



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



**Análise dos processos de formação  
de mesoporos em zeólitas do tipo ZSM-5 comercial**

*Autor: Henrique Silva Espindola*  
*Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris*  
*Coorientadores: MSc. Deizi Vanessa Peron*  
*MSc. James Henrique dos Santos de Melo*

Porto Alegre, julho de 2017.

## Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ZEÓLITAS	3
2.1.1 Contexto histórico	3
2.1.2 Estrutura	4
2.2 ZEÓLITA ZSM-5	5
2.3 MATERIAIS MESOPOROSOS	7
2.3.1 Dessilicação	7
2.3.2 Desaluminação	9
2.4 CARACTERIZAÇÃO	10
2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)	10
2.4.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 REAGENTES	13
3.2 TRATAMENTOS REALIZADOS	13
3.2.1 Dessilicação	14
3.2.2 Desaluminação	15
3.2.3 Amostras	15
3.3 CARACTERIZAÇÃO	16
3.3.1 Difração de Raios-X	16
3.3.2 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub>	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 ANÁLISE GERAL	17
4.1.1 Difração de Raios-X	17
4.1.2 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub>	21
4.2 ANÁLISES COMPARATIVAS	24
4.2.1 DeSi e DeAl	24
4.2.2 DeSi e DeSi_DeAl	26
4.2.3 DeAl e DeAl_DeSi	27
4.2.4 DeSi_DeAl e DeAl_DeSi	29
5 CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	33

## Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a minha mãe Nara Regina da Silva Espindola, que esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Toda sua dedicação e carinho me fizeram ser quem eu sou hoje. Apenas nós dois sabemos por tudo que passamos para chegar até aqui, por isso dedico a ela cada vitória em minha vida, pois sei que nada seria possível sem seu suporte e suas orações.

Ao meu pai José Fernando Espindola, por todo apoio nos momentos em que precisei de amparo e também pelo incentivo que deu a minha educação, desde o ensino básico até este momento. Sei que ele está muito orgulhoso de mim.

Ao meu irmão, pelo companheirismo e divertidas conversas sobre jogos e política.

A minha orientadora Liliana Amaral Féris, pela qual eu já nutria grande apreço quando fui seu aluno. Os seus ensinamentos e a sua atenção dedicada a mim fazem, hoje, minha admiração ser ainda maior.

Aos meus coorientadores James Henrique dos Santos de Melo e Deizi Vanessa Peron, que acreditaram no meu trabalho e souberam extrair o meu melhor. Faltam-me palavras para agradecer por todo conhecimento transmitido e pela disponibilidade nesses dias tão corridos. Certamente uma carreira brilhante aguarda a estes jovens futuros doutores.

Agradeço também aos professores que formaram minha base acadêmica e aos colegas de curso que dividiram esta jornada comigo, compartilhando cada momento que a faculdade oferece, desde as tardes de estudos até a festa que viria depois da prova. Aproveito também para lembrar dos colegas do LASOP que, neste pouco tempo em que dividimos bancada e conversas, tornaram o ambiente de trabalho um lugar agradável.

Aos amigos e familiares por todas as risadas e compreensão neste tempo onde alguns prazeres ficaram de lado. Aproveito pra dizer que as noites de poker e pizza irão voltar. Agradeço especialmente ao meu primo Richard que de forma muito prestativa verificava o andamento das minhas análises no Campus do Vale.

Ao Lucas pelas análises de DRX e ao Gabriel pelas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio.

A UFRGS e, em especial, ao Departamento de Engenharia Química por propiciar esta experiência incrível.

A todos que fizeram parte de mais esta etapa, muito obrigado!

## Resumo

A crescente utilização de zeólitas como catalisadores pode ser atribuída pela possibilidade de adaptação das suas propriedades intrínsecas, como, por exemplo, elevada área específica, presença de sítios ácidos, arquitetura dos microporos, entre outras. No entanto, em diversas situações, onde é desejável a transformação de moléculas volumosas, suas aplicações são limitadas, devido à restrita faixa de poros. Assim, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de obter novos materiais zeolíticos com poros na faixa mesoporosa, contornando os problemas difusivos ocasionados pela quantidade majoritária de microporos. Neste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo sobre a aplicação de duas vias de tratamentos químicos a zeólitas, onde foram utilizadas metodologias de dessilicação e desaluminação em uma zeólita do tipo ZSM-5 comercial para a obtenção de mesoporos. A fim de se obter uma maior quantidade de informações sobre os resultados das modificações causadas pelos diferentes tratamentos, os procedimentos foram efetuados de forma separada e combinada. A dessilicação foi realizada por meio da lixiviação com hidróxido de sódio. Já, a desaluminação através da lixiviação com ácido oxálico. Os resultados mostraram que a dessilicação foi a grande responsável pela formação de mesoporos, enquanto que a desaluminação aumentou a cristalinidade e dispersou o tamanho de poros. Por fim, os tratamentos combinados de dessilicação seguidos por desaluminação, mostraram-se superiores em relação a preservação das propriedades originais da zeólita ZSM-5, elevando seu volume de microporos em aproximadamente 7,7% e mesoporos em 28,5%.

**Palavras-chave:** ZSM-5, mesoporos, dessilicação, desaluminação

**Abstract**

The increasing use of zeolites as catalysts can be attributed to the possibility of adaptation of their intrinsic properties, such as high specific area, presence of acid sites, architecture of micropores, among others. However, in several situations, where the transformation of bulky molecules is desirable, their applications are limited due to the restricted range of pores. Thus, several studies have been developed with the objective of obtaining new zeolitic materials with pores in the mesoporous range, bypassing the diffusive problems caused by the majority amount of micropores. In this context, the present work presents a study on the application of two routes of chemical treatments to zeolites, where desilication and dealumination methodologies were used in a zeolite of the commercial ZSM-5 type to obtain mesopores. In order to obtain a greater amount of information about the results of the modifications caused by the different treatments, the procedures were performed separately and in combination. The desilication was carried out by leaching with sodium hydroxide. Already, the dealumination through the leaching with oxalic acid. The results showed that the desilication was the major responsible for the formation of mesopores, whereas the dealumination increased crystallinity and dispersed the pore size. Finally, dealumination combined treatments were superior in relation to the preservation of the original properties of the ZSM-5 zeolite, increasing its volume of micropores by approximately 7.7% and mesopores by 28.5%.

Key words: ZSM-5, mesopores, desilication, dealumination

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> — Diferentes Unidades Secundárias de Construção encontradas em zeólitas .....	4
<b>Figura 2</b> — Subunidades de Construção obtidas a partir dos tetraedros formando, posteriormente, algumas zeólitas. ....	5
<b>Figura 3</b> — Formação da lâmina da zeólita ZSM-5.....	6
<b>Figura 4</b> — Influência da relação Si/Al no tratamento de dessilicação da zeólita ZSM-5 com NaOH.....	8
<b>Figura 5</b> — Procedimento de desaluminação empregando soluções ácidas.....	9
<b>Figura 6</b> — Representação do tratamento de desaluminação na rede cristalina da zeólita...	10
<b>Figura 7</b> — Padrão de DRX da zeólita ZSM-5.....	11
<b>Figura 8</b> — Tipos de isotermas de adsorção .....	12
<b>Figura 9</b> — Fluxograma das etapas experimentais do trabalho .....	14
<b>Figura 10</b> — Difrátogramas de alto ângulo da zeólita comercial e das amostras tratadas .....	18
<b>Figura 11</b> — Difrátogramas em baixo ângulo com mesoporos detectáveis .....	20
<b>Figura 12</b> — Difrátogramas em baixo ângulo com mesoporos não detectáveis .....	20
<b>Figura 13</b> — Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da zeólita comercial e das amostras tratadas.....	21
<b>Figura 14</b> — Distribuições dos tamanhos de poros .....	22
<b>Figura 15</b> — Difrátogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi e DeAl.....	24
<b>Figura 16</b> — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi e DeAl.....	25
<b>Figura 17</b> — Difrátogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi e DeSi_DeAl ...	26
<b>Figura 18</b> — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi e DeSi_DeAl.....	27
<b>Figura 19</b> — Difrátogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeAl e DeAl_DeSi ...	27
<b>Figura 20</b> — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeAl e DeAl_DeSi .....	28
<b>Figura 21</b> — Difrátogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi_DeAl e DeAl_DeSi .....	29
<b>Figura 22</b> — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi_DeAl e DeAl_DeSi .....	30

