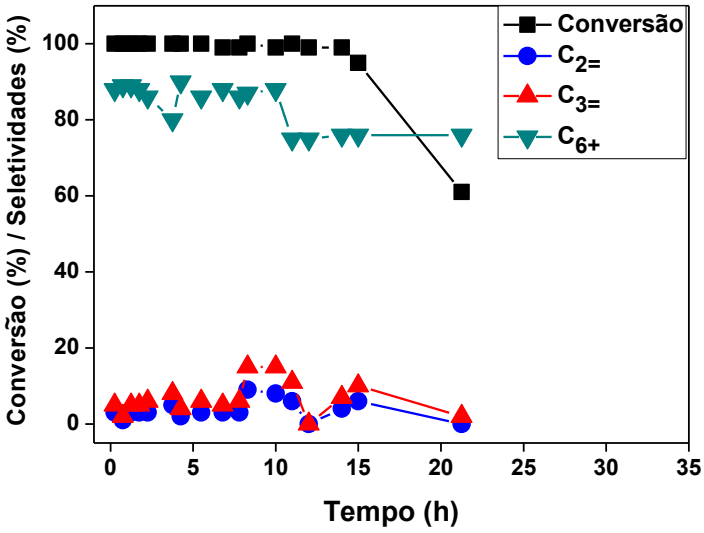


Figura 79. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13BT09.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

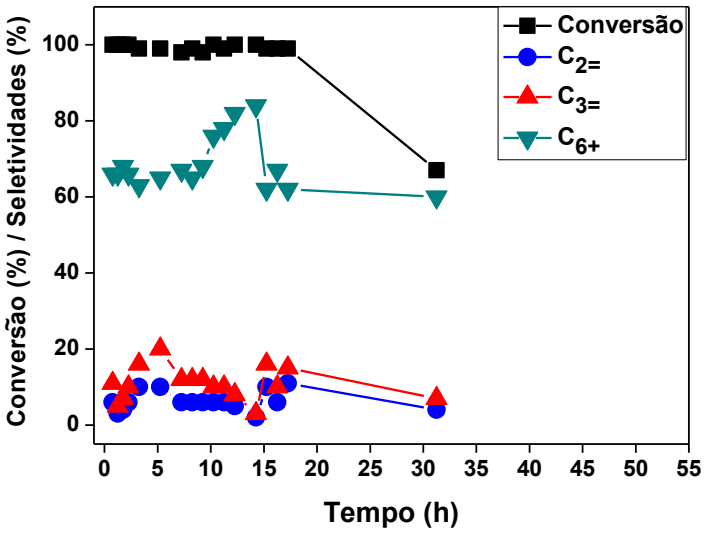


Figura 80. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z13H3.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

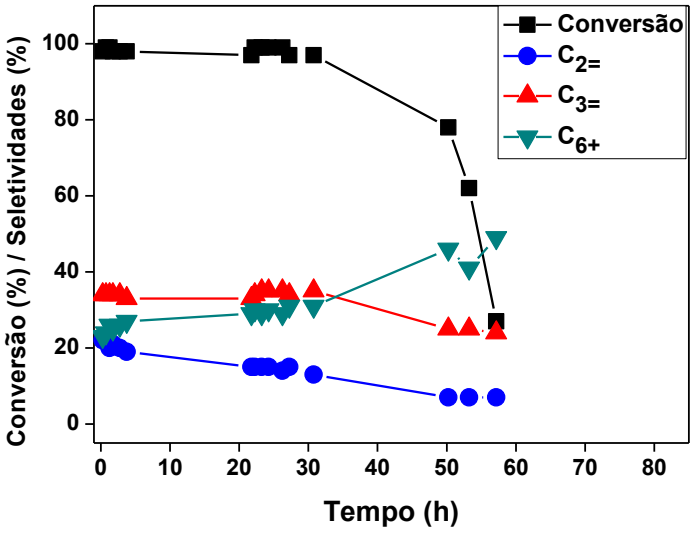


Figura 81. Dados de conversão e seletividades obtidos por reação MTH sobre a zeólita Z28H3.

Condições experimentais: T = 400 ºC, WHSV = 1,12 g_{MeOH}/g_{cat}.h.

A razão molar propano/propeno obtida no craqueamento de n-hexano foi correlacionada com a formação de olefinas e C_{6+} na conversão do metanol para as amostras Z7H3-65, Z7H3-168, Z13BT06 e Z28H3, como apresentado na Figura 82. As reações de transferência de hidrogênio regularmente observadas na química de hidrocarbonetos também ocorrem no mecanismo reacional do metanol. Trata-se de uma consequência da quantidade de sítios ácidos e do tempo de residência em que os produtos permanecem em contato com o catalisador (incluindo os vazios cristalinos ou intra-cristalinos). Os catalisadores Z7H3-65 e Z7H3-168 apresentaram elevada razão molar propano/propeno (teste n-hexano), além de elevada seletividade para C_{6+} tanto no teste com n-hexano (Tabela 27) quanto no teste com metanol (Tabela 28). Comportamento oposto foi observado para os catalisadores Z13BT06 e Z28H3. Como discutido anteriormente, este catalisadores muito provavelmente apresentam baixa limitação difusional. Z28H3 exibiu elevada área externa e Z13BT06 exibiu menor quantidade de cristais agregados, o que pode ter limitado as reações de transferência de hidrogênio e, por conseguinte, gerado baixa razão molar propano/propeno (no teste do n-hexano) e elevada formação de olefinas (no teste do metanol). Adicionalmente, o baixo valor de SAR e elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted de Z13BT06 em relação à Z28H3 pode ter favorecido as reações consecutivas das olefinas e produtos relacionados (no teste do metanol), aumentando a seletividade para C_{6+}.

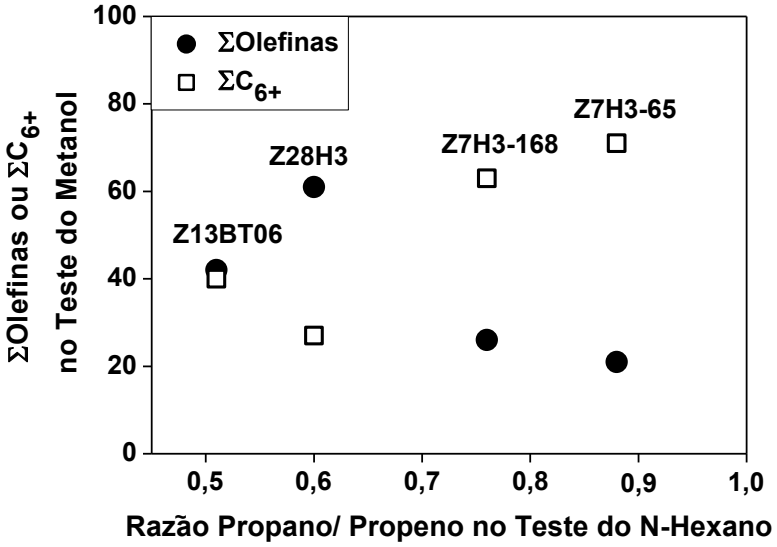


Figura 82. Correlação entre a razão molar propano/propeno obtida na reação de craqueamento catalítico do n-hexano e a soma de olefinas ou compostos C_{6+} obtidos na reação MTH após 1 h na corrente, para as zeólitas Z7H3-65, Z7H3-168, Z8H3 e Z13BT06.

6. CONCLUSÕES

A metodologia de modificação pós-síntese por tratamento com solução de NaOH das zeólitas ZSM-5 com SAR_{rede} = 48,2 e 35 permitiu a obtenção de catalisadores mesoporosos com elevada área externa superficial. Apesar de o tratamento alcalino ter gerado diminuição da densidade de sítios ácidos de Brønsted das zeólitas, os catalisadores preparados apresentaram atividade catalítica superior na reação de craqueamento do ciclo-hexano (molécula modelo de naftênicos), tendo se mostrado mais favoráveis às reações de transferência de hidrogênio e mais seletivos a pesados.

O tratamento de silicação com TEOS das zeólitas ZSM-5 com SAR_{rede} = 48,2 e 35 provocou diminuição da densidade de sítios ácidos de Brønsted e diminuiu substancialmente a atividade catalítica das zeólitas nas reações de craqueamento de ciclo-hexano, tornando-as menos favoráveis às reações de transferência de hidrogênio e aumentando a seletividade para olefinas leves.

O tratamento da zeólita USY com surfactante CTAB gerou zeólitas mesoporosas com área externa e densidade de sítios ácidos de Brønsted superiores ao da zeólita precursora. Os testes de craqueamento de ciclo-hexano sobre as amostras USY apresentaram resultados não conclusivos.

Estudou-se o efeito do parâmetro SAR_{rede} das zeólitas ZSM-5 no craqueamento de ciclo-hexano. A zeólita com menor SAR_{rede} (35), que apresentou maior densidade de sítios ácidos de Brønsted, mostrou-se mais ativa no craqueamento de ciclo-hexano, mais favorável à reações de transferência de hidrogênio e mais seletiva para pesados do que a zeólita com SAR_{rede} superior (48,2).

A adição de compostos derivados da biomassa de cana-de-açúcar à síntese de zeólitas FAU do tipo Y não alterou a morfologia e a composição química (razão molar Si/Al) do material obtido.