**Lista de Tabelas**

<b>Tabela 1</b> — Classificação dos poros em relação ao seu tamanho .....	7
<b>Tabela 2</b> — Reagentes utilizados nos tratamentos da zeólita .....	13
<b>Tabela 3</b> — Nomenclatura das amostras e seus respectivos tratamentos.....	15
<b>Tabela 4</b> — Cristalinidade relativa das amostras .....	19
<b>Tabela 5</b> — Área específica, volume e tamanho médio dos poros das zeólitas .....	23

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM.....	Sociedade Americana de Testes de Materiais
BET .....	Brunauer-Emmett-Teller
BJH .....	Barrett-Joyner-Halenda
CNANO.....	Centro de Nanociência e Nanotecnologia
DeAl .....	Zeólita ZSM-5 desaluminada
DeAl_DeSi .....	Zeólita ZSM-5 desaluminada e dessilicada em sequência
DeSi.....	Zeólita ZSM-5 dessilicada
DeSi_DeAl .....	Zeólita ZSM-5 dessilicada e desaluminada em sequência
DRX .....	Difração de raios X
IUPAC.....	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA.....	Associação Internacional de Zeólitas
MFI.....	Mobil Five
SBU.....	Unidades secundárias de construção
SSU .....	Subunidades de construção
UFRGS .....	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
ZSM .....	Zeolite Socony Mobil
ZSM-5 .....	Zeolite Socony Mobil-5



## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias vêm buscando meios de melhorar suas condições de produção, seja pela redução de custos operacionais ou pelo aprimoramento dos seus processos. Neste cenário, as zeólitas têm se destacado devido à grande variedade de aplicação. Tal fato ganhou ênfase, principalmente após o início da síntese de novos compostos zeolíticos com propriedades ajustáveis às suas aplicações. Estes materiais sintéticos encontram utilidade principalmente na indústria petroquímica, como é o caso da ZSM-5 utilizada, por exemplo, na síntese de combustíveis e refino de petróleo (SCHIPPER et al., 1988).

Zeólitas são aluminossilicatos nanoporosos com estruturas bem definidas. Podem ser encontradas na natureza ou obtidas sinteticamente. São sólidos cristalinos com grande área superficial e estabilidade quando desidratada. Possuem boa aplicação em processos de catálise, adsorção e troca iônica (DA LUZ, 1995). São sintetizadas utilizando fontes de alumínio e silício sob condições hidrotérmicas. Podem ser obtidas apenas com reagentes inorgânicos, mas a utilização de compostos orgânicos, denominados de direcionadores de estruturas, levou a um aumento considerável na qualidade das novas estruturas (GRECCO et al., 2013).

As zeólitas, porém, apresentam problemas difusivos decorrentes dos pequenos diâmetros de seus poros, o que pode levar a uma limitação da aplicação desse material. Para contornar este problema, diversos processos têm sido avaliados para a obtenção de zeólitas mesoporosas (com poros entre 2 e 50 nm), como os procedimentos utilizando ataques químicos, síntese com líquidos iônicos e os pós-tratamentos com vapor d'água. Dois processos se destacam pela sua simplicidade e capacidade de formação de mesoporos: a dessilicação, que remove os átomos de silício da estrutura, promovida por meio de uma lixiviação básica, e a desaluminação, que remove os átomos de alumínio da estrutura, realizada via lixiviação ácida.

Com o uso crescente das zeólitas sintéticas, este trabalho pode servir como base para o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades difusivas, conseqüentemente aumentando a velocidade do processo. O longo tempo de residência dos microporos também é responsável pela formação de subprodutos, o que além de ser indesejável pela indústria, ainda pode acarretar na desativação do catalisador (MAJANO et al., 2005). A redução deste problema pode aumentar o tempo de vida da zeólita, reduzindo os custos

para aquisição de novos materiais e o tempo morto da produção devido a troca do catalisador.

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi a aplicação de duas vias de tratamentos químicos em uma zeólita comercial do tipo ZSM-5 e a avaliação destes dois processos de forma individual e combinada na formação de mesoporos. As amostras produzidas foram analisadas por difração de raios-X de baixos e altos ângulos de variação para avaliar a cristalinidade relativa e presença de estrutura regular repetitiva; e curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para qualificar e quantificar as suas áreas específicas, áreas e volumes de microporos, áreas e volumes de mesoporos e distribuições de tamanho de poros. Os resultados obtidos foram comparados e discutidos a fim de se apontar as diferenças e concluir sobre o melhor método.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão contidos conceitos importantes sobre as zeólitas, fazendo um breve apanhado histórico, explicando sua estrutura e, por fim, enfocando na ZSM-5. Os materiais mesoporosos também são abordados aqui, juntamente com os processos de obtenção que serão utilizados neste trabalho e os devidos métodos de caracterização.

### 2.1 ZEÓLITAS

#### 2.1.1 Contexto histórico

As zeólitas são sólidos cristalinos nanoporosos, utilizadas há décadas em diversas aplicações. O primeiro relato científico deste tipo de material encontrado na natureza foi feito pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756, após descobrir a estilbita. Ele descreveu o mineral como uma “pedra fervente”, devido à sua capacidade de liberar vapor d’água quando submetido a aquecimento, o que originou o nome zeólita, proveniente das palavras gregas *zeo* e *lithos* que significam, respectivamente, ferver e pedra (ZIMMERMANN e HARANCZYK, 2016).

A primeira tentativa de síntese de zeólitas foi feita ainda no século XIX (SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, 1862), porém apenas a partir de 1920 que as características desses materiais começaram a ser estudadas. Foi nesta década que Weigel e Steinhoff observaram a existência da porosidade, que selecionava as substâncias devido aos diâmetros de suas moléculas (as menores ficavam inseridas nos poros do mineral enquanto as maiores eram excluídas). Devido a esta característica, o conceito de peneira molecular foi introduzido em 1932 por McBain para caracterizar materiais que apresentassem uma adsorção seletiva de compostos (MÜLLER, 2013).

Em meados dos anos de 1930, Barrer começou a desenvolver trabalhos sobre adsorção e síntese de zeólitas. Seus esforços possibilitaram a classificação destes materiais baseadas em seus tamanhos moleculares, em 1945. Três anos depois, descreveu a primeira síntese da zeólita mordenita (MIGNONI, 2012). No entanto, a síntese mais influente de um composto zeolítico foi realizada por Milton e Breck na Union Carbide na década de 1950. O método desenvolvido por eles é aceito até hoje como o padrão para síntese de zeólitas. Além disso, Breck reivindicou em 1964 a descoberta da zeólita Y. A utilização destes

materiais para fins industriais estimulou a síntese de diversas outras estruturas nos anos seguintes (ZIMMERMANN e HARANCZYK, 2016).

As principais aplicações para as primeiras espécies sintéticas foram em processos de adsorção, catálise e troca iônica. A síntese possibilitou também um melhor controle de polaridade, acidez e diversas outras propriedades a fim de ajustar o produto final para obter melhor eficiência a depender da finalidade desejada (MÜLLER, 2013).

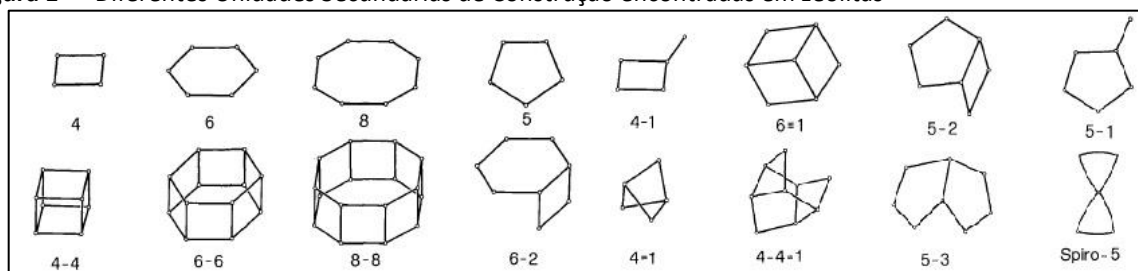
### 2.1.2 Estrutura

Zeólita é o termo utilizado para designar um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, normalmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. É formada por uma rede de tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ligados por átomos de oxigênios comuns (GRECCO et al., 2013; BRAGA e MORGON, 2007), contendo grandes áreas superficiais, com estrutura interna, cavidades e canais bem definidos (OZANSOY KASAP et al., 2017).

As cargas negativas contidas nos tetraedros da estrutura zeolítica são geradas pela presença dos átomos trivalentes de alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ). Estas cargas são compensadas por cátions, tanto orgânicos como inorgânicos, conferindo às zeólitas a propriedade de troca iônica (MIGNONI, 2012). Para ocorrer a troca iônica utiliza-se uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse (BORGES, 2011).

Quando as unidades de tetraedros se unem, formam-se as unidades secundárias de construção (SBU), que normalmente estão presentes nas estruturas de cada família de zeólitas. Todavia estas estruturas são teóricas, não sendo formadas no processo de cristalização (MIGNONI, 2012; MÜLLER, 2013). A Figura 1 mostra as variações de unidades secundárias de construção.

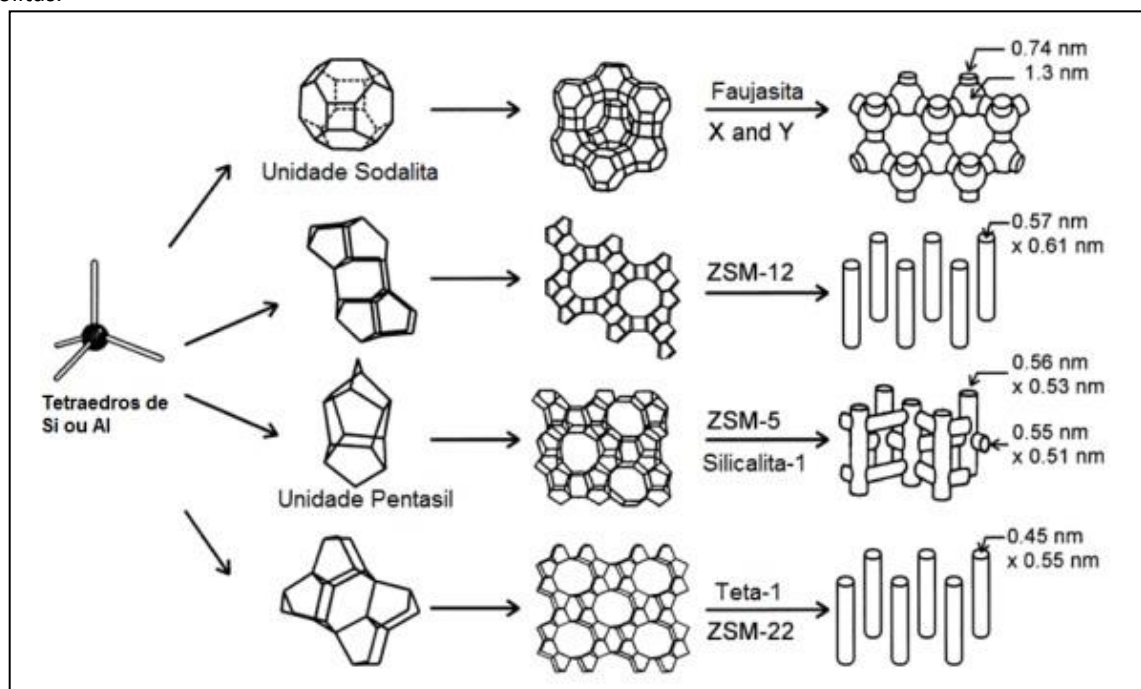
**Figura 1** — Diferentes Unidades Secundárias de Construção encontradas em zeólitas



Fonte: Giudici (1999)

O esqueleto da zeólita também pode ser explicado pelas subunidades de construção (SSU), formadas a partir das diferentes combinações das SBU. Essas subunidades fornecem possíveis precursores para o crescimento de cristais, servindo como base para o desenvolvimento de estruturas inéditas. As diferentes combinações de SBU e SSU geram os mais diversos tipos estruturais, responsáveis pela porosidade da zeólita (MÜLLER, 2013). A Figura 2 mostra as diversas combinações das subunidades de construção a partir dos tetraedros de sílica e alumina.

**Figura 2** — Subunidades de Construção obtidas a partir dos tetraedros formando, posteriormente, algumas zeólitas.



Fonte: Weitkamp (2000)

Apesar de existirem diversas zeólitas na natureza, as sintéticas são as mais utilizadas pela indústria, que segue investindo na produção e desenvolvimento destes materiais. Isso se deve ao fato de que as zeólitas naturais possuem impurezas indesejadas, composições variadas e amostras heterogêneas, enquanto as produzidas de maneira sintética podem ser otimizadas para melhor atender a interesses específicos de cada indústria (BRAGA e MORGON, 2007).

## 2.2 ZEÓLITA ZSM-5

De 1965 até 1975, com a inclusão dos *templates* (moléculas orgânicas direcionadoras de estruturas a serem formadas), uma nova gama de zeólitas da família ZSM (*Zeolite Socony*

*Mobil*) começaram a ser sintetizadas pelas indústrias Mobil e Union Carbide (BRAGA e MORGON, 2007). Esta fase de desenvolvimento de novos materiais levou à síntese da ZSM-5 em 1969, publicada pela primeira vez por Robert Argauer e George Landolt (1972) (ZIMMERMANN e HARANCZYK, 2016).

Também conhecida como MFI (*Mobil-five*), a ZSM-5 é uma zeólita com alta porcentagem de silício constituída por dois sistemas de canais interconectados, de dimensões  $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$  e  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ . É, provavelmente, o catalisador zeolítico aplicado ao maior número de processos na indústria (ZIMMERMANN e HARANCZYK, 2016; MIRANDA, 2009). Sua alta estabilidade térmica, aliada à alta seletividade de forma, torna-a uma boa alternativa como catalisador na produção de gasolina a partir do metanol, enquanto a alta razão Si/Al, juntamente com a presença de íons quartenários em sua síntese, faz com que sejam comumente aplicadas na adsorção de moléculas orgânicas (FRANTZ et al., 2014).

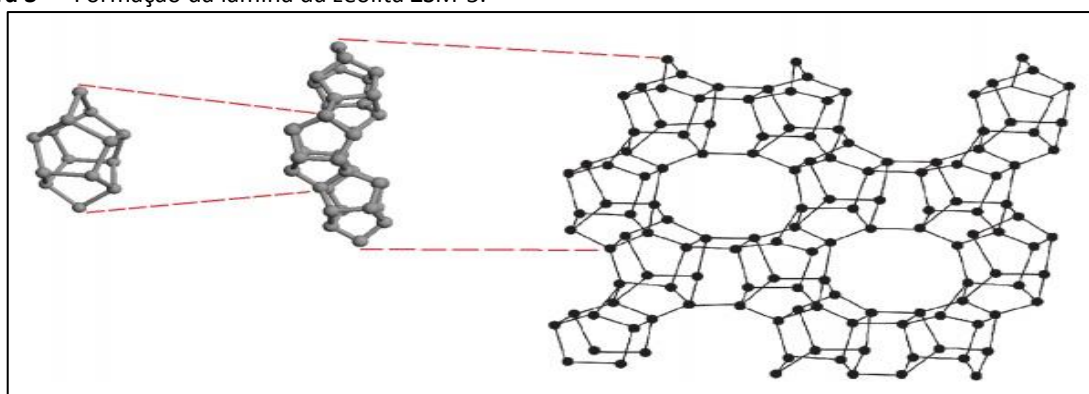
A ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica para célula unitária:



onde M é um cátion (que pode ser  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , ou diversos cátions orgânicos) e n é a valência do cátion M (FOLETTTO et al., 2000).

Pertencente à família pentasil, sua unidade básica de formação é constituída por 8 anéis formados por 5 tetraedros, que quando associados formam cadeias, que por sua vez unem-se em lâminas, conforme a Figura 3. A estrutura tridimensional de simetria ortorrômbica da ZSM-5 é constituída pela combinação dessas lâminas, que se conectam por um centro de inversão. A simetria ortorrômbica pode virar monocíclica quando a zeólita é submetida a um tratamento térmico para calcinação (MÜLLER, 2013).

Figura 3 — Formação da lâmina da zeólita ZSM-5.



Fonte: Gianetto (1990)

## 2.3 MATERIAIS MESOPOROSOS

Os catalisadores sólidos ácidos, como as zeólitas, podem apresentar atividade insuficiente e/ou desativação rápida. Isso ocorre devido aos problemas de difusão pelos caminhos microporosos, ocasionando um transporte de massa lento, acarretando em baixas taxas de reações ou formação de subprodutos indesejados decorrentes do longo tempo de residência (MAJANO et al., 2005). A União Internacional de Química Pura e Aplicada define o tamanho de poros conforme a Tabela 1.