Zeólitas ZSM-5 com propriedades controladas foram preparadas na presença de derivados da biomassa. Esta abordagem resultou em zeólitas contendo elevada área externa e elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted. A adição de biomassa gerou impacto significativo na morfologia dos cristais. Os catalisadores preparados, depois de selecionados, foram avaliados tanto no craqueamento do n-hexano quanto na conversão de metanol em hidrocarbonetos. Observou-se que as zeólitas ZSM-5 com baixos valores de razão molar Si/Al exibiram elevada atividade catalítica no craqueamento de n-hexano e alta seletividade para

compostos na faixa da gasolina. Em contrapartida, a zeólita ZSM-5 que exibiu maior valor de área externa e maior razão Si/Al converteu metanol majoritariamente em olefinas leves.

A adição de compostos derivados da hidrólise alcalina do bagaço de cana-de-açúcar à síntese de zeólitas permitiu a obtenção da zeólita ZSM-5 com a menor razão molar Si/Al (7,6) já sintetizada, tratando-se de um recorde mundial

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a adição de compostos derivados da biomassa à síntese de zeólitas ZSM-5 pode influenciar tanto na morfologia, como na composição química, quanto nas propriedades texturais do material obtido, apresentando-se como uma ferramenta útil no desenho de novos catalisadores ácidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de zeólitas USY com propriedades texturais melhoradas (elevada área externa, mesoporosidade) no craqueamento de ciclo-hexano;
- Monitoramento dos sítios ácidos das zeólitas ZSM-5 durante tratamento com TEOS através de técnicas diversas (sorção de amônia, adsorção de piridina e terc-butil-piridina, dentre outros) para avaliação da desativação dos sítios ácidos durante a silicação.
- Caracterização por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al, das amostras de ZSM-5 preparadas na presença de derivados da biomassa.
- Caracterização das soluções de hidrolisado alcalino de bagaço de cana-de-açúcar
- Estudo teórico e experimental do mecanismo de cristalização de zeólitas na presença de compostos derivados da biomassa.

REFERÊNCIAS

1. GUISNET, M.; CERQUEIRA, H.S.; RIBEIRO, F.R. **Desativação e Regeneração de Catalisadores**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.
2. PLANK, C.J.; ROSINSKI, E.J.; HAWTHORNE, W.P. **Acidic Crystalline Aluminosilicates. New Superactive, Superselective Cracking Catalysts.** *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v.3, p.165, 1964.
3. BARRER, R.M. **The Hydrothermal Chemistry of Zeolites.** 1. ed. London: Academic Press, 1982.
4. CUNDY, C.S.; COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time.** *Chemical Reviews*, v.103, p.663, 2003.
5. LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. *Química Nova*, v.24, n. 6, p.885-892, 2001.
6. LOUIS, B.; LAUGEL, G.; PALE, P.; PEREIRA, M.M. **Rational design of microporous and mesoporous solids for catalysis: from the molecule to the reactor.** *ChemCatChem*, v.3, p.1263-1272, 2011.
7. PAPPAL, D.A.; SCHIPPER, P.H. **Increasing Motor Octanes by Using ZSM-5 in Catalytic Cracking.** *ACS Symposium Series*, v.452, p.45-55, 1991.
8. MOTA, C.J.A. **Química e Tecnologia para o Desenvolvimento. Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina.** *Química. Nova*, v.18, n.2, p.202-209, 1995.
9. MALDONADO, M.; OLEKSIAK, M.D.; CHINTA, S.; RIMER, J.D. **Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites.** *Journal of the American Chemical Society*, v.135, p.2641, 2013.
10. OLEKSIAK, M.D.; RIMER, J.D. **Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism**. *Reviews in Chemical Engineering*, v.30, p.1, 2013.
11. LUPULESCU, A.I.; KUMAR, M.; RIMER, J.D. **A Facile Strategy to Design Zeolite L Crystals with Tunable Morphology and Surface Architecture.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p.6608-6617, 2013.

12. OCAMPO, F.; CUNHA, J.A.; SANTOS, M.R.L.; TESSONNIER, J.P.; LOUIS, B. **Synthesis of zeolite crystals with unusual morphology: Application in acid catalysis.** *Applied Catalysis A*, v.390, p.102, 2010.
13. LOSCH, P.; BOLTZ, M.; BERNARDON, C.; LOUIS, B.; PALČIĆ, A.; VALTCHEV, V. **Impact of external surface passivation of nano-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-olefins reaction**. *Applied Catalysis A: General*, v.509, p.30, 2016.
14. JIANG, J.; JORDA, J.L.; YU, J. *et al.* **Synthesis and structure determination of the hierarchical meso-microporous zeolite ITQ-43.** *Science*, v.333, p.1131-1134, 2011.
15. HOLM, M.S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H. **Catalysis with hierarchical zeolites.** *Catalysis Today*, v.168, p.3-16, 2011.
16. ZHENG, S.; HEYDENRYCH, H.R.; ROGER, H.P. *et al.* **On the enhanced selectivity of HZSM-5 modified by chemical liquid deposition** *Topics in Catalysis*, v.22, p.101, 2003.
17. WEBER, R.W.; MÖLLER, K.P.; UNGER, M.; O'CONNOR, C.T. **The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on the external surface of ZSM-5.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.23, p.179, 1998.
18. O'CONNOR, P. **Chapter 15 Catalytic cracking: The Future of an Evolving Process**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.166, p.1-319, 2007.
19. BENESI, H.A.; WINQUIST, B.H.C. **Surface acidity of solid catalysts**. *Advances in Catalysis*, v.27, p. 97-181, 1978.
20. MAXWELL, I.E.; STORK, W.H.J. **Hydrocarbon processing with zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis.* In: van Bekkun, H.; Flanigen E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C. Hydrocarbon processing with zeolites, chapter 17, Amsterdam: Elsevier, 2001.
21. BUCHANAN, J. **The Chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units.** *Catalysis Today*, v.55, p.207, 2000.
22. VENUTO, P. B.; HABIB Jr. **Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts**. New York: Marcel Dekker INC, v. 1, p.13-15, 1979.
23. Disponível em: <http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao_consumidor/legislacao/leg_combustiveis_derivados/leg_comb_postos_combustiveis/Port309-01-ANP.pdf >. Acesso em 15 de agosto de 2017.

24. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/home>. Acesso em 01 de junho de 2015.
25. GRIFFITHS, J.F.; HALFORD-MAW, P.A.; MOHAMED, C. **Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock**. *Combustion and Flame*, v.111, n.4, p.327-337, 1997.
26. ANDRAE, J.C.G. **A kinetic modeling study of self-ignition of low alkylbenzenes at engine-relevant conditions.** *Fuel Processing Technology*, v.92, n.10, p.2030-2040, 2011.
27. GRIFFITHS, J.F.; MACNAMARAB, J.P.; SHEPPARD, C.G.W. *et al*. **The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity**. *Fuel*, v.81, n.17,p.2219-2225, 2002.
28. SONG, C.; HSU, C.S.; MOCHIDA, I. **Chemistry of Diesel Fuels**. Ed.Taylor &Francis, p.18-19, 2000.
29. Disponível em < http://www.anp.gov.br/ >. Acesso em 10 de janeiro de 2017.
30. BORTNOVSKY, O.; SAZAMA, P.; WICHTERLOVA, B. **Cracking of pentenes to C_2–C_4 light olefins over zeolites and zeotypes: Role of topology and acid site strength and concentration** *Applied Catalysis A*, v.287, p.203, 2005.
31. MEI, C.; WEN, P.; LIU, Z. *et al*. **Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5**. *Journal of Catalysis*, v.258, p.243, 2008.
32. DECROOCQ, D. **Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions**. Paris: Ed. Technip, 1984.
33. WOJCIECHOWSKI, B.W.; CORMA, A. **Catalytic cracking: catalysis, chemistry and kinetics**. New York: M. Dekker, 1986.
34. SCHERZER, J. **Octane-enhancing, zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects**. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v.31, p.215-354, 1989.
35. VENUTO, P.B.; HABIB Jr., R.T. **Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking**. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v.1, p.18, 1978.
36. GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

37. ELANANY, M.; KOYAMA, M.; KUBO, M. *et al*. **Periodic density functional investigation of Lewis acid sites in zeolites: relative strength order as revealed from NH_3 adsorption**. *Applied Surface Science*, v. 246, p.96-101, 2005.
38. MOREIRA, F.S.; SEIDL, P.R.; GUIMARÃES, M.J.O.C. **O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil**. In: 4º PDPETRO, 2007 Campinas, São Paulo.
39. BORONAT, M.; CORMA, A. **Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions?** *Applied Catalysis A*, v.336, p.2-10, 2008.
40. MILAS, I.; MARTINS, A.; CHAER, M.A.N. **A density functional study on the nature of the adsorption complex between isobutane and H-ZSM5 and its implication for the mechanism of activation of alkane molecules over H-ZSM5 zeolite**. *Applied Catalysis*, v.336, 17, 2008
41. WALSPURGER, S.; LOUIS, B. **Insights into the structure of active sites in metal-doped solid acid catalysts.** *Applied Catalysis*, v. 336, p.109, 2008.
42. SOMMER, J.; HABERMACHER, D.; HACHOUMY, M. *et al*. **The H/D exchange reaction occurring at low temperature between small alkanes and D_2O exchanged solid acids. III. The role of alkenes and carbenium ions as reaction intermediates** *Applied Catalysis*, v.146, p.193-205, 1996.
43. GUISNET, M.; GNEP, N.S. **Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization**. *Applied Catalysis*, v.146, 33, 1996.
44. CORMA, A. **Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions**, *Chemical. Reviews*, v. *95*, p. 559-614, 1995.
45. MARCILLY, C. **Acido-Basic Catalysis: application to refining and petrochemistry**. USA: Technip, v.2, 2005.
46. FENG, X.; JIANG, G.; ZHAO, Z. *et al.* **Highly effective F-modified HZSM-5 catalysts for the cracking of naphtha to produce light olefins**. *Energy Fuels*, v.24, p.4111-4115, 2010.
47. NAKAO, R.; KUBOTA, Y.;KATADA, N. *et al.* **Highly active BEA catalyst for catalytic cracking of n-heptane**. *Catalysis Letters*, v. 89, p. 153-157, 2003.