**Tabela 1** — Classificação dos poros em relação ao seu tamanho

Largura do poro (nm)	Classificação
< 2	Microporo
2 – 50	Mesoporo
> 50	Macroporo

Fonte: IUPAC (1994)

A busca por materiais mesoporosos iniciou-se em 1980 a fim de superar as limitações difusivas de produtos e/ou reagentes volumosos. No início dos anos 90 obtiveram-se as primeiras zeólitas mesoporosas, visando o emprego desses novos materiais em reações catalíticas. Estes materiais, porém, apresentam menor acidez e estabilidade térmica, limitando suas aplicações catalíticas. Por este motivo, diversos estudos têm se dedicado a obter materiais que combinem as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão próprias de materiais mesoporosos (GRECCO et al., 2013).

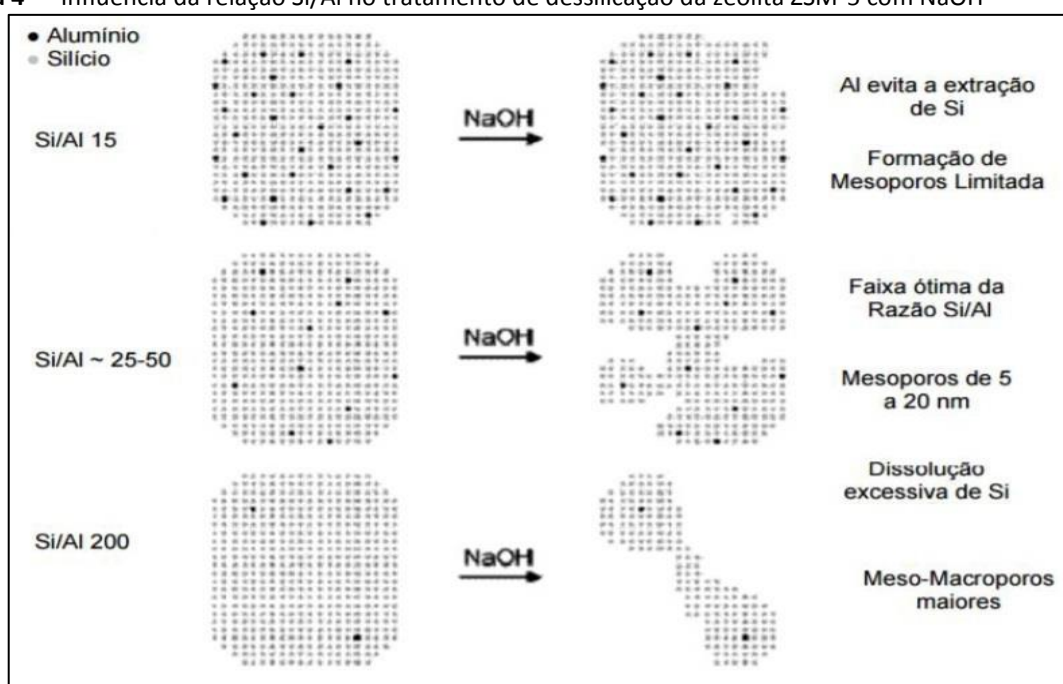
Uma forma de obter mesoporosidade é através de tratamentos químicos que irão remover os átomos que constituem as zeólitas. Este processo pode ocorrer via lixiviação ácida, retirando o alumínio da estrutura (desaluminação), ou da lixiviação básica, extraindo o silício (dessilicação) da zeólita microporosa (GROEN et al., 2004a).

### 2.3.1 Dessilicação

Este processo tornou-se um método muito atraente devido a simplicidade do procedimento e a eficiência na obtenção de mesoporos. Os poros gerados por este método são interligados e acessíveis a partir da superfície externa da zeólita, conferindo uma melhoria significativa da difusão molecular (HASAN et al., 2015).

O uso da lixiviação básica como tratamento para aumentar o desempenho da atividade catalítica na zeólita foi primeiramente patenteado em 1960 por Arthur Young, que verificou a preservação da estrutura cristalina e aumento na capacidade de adsorção de benzeno após tratar uma mordenita em meio alcalino. Também foi observada uma maior conversão no processo de hidrocraqueamento de diversos gasóleos (VERBOEKEND, 2012). Diversos outros estudos foram desenvolvidos nos anos seguintes, destacando-se os trabalhos de Čížmek et al. (1997) que buscou compreender o mecanismo de dissolução das zeólitas em meio alcalino, também confirmando a influência do alumínio na cinética de dissolução, Ogura et al. (2000) que enfatizou as mudanças nos poros provocadas pelo tratamento básico e Groen et al. (2004a) que explorou o potencial da ZSM-5 mesoporosa obtida por dessilicação. O processo de formação de mesoporos na zeólita ZSM-5 em função da razão Si/Al é ilustrado pela Figura 4.

**Figura 4** — Influência da relação Si/Al no tratamento de dessilicação da zeólita ZSM-5 com NaOH



Adaptado de Groen et al. (2004b)

A Figura 4 mostra que a presença dos átomos de alumínio desempenha um papel fundamental no mecanismo de formação de mesoporos. Eles dificultam a extração dos átomos de silício da rede cristalina da zeólita. Logo, baixas razões de Si/Al apresentam uma limitada formação de mesoporos, enquanto as altas razões mostram uma dissolução excessiva e não-seletiva de poros. Assim, é definida uma faixa ótima de relação Si/Al entre 25 e 50 (GROEN et al., 2004b).

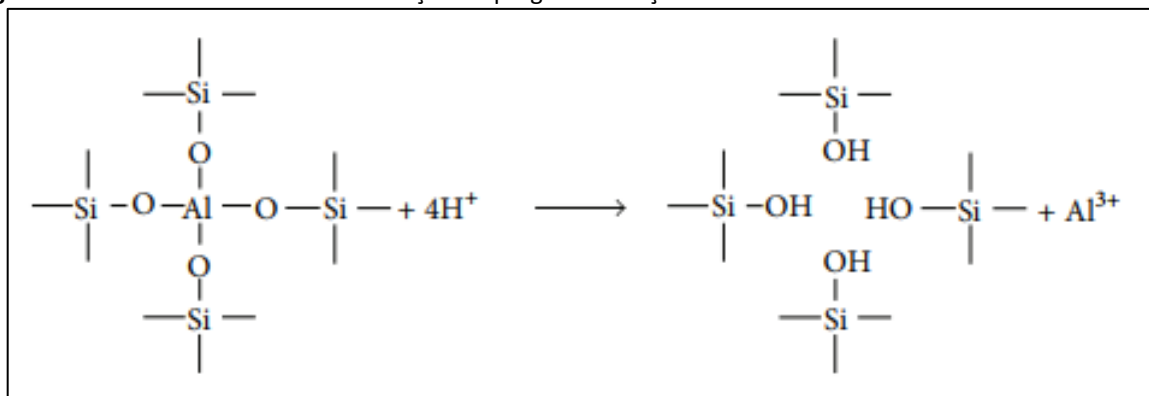


### 2.3.2 Desaluminação

Desaluminação significa a retirada total ou parcial dos átomos de alumínio da estrutura cristalina, se possível, sem alterar demasiadamente a cristalinidade do sólido (BORGES, 2011). Originalmente desenvolvida para formar compostos com altas razões Si/Al, aumentando a quantidade e força dos sítios ácidos e conferindo maior estabilidade às zeólitas, foi percebida, posteriormente, como uma forma de gerar mesoporosidade no material (WEI et al., 2015; GIUDICI, 1999).