48. MARCILLY, C. **Acido-Basic Catalysis: application to refining and petrochemistry**. USA: IFP publications, v.1, 2005.
49. ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis.** Weinheim: WILEY - VCH, vol. 3, 1997.
50. KAZANSKY, V. **Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons**. *Catalysis Today*, v.51, p.419-434, 1999.
51. WHITMORE, F. **Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysts**.*Industrial and Engineering Chemistry*, v.26, p.94-95, 1934.
52. OLAH, G.A. **Stable carbocations. CXVIII. General concept and structure of carbocations based on differentiation of trivalent (classical) carbenium ions from three-center bound penta-of tetracoordinated (nonclassical) carbonium ions. Role of carbocations in electrophilic reactions**. *Journal of American Chemical Society*, v.94, p. 808, 1972.
53. MOTA, C.J.A. **Íons Carbônio**, Química Nova, v.23, n.3, p.338-345, 2000.
54. MCMURRY, J.E.; LECTKA, T. **Three-center, two-electron CHC bonds in organic chemistry**. *Accounts of Chemical Research*, v.25, p.47, 1992.
55. DEKOCK, R.L.; BOSMA, W.B. **The three-center, two-electron chemical bond**. *Journal of Chemical Education*, v.65, p.194, 1988.
56. MCNAUGHT, A.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology.** Boston: IUPAC, 1997.
57. BLASKOWSKI, S.; VAN SANTEN, R. A. **Quantum chemical studies of zeolite proton catalyzed reactions**. *Topics in Catalysis*, v.4, p.145-156, 1997.
58. HAAG, W.O.; DESSAU, R.M. **Duality of mechanism for acid-catalyzed paraffin cracking.** In: Proceedings of the 8th Int. Congress on Catalysis. Dechema, Berlin, 1984. p. 305
59. GREENSFELDER, B. S.; VOGE, H. H.; GOOD, G. M. **Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons: Mechanisms of Reaction.** *Industrial & Engineering Chemistry*, v.41, n.11,p. 2573-2584, 1949.
60. PANSING, W. **The Catalytic Cracking of Hexadecane-Effects of Impurities, Olefins, and Steam.** *The Journal of Physical Chemistry*, v.69, n.2, p.392-399, 1965.

61. KOTREL, S.; KNÖZINGER, H.; GATES, B.C. **The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35-36, p.11-20, 2000.
62. CAEIRO, G.;CARVALHO, R.H. ; WANG, X. *et al.. et al*. **Activation of C_2-C_4 alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, n. 1, p. 131-158, 2006.
63. LOUIS, B.; PEREIRA, M.M.; SANTOS, F.M.; ESTEVES, P.M.; SOMMER, J. **Alkane Activation over Acidic Zeolites : The First Step**. *Chemistry-A European Journal* v.16, p.573, 2010.
64. TUNG, S.; MCININCH, E. **Zeolitic aluminosilicate: I. Surface ionic diffusion, dynamic field, and catalytic activity with hexane on CaY.** *Journal of Catalysis*, v.10, n.2, p.166-174, 1968.
65. NACE, D. **Catalytic cracking over crystalline aluminosilicates. II. Application of microreactor technique to investigation of structural effects of hydrocarbon reactants.** *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v.8, p.31-38, 1969.
66. BORODZINSKI, A.; CORMA, A.; WOJCIECHOWSKI, B.W. **The nature of the active sites in the catalytic cracking of gas-oil.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.58, p.219-229, 1980.
67. MARTENS, J.; TIELEN, M.; JACOBS, P. **Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. III. Mechanistic aspects of isomerization and hydrocracking of branched alkanes on ideal bifunctional large-pore zeolite catalysts.** *Catalysis Today*, v.1, n.4, p.435-453, 1987.
68. BROUWER, D.; HOGEVEEN, H. **Electrophilic substitutions at alkanes and in alkylcarbonium ions**. *Progress in Physical Organic Chemistry*, v.9, p.179-240, 1972.
69. WILLIAMS, B.; BABITZ, S.; MILLER, J. *et al.* **The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites**. *Applied Catalysis A:General*, v.177, n.2, p.161-175, 1999.
70. DING, X.; GENG, S.; LI, C. *et al*. **Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas.** *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.18, n.2, p.156-160, 2009.

71. JENTOFT, F.; GATES, B.C. **Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules.** *Topics in Catalysis*, v.4, n.1, p.1-13, 1997.
72. CRONSTED, A.F.; **About an unknown rock species, called Zeolites**, Stockholm: Akad. Handl., v.18, n. 120, 1756.
73. BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. New York, Wiley-Interscience, 1974.
74. COOMBS, D.S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T. *et al*. **Recommended nomenclature for zeolite minerals**: **Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names**. *The Canadian Mineralogist*, v. 35, p.1571-1606, 1997.
75. BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. **The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 11, p. 2818-2829, 1947.
76. LUZ, A.B.; **Zeólitas: propriedades e usos industriais.** Série: Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, v. 68, p. 37,1994.
77. JANSSEN, A.H.; KOSTER, A.J.; DE JONG, K.P. **Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y.** *Angewandte Chemie International Edition*, v.40, p.1102-1104, 2001.
78. YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**.New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
79. SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation Process Principles.** 2.ed., New York, Wiley, 1998.
80. GATES, B. **Catalytic Chemistry.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, p. 386-392, 1992.
81. BAERLOCHER, C.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 5 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.
82. BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**, Quim. Nova, v. 30, n.1, p. 178-188, 2007.
83. IUPAC Physical Chemistry Division. **Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites**. *Pure and Applied Chemistry*, v.51, p.1091-1100, 1979.

84. SUN, J.; BONNEAU, C.; CORMA, A. *et al*. **The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite**. *Nature*, v. 458, p. 1154-1157, 2009.
85. SU, J.; WANG, Y.; LIN, J.*et al.* **A silicogermanate with 20-ring channels directed by a simple quaternary ammonium cation**. *Dalton Transactions*, v.42, n.5, p.1360-1363, 2013.
86. IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units**, *Pure and Applied Chemistry*, v. 46, p.79, 1976.
87. REZENDE, N.G.A.M.; ANGÉLICA, R.S. **Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil**. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília: DNPM/CPRM, v.4-B, p.193-212, 1997.
88. WEITKAMP, J. **Zeolites and catalysis**. *Solid State Ionics*, v. 131, p.175-188, 2000.
89. GRECCO, S.T.F; RANGEL, M.C. **Zeólitas hierarquicamente estruturadas.** *Química Nova*, v.36, n.1, p.131-142, 2013.
90. BARRER, R.M. **Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties**. *Journal of the Chemical Society*, p. 127-132, 1948.
91. BARRER, R.M.; HINDS, L.; WHITE, E.A. **299. The hydrothermal chemistry of silicates. Part III. Reactions of analcite and leucite**. *Journal of the Chemical Society*, p. 1466-1475, 1953.
92. BRECK, D.W.; EVERSOLE, W.G.; MILTON, R.M. **New synthetic crystalline Zeolites**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, p. 2338, 1956.
93. DYER, A. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Chichester: John Wiley & Sons, 1988.
94. CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** *Chemical Reviews*, v. 97, p.2373-2419, 1997.
95. GHOBARKAR H.; SCHÄF O.; GUTH U. **Zeolites from kitchen to space**. *Progress in Solid State Chemistry*, v.27, p.29-73, 1999.
96. GRUBNER, P.; JIRU AND RALEK M. **Molecular Sieve.** Berlin: VEB Deutscher, Verlag der Wissenschaft, p.96, 1968.
97. ZHDANOV, S.P.; KHVOSHCHEV, S.S.; FEOKTISTOVA, N.N. **Synthetic Zeolites: Absorption & Molecular Properties of Zeolites**. New York: Gordon and Breach Science Pubs.,v.2, 1990.

98. WIER, P. **Zeolites: Markets and Opportunities**. Norwalk, CT: Business Communications Co. 1997.

99. MCKETTA J.J. **Petroleum Processing Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.

100. MILTON, R.M. **Molecular sieve science and technology: a historical perspective**, **in Zeolite Synthesis**. *ACS Symposium Series*. Washington, D.C.: American Chemical Society, v. 398, p. 1 -10, 1989.

101. SING, K. S. W. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems**. *Pure and Applied Chemistry*, v.54, n.11, p. 2201–2218, 1982.

102. ARENDS, I.W.C.E.; SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. **Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves**. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.36, n.11, p.1144-1163, 1997.

103. CHEN, N.Y. **Hydrophobic properties of zeolites.** *The Journal of Physical Chemistry*, v.80, n.1, p.60-64 1976.

104. OLSON, D.H.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M. **Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series**. *Journal of Catalysis*, v. 61, n. 2, p. 390-396, 1980.

105. SPINACE, E.V.; PASTORE, H.O.; SCHUCHARDT, U. **Cyclohexane oxidation catalyzed by titanium silicalite (TS-1): Overoxidation and comparison with other oxidation systems.** *Journal of Catalysis*, v. 157, n. 2, p. 631-635, 1995.

106. FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

107. CORMA, A. **Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity.** NATO ASI Series. Holanda: Kluwer Academic, v.*352*, 1992.

108. GIANNETTO, G. **Zeolitas: Caracteristicas, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Inovación Tecnológica, 1990.

109. WEISZ, P. B.; FRILETTE, V.J. **Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 64, n. 3, p. 382, 1960.

110. CSICSERY, S. M. **Catalysis by shape selective zeolites-science and technology**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 58, n. 6, p. 841-856, 1986.

111. SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry, An Introduction**. Londres: Chapman & Hall, 1992.

112. MUMPTON, F.A.; POND, W.G. **Zeo-Agriculture: The Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture**. Colorado: Westview Press,1994.

113. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Bookman, 3.ed., p.167-202, 2003.

114. MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise do estado sólido**. *Química Nova*, v.32, n.2, p.538-542, 2009.

115. GUISNET, M; GILSON, J.P. **Zeolites for cleaner technologies**. London: Imperial College Press, 2002.

116. FERMANN, J.; BLANCO, C.; AUERBACH, S. **Modeling proton mobility in acidic zeolite clusters.** In: Convegence of transition state parameters from quantum chemistry. *Journal of Chemical Physics*, v.112, p.6779-6786, 2000.

117. RYDER, J.; CHAKRABORTY, A.; BELL, A.T. **Density functional theory study of proton mobility in zeolites: proton migration and hydrogen exchange in ZSM-5.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 30, p. 6998-7011, 2000.

118. TOSHEVA, L.; VALTECH, V. **Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications**. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 10, p. 2494-2513, 2005.

119. CHEN, T.; MEN, A.; SUN, P. *et al.* **Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR**. *Catalysis today*, v. 30, n. 1-3, p. 189-192, 1996.

120. MARTENS, J.A.; SOUVRIJNS, J.W.; van RHIJN, W. *et al*. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 324, 1997.

121. CSICSERY, S. **Shape-selective catalysis in zeolites**. *Zeolites*, v. 4, p. 202-2013, jul. 1984.

122. WEITKAMP, J.; ERNST, S.; PUPPE, L. **Catalysis and Zeolites**. Berlin: Springer Verlag, Heidelberg, p.327, 1999.

123. WEISZ, P.B.; FRILETTE, V.J.; MAATMAN, R.W. *et al*. **Catalysis by crystalline aluminosilicates II. Molecular-shape selective reactions.** *Journal of Catalysis*, v.1, n.4, p.307-312, 1962.

124. WEISZ, P.B. **Zeolites-new horizons in catalysis**. ChemTech, v.3, p.498-505, 1973.

125. OLSON, D.H.; KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L. *et al*. **Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 15, p. 2238-2243, 1981.

126. MARCILLY, C. **Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes**. *Topics in Catalysis*, v.13, p.357-366, 2000.

127. JR. DEGNAN, T.F. **The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries.** *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1, p. 32-46, 2003.

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

129. WEISZ, P. B. **Molecular shape selective catalysis.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 2091-2103, 1980.

130. CHEN, N.Y.; Jr. DEGNAN, T.F.; SMITH, C.M. **Molecular Transport and Reaction in Zeolites**. New York: VCH, p. 309, 1994.

131. CHANG, C.D. **Hydrocarbons from Methanol**.New York: Dekker, p. 24, 1983.

132. YOUNG, L.B.; BUTTER, S.A.; KAEDING, W.W. **Shape selective reactions with zeolite catalysts: III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 76, n. 2, p. 418-432, 1982.

133. KAEDING, W.W.; CHU, C.; YOUNG, L. *et al*. **Shape-selective reactions with zeolite catalysts: II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene.** *Journal of Catalysis*, v.69, n.2, p. 392-398, 1981.

134. ARGAUER, R.J.; LANDOLT, G.R. **Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same**. U.S. Patent 3702886, 1972.

135. ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

136. KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H. *et al*. **Structure of synthetic zeolite ZSM-5**. *Nature*, v. 272, n. 5652, p. 437-438, 1978.

137. SMITH, J.V. **Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry.** *Chemical Reviews*, v. 88, n. 1, p. 149-182, 1988.

138. WU, E.L.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H. *et al*. **ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry**. *Journal of Physical Chemistry*, v. 83, n. 21, p. 2777-2781, 1979.

139. FLANIGEN, E.M.; BENNETT, J.M.; GROSE, R.W. *et al.* **Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve.** *Nature*, v. 271, n. 5645, p. 512-516, 1978.

140. HAY, D.G.; WEST, G.W.**Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR**. *The Journal of Physical Chemistry*, v.89, n.7, p.1070-1072, 1985.

141. GRAU-CRESPO, R; ACUAY, E.; RUIZ-SALVADOR, A.R. **A free energy minimisation study of the monoclinic–orthorhombic transition in MFI zeolite**. *Chemical Communications*, v.21, p. 2544–2545, 2002.

142. KOKOTAILO, G.T.; MEIER, W.M.; TOWNSEND, R.P. **The Properties and Applications of Zeolites.** *Special publication, Chemical Society, London*, v. 33, p. 133, 1980.

143. CEJKA, J.; van BEKKUM, H. **Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects**, v. 157, 2005

144. MOLE, T.; WHITESIDE, J.A.; SEDDON, D. **Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 82, n. 2, p. 261-266, 1983.

145. CHANG, C.D. **Hydrocarbons from methanol.** *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 25, n. 1, p. 1-118, 1983.

146. KULPRATHIPANJA, S.; Front Matter, in **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

147. ROSTAM, J.M. **Role of ZSM-5 and Ultrastable Y Zeolites for Increasing Gasoline Octane Number**, *Journal of Catalysis*, v. 129, p.275-287, 1991.

148. BRECK, D.W. **Crystalline zeolite Y**, U.S. Patent 3130007, 1964.

149. RABO, J.A.; **Zeolite chemistry and catalysis**. Washington, D.C., USA, ACS, 1976.

150. KADUK, J.A.; FABER, J. **Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange**. *The Rigaku Journal*, v.12, n.2, 1995.

151. MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas.** Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 358-364 2006.

152. CALSAVARA, V.; MACHADO, N.R.C.F.; BERNARDI Jr., J.L. *et al*. **On the acidity and/or basicity of USY zeolites after basic and acid treatment**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, n.1, p. 91-98, 2000.

153. MCDANIEL, C.V.; MAHER, P.K.; **Zeolite stability and ultrastable zeolites.** In: Zeolite chemistry and catalysis. Washington, D.C., USA, ACS, 1976.

154. WANG, Q. L.; GIANNETTO, G.; TORREALBA, M. *et al*. **Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH_4NaY zeolite**. *Journal of Catalysis*, v.130, p.459, 1990.

155. GUISNET, M.; WANG, Q.L.; GIANNETTO, G. **Dealumination of NH_4NaY zeolites through hydrothermal treatment: Kinetic order with respect to aluminium.** *Catalysis letters*, v. 4, n. 4, p. 299-302, 1990.

156. XU, B.; ROTUNNO, F.; BORDIGA, S. *et al*. **Reversibility of structural collapse in zeolite Y: Alkane cracking and characterization.** *Journal of Catalysis*, v. 241, n. 1, p. 66-73, 2006.

157. BHERING, D.L.; RAMIREZ-SOLIS, A.; MOTA, C.J.A. **A density functional theory based approach to extraframework aluminum species in zeolites.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 18, p. 4342-4347, 2003.

158. Disponível em :< http://www.iza-structure.org/databases/>. Acessado em 02 de julho de 2017

159. MINTOVA, S.; OLSON, N.H.; VALTCHEV, V. *et al.* **Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature.** *Science*, v. 283, n. 5404, p. 958-960, 1999.

160. KIRSCHHOCK, C.E.A.; FEIJEN, E.P.J.; JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A. In **Handbook of Heterogenous Catalysis**. Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, v.1, p. 160-178, 2008.

161. NG, E.P.; CHATEIGNER, D.; BEIN, T.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. **Capturing ultrasmall EMT zeolite from template-free systems.** *Science*, v. 335, n. 6064, p. 70-73, 2012.

162. AWALA, H; GILSON, J.P.; RETOUX, R. *et al*. **Template-free nanosized faujasite-type zeolites.** *Nature materials*, v. 14, n. 4, p. 447, 2015.