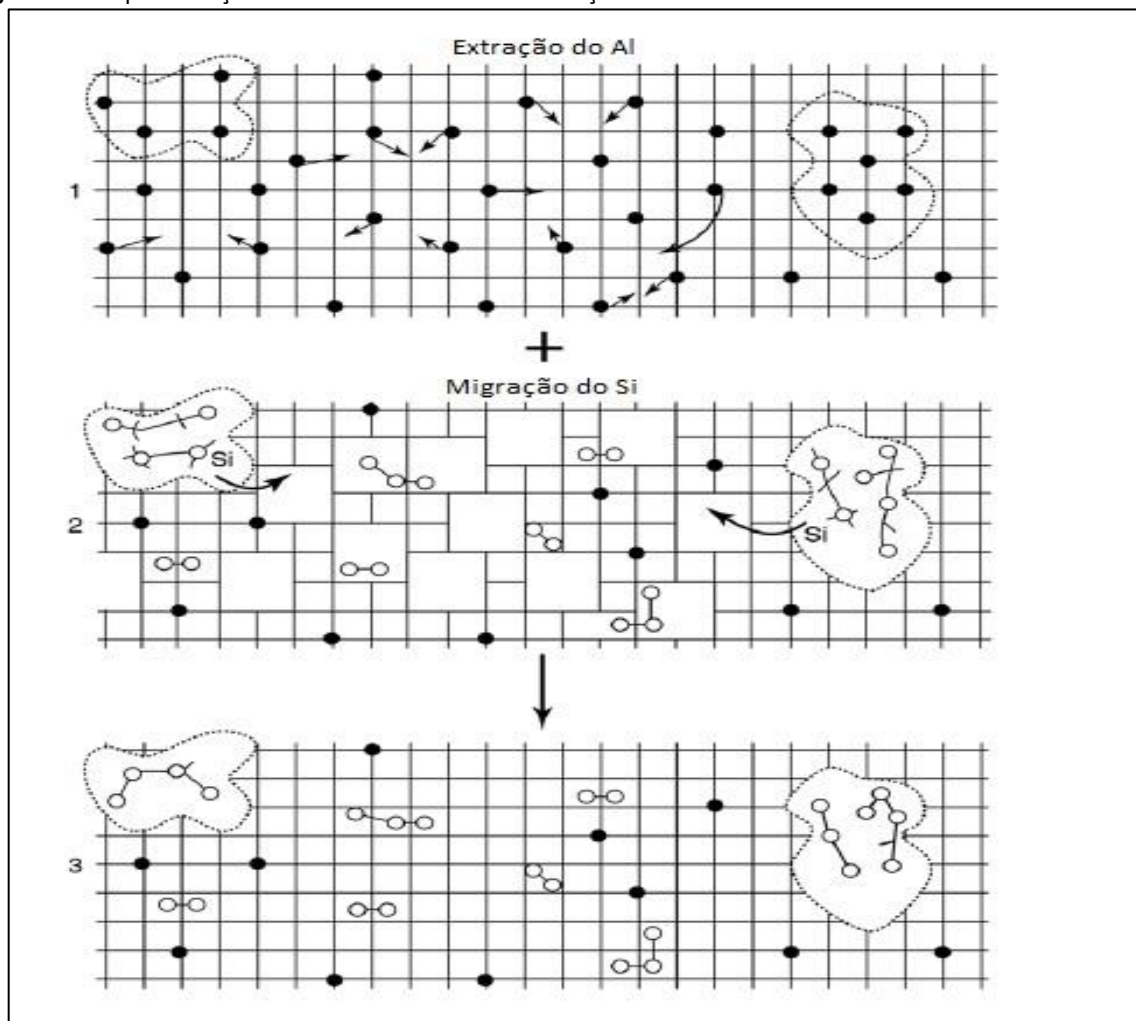
Dentre as técnicas de desaluminação, destaca-se a extração empregando soluções ácidas. Barrer e Makki (1964) foram os primeiros a realizar este processo, onde eles extraíram o alumínio de uma clinoptilolita utilizando refluxo de ácido clorídrico, constatando um aumento na razão Si/Al. A Figura 5 mostra o processo de retirada do alumínio empregando soluções ácidas.

**Figura 5** — Procedimento de desaluminação empregando soluções ácidas



Fonte: Belchinskaya (2013)

Primeiramente, a lixiviação ácida gera quatro grupos SiOH para cada átomo de alumínio extraído (Figura 5) (GIUDICI, 1999). Isso promove uma desorganização da estrutura, que se reorganiza através da migração de espécies de silício menos estáveis. Este processo de cicatrização é responsável pela formação dos mesoporos, pois os vazios formados, decorrentes da remoção do alumínio e das espécies de silício móveis, são rearranjados na estrutura cristalina da zeólita (WEI et al., 2015). A Figura 6 mostra como ocorre a retirada do alumínio e a reorganização da rede cristalina da zeólita.

**Figura 6** — Representação do tratamento de desaluminação na rede cristalina da zeólita.

Adaptado de Marcilly (1986)

Observa-se, na Figura 6, que as linhas representam a estrutura cristalina da zeólita, os pontos pretos são os átomos de alumínio, os círculos abertos são os átomos de alumínio extraídos da estrutura e as áreas demarcadas por linhas pontilhadas indicam os caminhos mesoporosos.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO

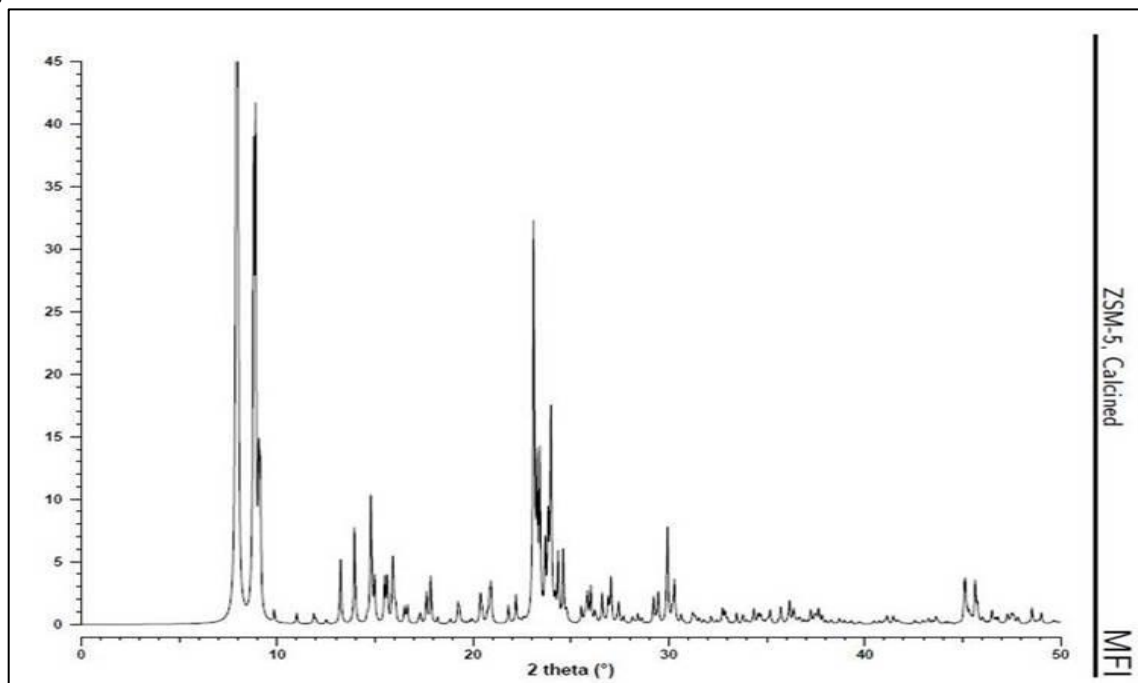
### 2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X trata-se de uma importante análise de caracterização de zeólitas devido sua simplicidade de manuseio e quantidade de informações transmitidas. Dentre as suas aplicações, destaca-se a capacidade de revelar detalhes relevantes sobre a estrutura cristalina. A análise de um difratograma de alto ângulo pode indicar se uma zeólita de interesse foi obtida ou se uma nova foi formada. Também pode ser utilizada para

informar se um processo de cristalização foi concluído. É um método especialmente útil para materiais com cristais de arranjos atômicos repetitivos ao longo de sua estrutura, pois estes geram uma impressão digital única (BRADLEY et al., 2010). A análise em baixo ângulo, por sua vez pode identificar simetrias estruturais e oferecer informações sobre os poros do material (ISHII et al., 2013).

A Associação Internacional de Zeólita (IZA) padronizou diversos difratogramas de vários tipos de zeólitas. Entre elas está o DRX da zeólita ZSM-5, cujo padrão pode ser visto na Figura 7.

**Figura 7** — Padrão de DRX da zeólita ZSM-5



Fonte: International Zeolite Association

Ao deparar-se com um padrão de DRX, três informações básicas devem ser analisadas (BRADLEY et al., 2010):

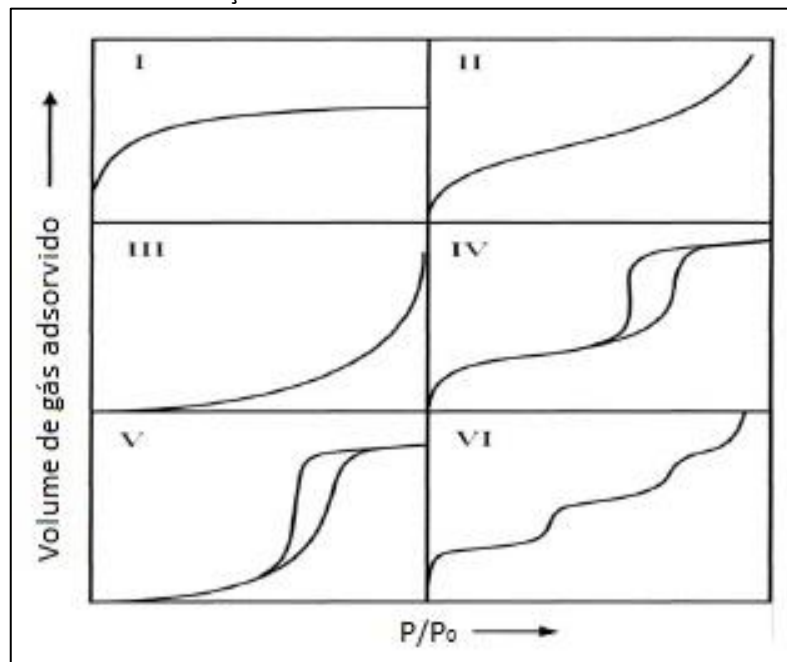
- a) a posição dos picos que irão indicar os picos característicos de um determinado material.
- b) a intensidade dos picos que irão indicar a composição química e a localização dos átomos nas células unitárias.
- c) a forma dos picos que irão indicar a qualidade dos cristais.