163. WU, Q.; WANG, X.; QI, G. *et al*. **Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 10, p. 4019-4025, 2014.

164. CORMA, A.; DAVIS, M.E. **Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures**. *ChemPhysChem*, v. 5, n. 3, p. 304-313, 2004.

165. IVANOVA, S.; LOUIS, B.; LEDOUX, M.J. *et al.* **Autoassembly of nanofibrous zeolite crystals via silicon carbide substrate self-transformation.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 11, p. 3383-3391, 2007.

166. IVANOVA, S.; VANHAECKE, E.; DREIBINE, L.; LOUIS, B. *et al*. **Binderless HZSM-5 coating on β-SiC for different alcohols dehydration.** *Applied Catalysis A: General*, v. 359, n. 1, p. 151-157, 2009.

167. JIAO, Y.; JIANG, C.; YANG, Z.; ZHANG, J. **Controllable synthesis of ZSM-5 coatings on SiC foam support for MTP application**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 162, p. 152-158, 2012.

168. JIAO, Y.; YANG, X.; JIANG, C. *et al.***Hierarchical ZSM-5/SiC nano-whisker/SiC foam composites: Preparation and application in MTP reactions**. *Journal of Catalysis*, v. 332, p. 70-76, 2015.

169. OCAMPO, F.; YUN, H.S.; PEREIRA, M.M.; TESSONNIER, J.P.; LOUIS, B. **Design of MFI zeolite-based composites with hierarchical pore structure: a new generation of structured catalysts.** *Crystal Growth and Design*, v. 9, n. 8, p. 3721-3729, 2009.

170. FLANIGEN, E.M.; PATTON, R.L. **Silica polymorph and process for preparing same.** U.S. Patent 4073865, 14 fev. 1978.

171. GUTH, J.L.; KESSLER, H. **Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silica-based materials**.In Catalysis and zeolites: Fundamentals and Applications**.** Springer Berlin Heidelberg, 1999. p. 1-52.

172. YU, J. **Synthesis of Zeolites**. In: Introduction to Zeolite Molecular Sieves, 3rd Revised Ed. (Eds.: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B.V., p. 39-104, 2007.

173. DE MOOR, P.-P.E.A; BEELEN, T.P.; KOMANSCHEK, B.U. *et al*. **Imaging the Assembly Process of the Organic-Mediated Synthesis of a Zeolite.** *Chemistry-A European Journal*, v. 5, n. 7, p. 2083-2088, 1999.

174. ZONES, S.I.; BURTON, A.W.; LEE, G.S. *et al*. **A study of piperidinium structure-directing agents in the synthesis of silica molecular sieves under fluoride-based conditions.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 29, p. 9066-9079, 2007.

175. PARIS, C.; MARTI, N.; MARTINEZ-TRIGUERO, J.; MOLINER, M.; CORMA, A. **Synthesis of Al-MTW with low Si/Al ratios by combining organic and inorganic structure directing agents.** *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 4140-4145, 2016.

176. SHIRALKAR, V. P.; CLEARFIELD, A. **Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates.** *Zeolites*, v. 9, n. 5, p. 363-370, 1989.

177. GREER, H.; WHEATLEY, S.E.; ASHBROOK, R.E. *et al*. **Early stage reversed crystal growth of zeolite A and its phase transformation to sodalite**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 49, p. 17986-17992, 2009.

178. UM, S.H.; LEE, G.S.; LEE, Y.J. *et al.* **Self-assembly of avidin and D-biotin-tethering zeolite microcrystals into fibrous aggregates**. *Langmuir*, v. 18, n. 11, p. 4455-4459, 2002.

179. LEE, G.S.; LEE, Y.J.; CHOI, S.Y. *et al*. **Self-Assembly of β-Glucosidase and D-Glucose-Tethering Zeolite Crystals into Fibrous Aggregates**. *Journal of the American Chemical* Society, v. 122, n. 49, p. 12151-12157, 2000.

180. LEE, G.S.; LEE, Y.J.; Ha, K.; Yoon, K.B. Adv. Mater. 2001, 13, 1491-1495. **Preparation of Flexible Zeolite-Tethering Vegetable Fibers.** *Advanced materials*, v. 13, n. 19, p. 1491-1495, 2001.

181. VU, D.; MARQUEZ, M.; LARSEN, G. **A facile method to deposit zeolites Y and L onto cellulose fibers.** *Microporous and mesoporous materials*, v. 55, n. 1, p. 93-101, 2002.

182. MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. **Deposition of zeolite A on vegetal fibers**. *Zeolites*, v. 16, n. 1, p. 31-34, 1996.

183. LAWRENCE, C.; THIELEMANS, W.; MOKAYA, R. **One step room temperature synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 mediated by cellulose nanoparticles.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 2, p. 320-325, 2010.

184. GEORGELIN, T.; JABER, M.; FOURNIER, F. *et al*. **Stabilization of ribofuranose by a mineral surface**. **Carbohydrate research**, v. 402, p. 241-244, 2015.

185. CUNHA, J.A.; PEREIRA, M.M.; VALENTE, L.M.M. *et al.* **Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments.** *Biomass and bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 2106-2116, 2011.

186. ENNAERT, T.; VAN AELST, J.; DIJKMANS, J. *et al*. **Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass.** *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 3, p. 584-611, 2016.

187. BATALHA, N.; DA SILVA, A.V.; DE SOUZA, M.O.; DA COSTA, B.M.C.; GOMES, E.S. *et al.* **Gasoline from Biomass through Refinery-Friendly Carbohydrate-Based Bio-Oil Produced by Ketalization.** *ChemSusChem*, v.7, n. 6, p.1627-1636, 2014.

188. SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H. *et al.* **Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, n. 2, p. 331-339, 2004.

189. SUN, J.X.; SUN, X.F; SUN, R.C. *et al*. **Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, n. 23, p. 6719-6725, 2003.

190. SILVA, A.V.; MIRANDA, L.S.M.; NELE, M. *et al*. **Insights to Achieve a Better Control of Silicon-Aluminum Ratio and ZSM-5 Zeolite Crystal Morphology through the Assistance of Biomass.** *Catalysts*, v. 6, n. 2, p. 30, 2016.

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

192. FLANIGEN, E.M.; BRECK, D.W. **Hydrothermal Crystallization of NaA and NaX zeolites.** In: 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry. Cleveland, p.33-M, 1960.

193. FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P. A. In: **Preparation of Solid Catalysts**. Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.

194. SCHÜTH, F. **Nucleation and crystallization of solids from solution**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 5, n. 5, p. 389-395, 2001.

195. SCHÜTH, F.; BUSSIAN, P.; Ågren, P. *et al*. **Techniques for analyzing the early stages of crystallization reactions**. *Solid state sciences*, v. 3, n. 7, p. 801-808, 2001.

196. EPPING, J.D.; CHMELKA, B.F. **Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy.** *Current opinion in colloid & interface science*, v. 11, n. 2, p. 81-117, 2006.

197. PELSTER, S.A.; KALAMAJKA, R.; SCHRADER, W.; SCHÜTH, F. **Monitoring the nucleation of zeolites by mass spectrometry**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 13, p. 2299-2302, 2007.

198. PALČIĆ, A.; SUBOTIĆ, B.; VALTCHEV, V. *et al*. **Nucleation and crystal growth of zeolite A synthesised from hydrogels of different density**. *CrystEngComm*, v. 15, n. 29, p. 5784-5791, 2013.

199. FAN, W.; O'BRIEN, M.; OGURA, M. *et al*. **In situ observation of homogeneous nucleation of nanosized zeolite A.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 8, n. 11, p. 1335-1339, 2006.

200. BRAR, T.; FRANCE, P.; SMIRNIOTIS, P.G. **Heterogeneous versus homogeneous nucleation and growth of zeolite A**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 23, p. 5383-5390, 2001.

201. BRONIĆ, J.; SUBOTIĆ, B. **Role of homogeneous nucleation in the formation of primary zeolite particles**. *Microporous Materials*, v. 4, n. 2-3, p. 239-242, 1995.

202. SERRANO, D.P.; VAN GRIEKEN, R. **Heterogenous events in the crystallization of zeolites.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 10, p. 2391-2407, 2001.

203. SCHOEMAN, B.J.; REGEV, O. **A study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1**. *Zeolites*, v. 17, n. 5-6, p. 447-456, 1996.

204. ITANI, L.; LIU, Y.; ZHANG, W. *et al*. **Investigation of the physicochemical changes preceding zeolite nucleation in a sodium-rich aluminosilicate gel.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 29, p. 10127-10139, 2009.

205. ESCOBAR, M.F.A.; BATISTA, M.S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; **Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas tipo mordenita: atividade e seletividade na obtenção de xilenos**. *Química Nova*, v.23, p.303, 2011.

206. DIMITROVA, R.; GUNDUZ, G.; DIMITROV, L. *et al*. **Acidic sites in beta zeolites in dependence of the preparation methods.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 214, n. 2, p. 265-268, 2004.

207. GRECCO, S.T.F.; GOMES, L.P.; REYES, P. *et al*. **Effect of platinum on the activity of zeolite-based catalysts.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, p. 1937-1944, 2005.

208. RAMOS, M. S.; GRECCO,S.T.F.; GOMES, L.P. *et al*. **Evaluation of MY zeolites (M= Pt, Pd, Ni) in the transalkylation of trimethylbenzene with benzene.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 156, p. 809-814, 2005.

209. PEREIRA, A. L.C.; GONZÁLEZ- CARBALLO, J. M.; PÉREZ-ALONSO, F.J. *et al*. **Effect of the mesostructuration of the beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis.** *Topics in Catalysis*, v. 54, n. 1-4, p. 179-189, 2011.

210. VERMEIREN, W.; GILSON, J. P. **Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry.** Topics in Catalysis, v. 52, p.1131–1161, 2009.

211. RUTHVEN, D.M.; Post, M.F.M. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, p.225, 2001.

212. MAJANO, G.; MINTOVA, S.; OVSITSER, O.; MIHAILOVA, B.; BEIN, T. **Zeolite Beta nanosized assemblies**. *Microporous and mesoporous materials*, v. 80, n. 1, p. 227-235, 2005.

213. RANGEL, M.C.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A.S. *et al*. **Nature of the coke formed on mordenite during benzene transalkylation**. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 305-308, 2003.

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

215. KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; BECK, J.S. *et al*. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**. *Nature*, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

216. TANEV, P.T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T.J. **Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds.** *Nature*, v.368, n. 6469, p.321-323, 1994.

217. ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q. *ET AL*. **Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures**. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.24, p.6024-6036, 1998.

218. HITZ, S.; PRINS, R. **Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 168, n. 2, p. 194-206, 1997.

219. STROHMAIER, K.G.; VAUGHAN, D.E.W. *Structure of the first silicate molecular sieve with 18-ring pore openings, ECR-34. Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 51, p. 16035-16039, 2003.

220. CORMA, A.; DIAZ-CABANAS, M.J.; JORDA, J.L. *et al.* **High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18-and 10-member rings**. *Nature*, v. 443, n. 7113, p. 842, 2006.

221. FREYHARDT, C.C.; TSAPATSIS, M.; LOBO, R.F. *et al*. **A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening.** *Nature*, v. 381, n. 6580, p. 295-298, 1996.

222. CORMA, A.; DIAZ-CABANAS, M.J.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. *et al*. **A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst**. *Nature*, v. 418, n. 6897, p. 514-517, 2002.

223. POOJARY, D.M.; PEREZ, J.O.; CLEARFIELD, A. **Crystal structures of dehydrated VPI-5 and H1 aluminum phosphates from x-ray powder data**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 19, p. 7709-7714, 1992.

224. PEREZ-RAMIREZ, J.; CHRISTENSEN, C.H.; EGEBLAD, K. *et al*. **Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design.** *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 11, p. 2530-2542, 2008.

225. CORMA, A.; FORNES, V.; PERGHER, S.B. *et al.* **Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts.** *Nature*, v. 396, n. 6709, p. 353-356, 1998.

226. CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y. *et al*. **Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. Nature**, v. 461, n. 7261, p. 246-249, 2009.

227. EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M. *et al*. **Templating mesoporous zeolites**. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 3, p. 946-960, 2007.

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

229. ZHICHENG, L.I.U.; YANGDONG, W.A.N.G.; ZAIKU, X.I.E. **Thoughts on the future development of zeolitic catalysts from an industrial point of view**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, n. 1, p. 22-38, 2012.

230. VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A.; THOMAS, K. *et al*. **Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution**. *CrystEngComm*, v. 13, n. 10, p. 3408-3416, 2011.

231. MATIAS, P.; SÁ COUTO, C.; GRAÇA, I. *et al*. **Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties**. *Applied Catalysis A: General*, v.399, n.1, p.100-109, 2011.

232. SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W. *et al.* **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).** *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

233. SCHMIDT, W. **Solid catalysts on the nanoscale: design of complex morphologies and pore structures**. *ChemCatChem*, v.1, n.1, p. 53-67, 2009.

234. JACOBSEN, C.J.H.; HOUZVICKA, J.; CARLSSON, A. *et al*. **Mesoporous zeolites**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.135, p.471–478, 2001.

235. ČEJKA, J.; MINTOVA, S. **Perspectives of micro/mesoporous composites in catalysis.** *Catalysis Reviews*, v. 49, n. 4, p. 457-509, 2007.

236. CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. **Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores**. *ChemCatChem*, v.3, p.67-81, 2011.

237. OGURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. **07-P-24-Synthesis of mesoporous materials using filtrate of alkali treatment of MFI zeolite**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 135, p. 255, 2001.

238. 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, p. 1-17, 2003.

239. GROEN, J.C.; JANSEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n.35, p.13062-13065, 2004b.

240. GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, 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.

241. GROEN, J.C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; PEFFER, L.A.A. **Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite upon alkaline post-treatment?** *Chemistry Letters*, v. 31, n. 1, p. 94-95, 2002.

242. DESSAU, R.M.; VALYOCSIK, E.W.; GOEKE, N.H. **Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal.** *Zeolites*, v.12, p.776-779., 1992.

243. OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO, J.; NARA, Y.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. **Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid –catalytic properties of ZSM-5 zeolites.** *Applied Catalysis A: General*, v.219, p.33-43, 2001.

244. PÉREZ-RAMÍREZ, J.; KAPTEIJN, F.; GROEN, J.C. *et al*. **Steam-activated FeMFI zeolites. Evolution of iron species and activity in direct N_2O decomposition**. *Journal of Catalysis*, v. 214, n. 1, p. 33-45, 2003.

245. OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO, J.*et al*. **Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution**. *Chemistry Letters*, v. 29, n. 8, p. 882-883, 2000.

246. VERBOEKEND, D.; VILÉ, G.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies**. *Advanced Functional Materials*, v.22, n.5, p. 916-928, 2012.

247. GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J.A.;PÉREZ-RAMIREZ, J. **Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.24, p.53-58, 2004a.

248. TAO, Y.; KANOH, H.; ABRAMS, L. *et al*. **Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications.** *Chemical Reviews*, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.

249. CIZMEK, A.; SUBOTIC, B.; AIELLO, R. *et al*. **Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content**. *Microporous Materials*, v. 4, n. 2-3, p. 159-168, 1995.

250. SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J. *et al*. **Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts**. *Catalysis Letters*, v.91, n.3, p. 155-167, 2003.

251. ECKEHART, R.; KLEINSCHMIT, P.; KISS, A.; HEINDL, F. **Y zeolites preparation process.** EP Patent 0413138, 1991.

252. GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Alkaline posttreatment of MFI zeolites**. **From accelerated screening to scale-up**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.46, n.12, p.4193-4201, 2007.

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

254. GROEN, J.C.; ZHU, W.; BROUWER, S.; HUYNINK, S.J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication.** *Journal of the American Chemical Society*, v.129, n.2, p.355-360, 2007.

255. EBERLY, P.E.; ROBSON, H.E.; LAURENT, S.M.; **High silica crystalline zeolites and process for their preparation.** U.S. Patent 3506400, 1968.

256. DAI, P.S.E.; SHERWOOD, D.E.; MARTIN, B.R. **Zeolite treating process**. U.S. Patent 5069890, 1991.

257. HONG, Y.; FRIPIAT, J.J. **Microporous characteristics of H-Y, H-ZSM-5 and H-mordenite dealuminated by calcination.** *Microporous Materials*, v. 4, n. 5, p. 323-334, 1995.

258. MÜLLER, M; HARVEY, G.; PRINS, R. **Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with $SiCl_4$ by ^{1}H, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.34, p. 135-147, 2000.

259. GIUDICI, R.; KOUWENHOVEN, H.W.; PRINS, R. **Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite.** *Applied Catalysis A: General*, v.203, p.101-110, 2000.

260. BARRER, R.M.; MAKKI, M.B. **Molecular sieve sorbents from clinoptilolite**. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 42, n.6, p.1481-1487, 1964.

261. VAN DONK, S.; JANSSEN, A.H.; BITTER, J.H.; de JONG, K.P. **Generation, Characterization and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts**. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v.45, p.297-319, 2003.

262. SILAGHI, M.C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. **Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.191, p.82-96, 2014.

263. VAN DONK, S.; BITTER, J. H.; VERBERCKMOES, A. *et al*. **Physicochemical characterization of porous materials: spatially resolved accessibility of zeolite crystals.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 9, p. 1360-1363, 2005.

264. MARQUES, J.P.; GENER, I.; AYRAULT, P. *et al.* **Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites**. *Chemical Communications*, n. 20, p. 2290-2291, 2004.

265. ALMUTAIRI, S.M.T.; MEZARI, B.; FILONENKO, G.A. *et al*. **Influence of extraframework aluminum on the Brønsted acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite**. *ChemCatChem*, v. 5, n. 2, p. 452-466, 2013.

266. MORENO, S.; PONCELET, G. **Dealumination of small- and large-port mordenites: a comparative study**. *Microporous Materials*, v.12, p. 197-222, 1997.

267. SENDEROV, E.; HALASZ, I.; OLSON, D.H. **On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 186, p. 94-100, 2014.

268. XIE, B.; SONG, J.; REN, L. *et al*. **Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite.** *Chemistry of Materials*, v.20, n.14, p.4533-4535, 2008.

269. MARCILLY, C. **Les zéolithes: structures, synthèse et modifications**. *Petrole et Techniques*, v. 328, p. 12-18, 1986.