### 2.4.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Este é um método de grande importância para a caracterização de materiais porosos. Apesar de haver registros sobre a adsorção de gases a temperatura do ar líquido (88 K) desde 1904, o interesse acadêmico sobre o assunto só surgiu em 1916, quando Langmuir publicou seu trabalho sobre adsorção na monocamada. Com isso, uma série de estudos foi realizada até que se chegasse aos modelos atuais (SING, 2001).

O método consiste em adicionar gradativamente uma quantidade de nitrogênio no sistema e marcando os pontos de equilíbrio que irão formar a isoterma (SING, 2001). A IUPAC definiu seis comportamentos distintos de isotermas, que podem ser vistas na Figura 8.

Figura 8 — Tipos de isotermas de adsorção



Adaptado de ALOTHMAN (2012)

A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos, a dos tipos II, III e VI ocorrem em materiais macroporosos ou não porosos, enquanto as isotermas dos tipos IV e V caracterizam os materiais mesoporosos (ALOTHMAN, 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos realizados nos processos de tratamento da zeólita, bem como os reagentes e equipamentos utilizados.

#### 3.1 REAGENTES

A relação dos reagentes utilizados no processo de formação de mesoporos na zeólita está descrita na Tabela 2:

**Tabela 2** — Reagentes utilizados nos tratamentos da zeólita

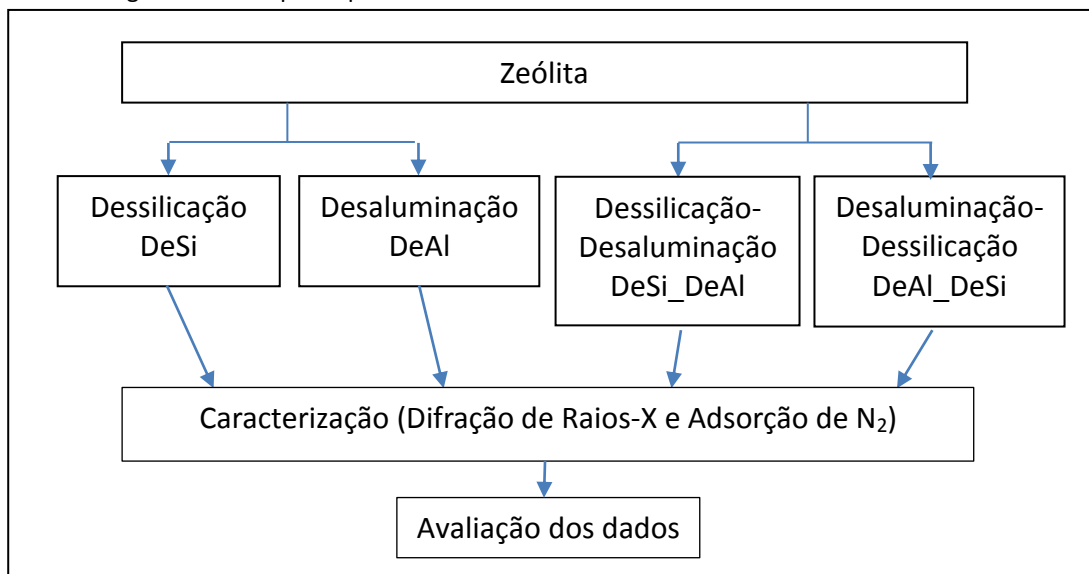
Reagentes	Fórmula molecular	Fabricante
Ácido Oxálico P.A.	CH <sub>3</sub> COOH	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica
Zeólita ZSM-5 CBV 3024E (Si/Al=60)	-	Zeolyst

Fonte: Autoria própria (2017)

Nota-se que a zeólita comercial é uma ZSM-5 com alta razão Si/Al, levemente superior a faixa ótima descrita por Groen et al. (2004b), porém devido a proximidade dos valores, considerou-se que esta zeólita ainda é apropriada para os tratamentos.

#### 3.2 TRATAMENTOS REALIZADOS

Para a obtenção dos mesoporos na zeólita foram realizados tratamentos ácidos e básicos. A Figura 9 apresenta as etapas experimentais desenvolvidas no presente trabalho.

**Figura 9** — Fluxograma das etapas experimentais do trabalho

Fonte: Autoria própria (2017)

Os procedimentos de dessilicação e desaluminação encontram-se descritos a seguir, sendo que todas as amostras partiram de uma massa inicial de zeólita comercial de 2,5 g. Também se deve observar que nos tratamentos combinados a massa pode variar entre o primeiro e segundo tratamento realizado, porém as proporções indicadas nesta seção devem ser sempre respeitadas.

### 3.2.1 Dessilicação

A dessilicação foi realizada através de um processo de lixiviação básica, semelhante ao utilizado por Decolatti et al. (2014). Foram utilizados 30 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 0,2 M, previamente preparada, para cada grama de zeólita. O recipiente contendo a mistura foi imerso em um banho a 65 °C por 30 minutos, sendo que a temperatura e agitação magnética foram mantidas por uma chapa aquecedora. Ao final dessa etapa, as fases foram separadas em uma centrífuga CIENTEC CT-5000R com velocidade de 6000 rpm, à temperatura ambiente de 20°, com tempos de aceleração e desaceleração de 1 minuto. Após isto, a fase líquida é descartada e a fase sólida é colocada para secar em uma estufa De Leo tipo A3 a 100 °C durante 24 horas.

### 3.2.2 Desaluminação

A desaluminação foi realizada através de um processo de lixiviação ácida, semelhante ao realizado por Bonilla et al. (2009). Foram utilizados 90 mL de uma solução de ácido oxálico a 0,1 M previamente preparada para cada grama de zeólita. O recipiente contendo a mistura foi imerso em um banho a 80 °C por 180 minutos, onde a temperatura e agitação magnética foram mantidas pela mesma chapa aquecedora. Ao final dessa etapa, as fases foram separadas na centrífuga com velocidade de 6000 rpm, à temperatura ambiente de 20°, com tempos de aceleração e desaceleração de 1 minuto. Após isto, a fase líquida é descartada e a fase sólida foi colocada para secar na estufa a 100 °C durante 24 horas.

### 3.2.3 Amostras

A fim de comparar os procedimentos, foram produzidas 4 amostras distintas de zeólitas. Os tratamentos utilizados em cada uma estão indicados na Tabela 3.

**Tabela 3** — Nomenclatura das amostras e seus respectivos tratamentos

Amostra	Primeiro tratamento	Segundo tratamento	Nomenclatura
1	Dessilicação	-	DeSi
2	Desaluminação	-	DeAl
3	Dessilicação	Desaluminação	DeSi_DeAl
4	Desaluminação	Dessilicação	DeAl_DeSi

Fonte: Autoria própria (2017)

Por fim, as amostras obtidas foram calcinadas sob fluxo de ar a 550 °C durante 8 horas em um forno mufla modelo BL (fabricado pela Sanchis), com taxa constante de aquecimento de 2 °C/min antes de serem enviadas para a caracterização.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas a fim de se analisar as alterações provocadas pelos tratamentos realizados. Os parâmetros utilizados para avaliar comparativamente as características das zeólitas encontram-se descritos a seguir.

#### 3.3.1 Difração de Raios-X

As análises de DRX foram realizadas numa *Rigaku Ultima IV Powder Diffractometer* localizado no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS. O passo de varredura foi de  $0.05^\circ$  na região de  $2\theta$  de  $5^\circ$  até  $50^\circ$ . A voltagem do tubo foi de 40 kV e a corrente foi de 17 mA.