270. LUTZ, W.; KURZHALS, R.; KRYUKOVA, G.; ENKE, D.; WEBER, M. *et al*. **Formation of mesopores in USY zeolites: a case revisited**. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, v. 636, n. 8, p. 1497-1505, 2010.

271. TEYSSIER, L.; THOMAS, M.; BOUCHY, C. *et al*. **Liquid chromatography method for quantification of surface connected mesoporosity in ultrastable Y zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, n. 1, p. 6-11, 2007.

272. O'DONOVAN, A.W.; O'CONNOR, C.T.; KOCH, K.R. **Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties**. *Microporous Materials*, v.5, p.185-202, 1995.

273. KERR, G.T.; CHESTER, A.W. **Ultra high silicon-content zeolites and preparation thereof.** U.S. Patent 4093560, 6 jun. 1978.

274. LAGO, R.M.; HAAG, W.O.; MIKOVSKY, R.J. *et al*. **The nature of the catalytic sites in HZSM-5-activity enhancement**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 28, p. 677-684, 1986.

275. PELLET, R.J.; CASEY, D.G.; HUANG, H.M. *et al*. **Isomerization of n-butene to isobutene by ferrierite and modified ferrierite catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 157, n. 2, p. 423-435, 1995.

276. CARROTT, M.M.L.R.; RUSSO, P.A.; CARVALHAL, C. *et al*. **Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 81, n. 1, p. 259-267, 2005.

277. PINE, L.A.; MAHER, P.J.; WACHTER, W.A. **Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model.** *Journal of Catalysis*, v.85, n.2, p.466-476, 1984.

278. HABIB JR., E.T. **The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation**. Paris: Technip, 1990.

279. GONÇALVES, V.L.C.; RODRIGUES, R.C.; LORENÇATO, R.; MOTA, C.J.A. **Assessing the acid strength of solid acid catalysts with the use of linear free energy relationship: H/D exchange with substituted benzene derivatives**. *Journal of Catalysis*, v. 248, n. 2, p. 158-164, 2007.

280. ROSENBACH, N.; MOTA, C.J.A. **A DFT-ONIOM study on the effect of extra-framework aluminum on USY zeolite acidity**. *Applied Catalysis A: General*, v. 336, n.1, p.54-60, 2008.

281. MAIJANEN, A.; DEROUANE, E.G.; NAGY, J.B. **FT-IR and solid-state NMR investigation of surface hydroxyl groups on dealuminated ZSM-5.** *Applied Surface Science*, v. 75, n.1, pp.204-212.

282. KIM, J.; CHOI, M.; RYOO, R. **Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process.** *Journal of Catalysis*, v.269, n.1, p.219-228, 2010.228.

283. BEAUMONT, R.; BARTHOMEUF, D. **X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites: I. Acidic and structural properties.** *Journal of Catalysis*, v.26, n.2, p.218-225.

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

285. TRIANTAFILLIDIS, C.S.; VLESSIDIS, A.G.; NALBANDIAN, L. *et al*.**Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.47,n.2, p.369-388, 2001.

286. CORMA, A.; FORNES, V.; REY, F. **Extraction of extra-framework aluminium in ultrastable Y zeolites by $(NH_4)_2SiF_6$ treatments: I. physicochemical characterization.** *Applied Catalysis*, v. 59, n. 1, p. 267-274, 1990.

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

288. AHN, J.H.; KOLVENBACH, R.; AL-KHATTAF, S.S. *et al*. **Enhancing shape selectivity without loss of activity–novel mesostructured ZSM5 catalysts for methylation of toluene to p-xylene.** *Chemical Communications*, v.49, n.90, p.10584-10586, 2013.

289. YOU, S.J.; PARK, E.D. **Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.186, p.121-129, 2014.

290. MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. **Synthesis of siliceous materials with micro-and mesoporosity.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.104, n.1, pp.26-38, 2007.

291. VERHOEF, M.J.; KOOYMAN, P.J.; VAN DER WAAL, J.C. *et al.* **Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: formation of nanosized MFI type crystallites.** *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 2, p. 683-687, 2001.

292. TRONG-ON, D.; LUTIC, D.; KALIAGUINE, S. **An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.44, p.435-444, 2001.

293. HUANG, L.; GUO, W.; DENG, P. *et al*. **Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.104, n.13, p.2817-2823, 2000.

294. KLOESTRA, K.R.; VAN BEKKUM, H.; JANSEN, J.C. **Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore–wall recrystallization**. *Chemical Communications*, n.23, p. 2281-2282, 1997.

295. 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.

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

297. NA, K.; JO, C.; KIM, J.; CHO, K.; JUNG, J.; SEO, Y.; MESSINGER, R.J.; CHMELKA, B.F.; RYOO, R. **Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures.** *Science*, v.333, p.328-332, 2011.

298. CHANG, C.D.; SILVESTRI, A.J. **The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts**. *Journal of Catalysis*, v.47, n.2, p.249-259, 1977.

299. KVISLE, S.; FUGLERUD, T.; KOLBOE, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.P.; VORA, B.V. In: H. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp (Eds.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** Weinheim: Wiley–VCH, v.6, p.2950-2965, 2008.

300. KEIL, F.J. **Methanol-to-hydrocarbons: process technology**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, n. 1, p. 49-66, 1999.

301. STÖCKER, M. **Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, n. 1, p. 3-48, 1999.

302. HICKMAN, D.A.; SCHMIDT, L.D. **Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane.** *Science*, v.259, p.343-343, 1993.

303. ASADULLAH, M.; ITO, S.; KUNIMORI, K.; YAMADA, M. *et al*. **Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor**. *Journal of Catalysis*, v.208, n.2, p.255-259, 2002.

304. SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J.R.H. **Review of literature on catalysts for biomass gasification.** *Fuel Processing Technology*, v. 73, n. 3, p. 155-173, 2001.

305. LAURENDEAU, N.M. **Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v.4, n.4, p.221-270, 1978.

306. WEN, W.Y. **Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char, or graphite.** Catalysis Reviews Science and Engineering, v. 22, n. 1, p. 1-28, 1980.

307. YURCHAK, S. **Development of Mobil's fixed-bed methanol-to-gasoline (MTG) process**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 36, p. 251-272, 1988.

308. CHANG, C.D. **The New Zealand Gas-to-Gasoline plant: An engineering tour de force**. *Catalysis Today*, v. 13, n. 1, p. 103-111, 1992.

309. ZAIDI, H.A.; PANT, K.K. **Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons**. Catalysis Today, v. 96, n. 3, p. 155-160, 2004.

310. OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BJØRGEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T.V.; JOENSEN, F.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K.P. **Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity**. *Angewandte Chemie International Edition*, v.51, n.24, p.5810-5831, 2012

311. Disponível em: <http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/pdfs/19_Methan-Propylen-E_rev060707.pdf >. Acesso em 24 mai. 2016.

312. STÖCKER, M. In: **Zeolites and Catalysis**. Eds.: J. Čejka, A. Corma, S. Zones. Weinheim :Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 687–711, 2010.

313. HAW, J.F.; SONG, W.; MARCUS, D.M.; NICHOLAS, J.B. **The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis.** *Accounts of Chemical Research*, v.36, n.5, p.317-326, 2003.

314. ILIAS, S.; BHAN, A. **Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons**. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 1, p. 18-31, 2012.

315. FROMENT, G.F.; DEHERTOG, W.J.H.; MARCHI. A.J. **A review of the literature**. *Catalysis*, v.9, n.1,1992.

316. CHANG, C.D. In: **Methane Conversion**. Eds. D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F. Howe, S. Yurchak. Amsterdam: Elsevier, p.127, 1988.

317. OLAH, G.A.; DOGGWEILER, H.; FELBERG, J.D. *et al*. **Onium Ylide chemistry. 1. Bifunctional acid-base-catalyzed conversion of heterosubstituted methanes into ethylene and derived hydrocarbons. The onium ylide mechanism of the C_1/C_2 conversion.** *Journal of the American Chemical Society*, v.106, n.7, p.2143-2149, 1984.

318. WANG, W.; BUCHHOLZ, A.; SEILER, M. **Evidence for an initiation of the methanol-to-olefin process by reactive surface methoxy groups on acidic zeolite catalysts.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 49, p. 15260-15267, 2003.

319. ONO, Y.; MORI, T. **Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite**. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v.77, n.9, p.2209-2221, 1981.

320. DESSAU, R.M.; LAPIERRE, R.B. **On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5.** *Journal of Catalysis*, v. 78, n. 1, p. 136-141, 1982.

321. DAHL, I.M.; KOLBOE, S. **On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol.** *Journal of Catalysis*, v.149, n. 2, p. 458-464, 1994.

322. HAW, J.F.; NICHOLAS, J.B.; SONG, W. *et al*. **Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 19, p. 4763-4775, 2000.

323. HAW, J.F. **Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 22, p. 5431-5441, 2002.

324. GOGUEN, P.W.; XU, T.; BARICH, D.H.; SKLOSS, T.W. *et al*. **Pulse-quench catalytic reactor studies reveal a carbon-pool mechanism in methanol-to-gasoline chemistry on zeolite HZSM-5.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 11, p. 2650-2651, 1998.

325. MARCUS, D.M.; MCLACHLAN, K.A.; WILDMAN, M.A. *et al*. **Experimental Evidence from H/D Exchange Studies for the Failure of Direct C-C Coupling Mechanisms in the Methanol-to-Olefin Process Catalyzed by HSAPO-34.** *Angewandte Chemie*, v. 118, n. 19, p. 3205-3208, 2006.

326. ARSTAD, B.; KOLBOE, S. **Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream.** *Catalysis Letters*, v. 71, n. 3, p. 209-212, 2001.

327. SASSI, A.; WILDMAN, M.A.; HAW, J.F. **Reactions of butylbenzene isomers on zeolite HBeta: Methanol-to-olefins hydrocarbon pool chemistry and secondary reactions of olefins**. *The Journal of Physical Chemistry* B, v.106, n.34, p. 8768-8773, 2002.

328. SVELLE, S.; RØNNING, P.O.; KOLBOE, S. **Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions: 1. Coreaction of [^{12}C] ethene and [^{13}C] methanol.** *Journal of Catalysis*, v. 224, n. 1, p. 115-123, 2004.

329. BJØRGEN, M.; SVELLE, S.; JOENSEN, F. *et al*. **Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species.** *Journal of Catalysis*, v. 249, n. 2, p. 195-207, 2007.

330. SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.P.; KOLBOE, S.; BJØRGEN, M. **Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes.** *Journal of the American Chemical Society*, v.128, n. 46, p.14770-14771. 2006.

331. BJØRGEN, M.; JOENSEN, F.; LILLERUD, K.P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. **The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta.** *Catalysis Today*, v.142, n.1, p.90-97, 2009.

332. REITMEIER, S.J.; GOBIN, O.C.; JENTYS, A.; LERCHER, J.A. **Enhancement of Sorption Processes in the Zeolite H-ZSM5 by Postsynthetic Surface Modification.** *Angewandte Chemie International Edition*, v.48, n.3, p.533-538, 2009.

333. GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; JOHNSON, M.; VALLA, J.; LI, K.; YING, J.Y. **Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance.** *Catalysis Science & Technology*, v. 2, p. 987-994, 2012.

334. ROBSON, H. **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. 2. ed. Gulf Professional Publishing, 2001.

335. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

336. LIPPENS, B.C.; DE BOER, J.H. **Studies on pore systems in catalysts: V. The t method**. *Journal of Catalysis*, v.4, n.3, p.319, 1965.

337. BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** *Journal of the American Chemical society*, v.73, n.1, p.373-380, 1951.

338. ROBERTS, B.F. **A procedure for estimating pore volume and area distributions from sorption isotherms**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.23, n.2, p.266-273, 1967.

339. LOUIS, B.; WALSPURGER, S.; SOMMER, J. **Quantitative determination of Brønsted acid sites on zeolites: A new approach towards the chemical composition of zeolites**. *Catalysis Letters*, v.93, n.1, p.81-84, 2004.

340. LOUIS, B.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; VALTCHEV, V. **Crystal Size-Acid Sites Relationship Study of Nano- and Micrometer-Sized Zeolite Crystals.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v.115, n.38, p.18603-18610, 2011

341. WALSPURGER, S.; LOUIS, B. **Insights into the structure of active sites in metal-doped solid acid catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v.336, n.1, p.109-115, 2008.

342. TESSONNIER, J. P.; LOUIS, B.; WALSPURGER, S.; SOMMER, J.; LEDOUX, M. J.; PHAM-HUU, C. **Quantitative measurement of the Brønsted acid sites in solid acids: toward a single-site design of Mo-modified ZSM-5 zeolite**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.21, p.10390-10395, 2006

343. MIALE, J.N.; CHEN, N.Y.; WEISZ, P.B. **Catalysis by crystalline aluminosilicates: Attainable catalytic crackingrate constants, and superactivity.** *Journal of Catalysis*, v. 6, n. 2, p. 278-287, 1966.

344. GUISNET, M.R. **Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts.** *Accounts of Chemical Research*, v. 23, p.392-398, 1990.

345. HAAG, W.O.; LAGO, R.M.; WEISZ, P.B. **The active site of acidic aluminosilicate catalyst.** *Nature*, v. 309, n. 5969, p. 589-591, 1984.

346. MAGNOUX, P.; CARTRAUD, P.; MIGNARD, S. *et al*. **Coking, aging, and regeneration of zeolites: III. Comparison of the deactivation modes of H-mordenite, HZSM-5, and HY during n-Heptane cracking**. *Journal of Catalysis*, v. 106, n. 1, p. 242-250, 1987.

347. CORMA, A.; GONZÀLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLES, A.V. **Catalytic cracking of alkanes on MCM-22 zeolite. Comparison with ZSM-5 and beta zeolite and its possibility as an FCC cracking additive.** *Applied Catalysis A: General*, v.129, n.2, p.203-215, 1995.

348. CORMA, A.; MELO, F.V.; SAUVANAUD, L.; ORTEGA, F. **Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production.** *Catalysis Today*, v. 107, p. 699-706, 2005.

349. MOCHIZUKI, H.; YOKOI, T.; IMAI, H.; NAMBA, S.; KONDO, J.N.; TATSUMI, T. **Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking.** *Applied Catalysis A: General*, v.449, p.188-197, 2012.

350. CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL, P.J. **Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene**. *Applied Catalysis A: General*, v. 421, p.121-134, 2012.

351. URATA, K.; FURUKAWA, S.; KOMATSU, T. **Location of coke on H-ZSM-5 zeolite formed in the cracking of n-hexane.** *Applied Catalysis A: General*, v.475, p.335-340, 2014.

352. INAGAKI, S.; SHINADA, S.; KANEKO, Y. *et al.* **Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins**. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 1, p. 74-78, 2012.

353. ROWNAGHI, A.A.; REZAEI, F.; HEDLUND, J. **Selective formation of light olefin by n-hexane cracking over HZSM-5: influence of crystal size and acid sites of nano-and micrometer-sized crystals**. *Chemical Engineering Journal*, v.191, p.528-533, 2012.

354. CORMA, A.; AGUDO, A.L. **Isomerization, dehydrogenation and cracking of methylcyclohexane over HNaY zeolites.** *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v.16, n.2, p.253-257, 1981.

355. CORMA, A.; MOCHOLI, F.; ORCHILLES, V.; KOERMER, G.S.;MADON, R.J. **Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts**. *Applied Catalysis*, v.67, n.1, p.307-324, 1990.

356. ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B.W. **Catalytic reactions of cyclooctane and ethylcyclohexane on HY zeolite.** *Journal of Catalysis*, v.107, n.2, p.571-578, 1987.

357. ABBOT, J. **Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY.** *Journal of Catalysis*, v. 123, n. 2, p. 383-395, 1990.

358. CERQUEIRA, H.S.; MIHINDOU-KOUMBA, P.C.; MAGNOUX, P.; GUISNET, M. **Methylcyclohexane transformation over HFAU, HBEA, and HMFI zeolites: I. Reaction scheme and mechanisms.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, p. 1032-1041, 2001.

359. SLAGTERN, Å.; DAHL, I.M.; JENS, K.J.; MYRSTAD, T. **Cracking of cyclohexane by high Si HZSM-5**. *Applied Catalysis A: General*, v.375, n.2, p.213-221, 2010.

360. KONNO, H.; TAGO, T.; NAKASAKA, R. *et al*. **Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 175, p. 25-33, 2013.

361. KONNO, H.; OHNAKA, R.; NISHIMURA, J.-I. *et al*. **Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes.** *Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 12, p. 4265-4273, 2014.

362. ZHENG, A.; ZHAO, Z.; CHANG, S. *et al*. **Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 383, p. 23-30, 2014.

363. TREACY, M.M.; HIGGINS, J.B. **Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

364. GOMES, E.S.; LUTZWEILER, G.; LOSCH, P.; SILVA, A.V.; BERNARDON, C.; PARKHOMENKO, K.; PEREIRA, M.M.; LOUIS, B. **Strategy to design zeolite catalysts in the presence of biomass.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, v. in press. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.002

365. LOUIS, B.; GOMES, E.S.; LOSCH, P.; LUTZWEILER, G.; COELHO, T.; FARO, A.; PINTO, J.F.; CARDOSO, C.S.; SILVA, A.V.; PEREIRA, M.M. **Biomass-assisted Zeolite Syntheses as a Tool for Designing New Acid Catalysts.** *ChemCatChem*, v.9, n.12, p.2065-2079, 2017.

366. ZHENG, S.; HEYDENRYCH, H.R.; JENTYS, A.; LERCHER, J.A. **Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 37, p. 9552-9558, 2002.

367. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V. *et al*. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

368. SONG, L.; REES, L.V. **Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35-36, p.301-314, 2000.

369. SONG, L., SUN, Z., DUAN, L., GUI, J. AND MCDOUGALL, G.S. **Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.104, n.1, p.115-128, 2007

370. PEREIRA, M.M.; SILVA, A.V.; LOUIS, B. **Processo de produção de zeólita com razão silício/alumínio de rede controlada na presença de compostos derivados de biomassa e zeólitas produzidas pelo mesmo.** BR Patent 102016 0018560, jan. 2016.

371. LOUIS, B.; GOMES, E.S.; COELHO, T.; LUTZWEILER, G. *et al*. **Influence of Biomass Residues on the Metastability of Zeolite Structures**. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, v. 8, n. 11, p. 917-923, 2016.