Para as análises de baixo ângulo, o mesmo equipamento foi utilizado, com um intervalo de  $0.2^\circ$  a  $5^\circ$  na região  $2\theta$  e passo de varredura de  $0.02^\circ$ . A voltagem e corrente permaneceram inalteradas.

#### 3.3.2 Adsorção e dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram obtidas em um analisador de área específica e porosidade Micromeritics TriStar II, a temperatura de  $-195,85^\circ\text{C}$ . Para isto a zeólita passou por um pré-tratamento de degaseificação durante 16 horas a  $300^\circ\text{C}$  sob vácuo. Sob as mesmas condições foram obtidas as curvas de distribuição dos tamanhos dos poros. As áreas específicas foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938). A área específica, volume e tamanho de distribuição de mesoporos foram coletados a partir da curva de dessorção aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951). A área específica e volume de microporos foram obtidos pelo método *t-plot* (LIPPENS E DE BOER, 1965).



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são analisadas as informações obtidas após submeter as amostras aos devidos processos de caracterização. Em um primeiro momento, uma análise geral é realizada para avaliar os efeitos dos tratamentos realizados. Em seguida, uma abordagem mais específica compara os diferentes casos e discute as diferenças observadas.

### **4.1 ANÁLISE GERAL**

Foram avaliados os possíveis danos causados à estrutura cristalina da zeólita pelos processos de dessilicação e desaluminação e as informações referentes aos resultados da geração de mesoporosidade nas diferentes amostras.

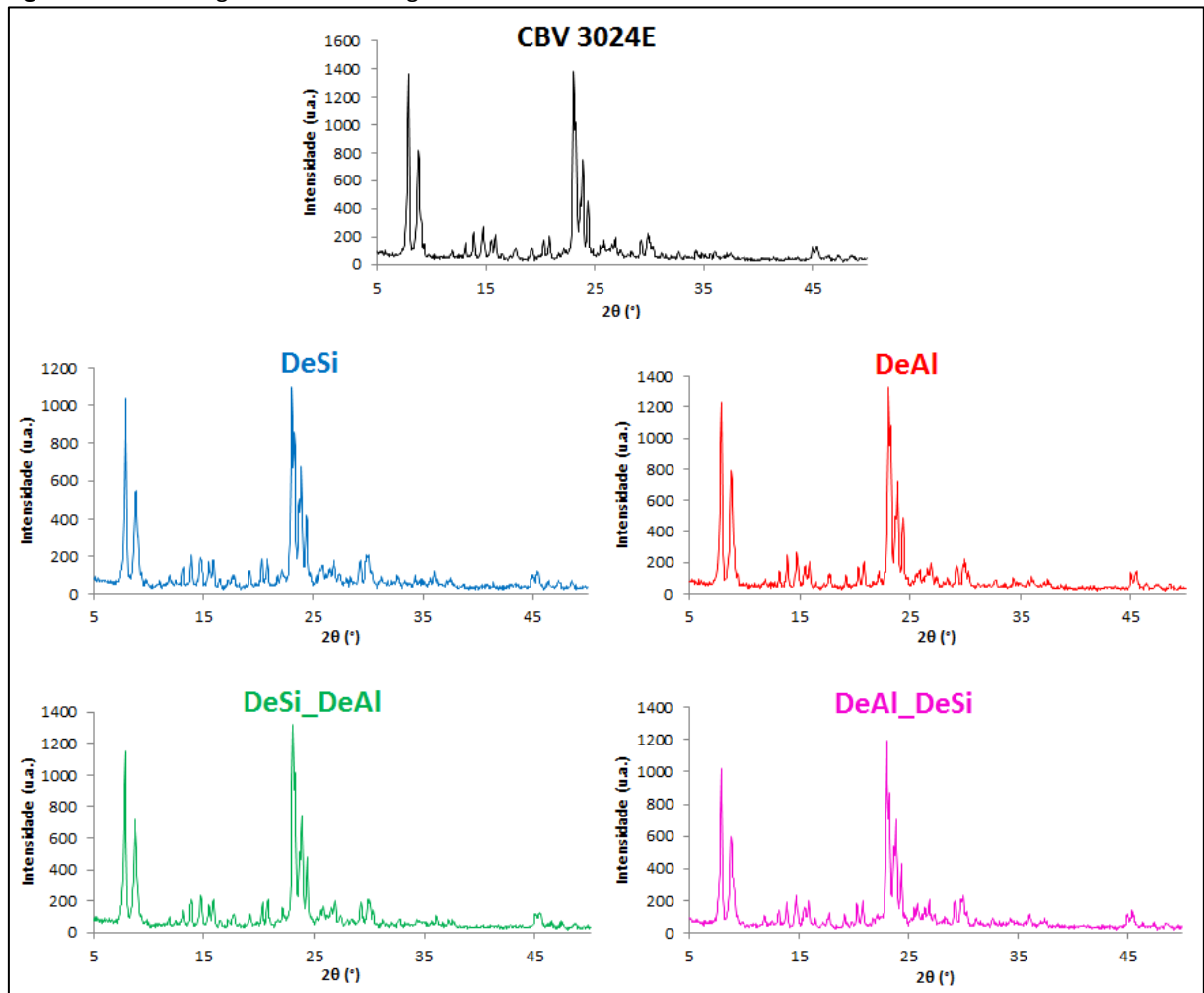
#### **4.1.1 Difração de Raios-X**

Os difratogramas encontram-se divididos em altos e baixos ângulos de variação para que forneçam uma maior diversidade de informações úteis para uma melhor discussão dos resultados.

##### *4.1.1.1 Difratograma de alto ângulo de variação*

Os difratogramas correspondentes à zeólita comercial e às diferentes amostras geradas estão mostrados na Figura 10.

Figura 10 — Difratogramas de alto ângulo da zeólita comercial e das amostras tratadas



Fonte: Autoria própria (2017)

Os difratogramas revelam a preservação da estrutura cristalina das amostras, indicando que os tratamentos realizados não foram agressivos à ponto de danificar suas estruturas. Isto pode ser percebido pela ausência de regiões amorfas (caracterizadas por uma banda larga com picos pouco definidos), de modo que se pode observar que os espectros das amostras são bem semelhantes ao da zeólita comercial, apresentando apenas leves alterações na intensidade dos picos. Os padrões de picos para a zeólita ZSM-5 definidos pela IZA (Figura 7) também foram conservados para todos os procedimentos. É possível estimar a cristalinidade relativa das amostras utilizando o método ASTM D5758 (2015), definido pela *American Society for Testing and Materials* como o padrão para a zeólita ZSM-5. O método consiste em comparar as áreas dos picos compreendidos entre os valores 22,5° e 25° do eixo  $2\theta$  segundo a equação:

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{S_x}{S_r} \times 100 \quad (2)$$

onde  $S_x$  é a área dos picos da amostra e  $S_r$  é a área dos picos da zeólita de referência (CBV 3024E). A Tabela 4 expressa os resultados obtidos.

**Tabela 4** – Cristalinidade relativa das amostras

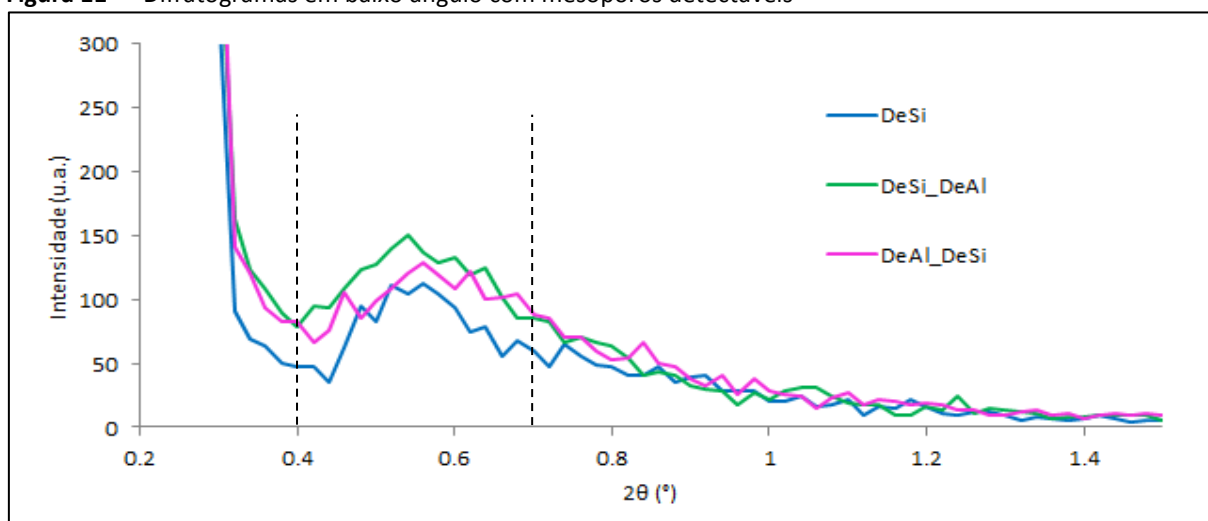
<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade relativa (%)</b>
CBV 3024E	100
DeSi	92,2
DeAl	101,8
DeSi_DeAl	100,8
DeAl_DeSi	95,9

Fonte: Autoria própria (2017)

Os resultados permitem observar tendências sobre a influência dos tratamentos na cristalinidade. A dessilicação afeta de forma mais destrutiva a estrutura cristalina da zeólita durante o processo de formação de mesoporos. Resultados semelhantes foram obtidos por Jun et al. (2017) que notou a diminuição gradual da cristalinidade com o aumento da agressividade do tratamento alcalino. Em contrapartida, um aumento da cristalinidade foi observado após aplicar-se os processos de desaluminação. Isso se deve a retirada de átomos de alumínio extraestruturais, como reportou Zhou et al. (2017) em seu experimento onde o mesmo comportamento foi observado.

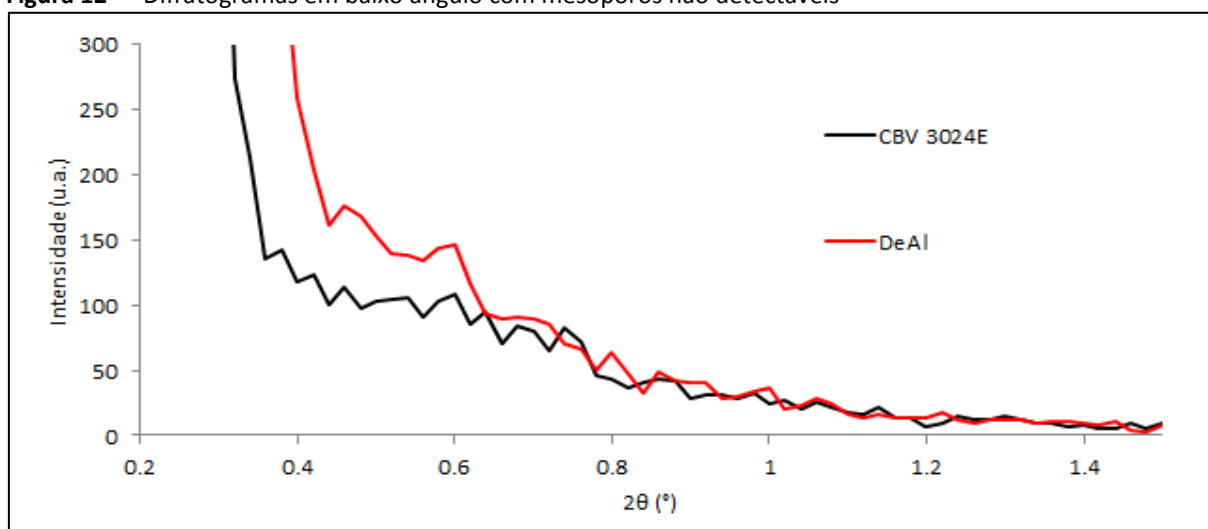
#### 4.1.1.2 Difratograma de baixo ângulo de variação

Os difratogramas em baixo ângulo podem ser usados como indicadores da existência de mesoporos no material. Uma reflexão no espectro formando uma banda indica a presença de estruturas repetitivas, que podem ser associados a formação de canais mesoporosos, como mostraram Fu et al. (2016) e Pujari et al. (2009). A Figura 11 mostra os difratogramas com este comportamento.

**Figura 11** — Difratogramas em baixo ângulo com mesoporos detectáveis

Fonte: Autoria própria (2017)

A presença de mesoporos pode ser observada nas amostras DeSi, DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi pela presença da banda na região  $2\theta$  entre  $0,4^\circ$  e  $0,7^\circ$ . Na Figura 12 estão os difratogramas das amostras que não possuíram o mesmo comportamento.

**Figura 12** — Difratogramas em baixo ângulo com mesoporos não detectáveis

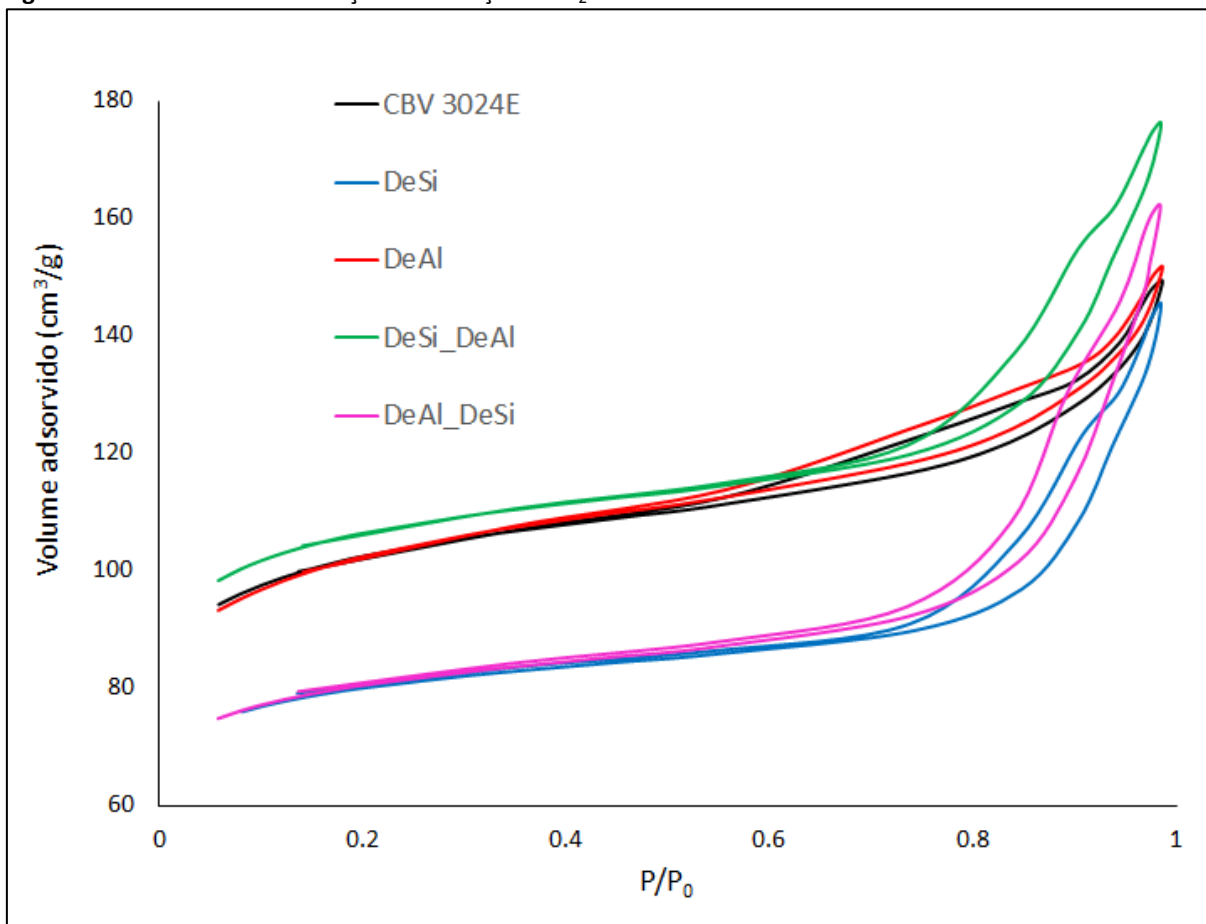
Fonte: Autoria própria (2017)

Pela Figura 12 pode-se perceber que a amostra DeAl não apresentou a banda característica de materiais mesoporosos, assemelhando-se ao comportamento da zeólita comercial. Porém, a ausência desta banda não é conclusiva para a inexistência de mesoporos, mas sim para uma possível perda de organização de sua mesoporosidade. O mesmo foi observado por Melo (2017), que percebeu a presença de mesoporos mesmo em materiais que não apresentavam este padrão.

#### 4.1.2 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras foram realizadas e exibidas na Figura 13, junto com a isoterma da zeólita padrão.

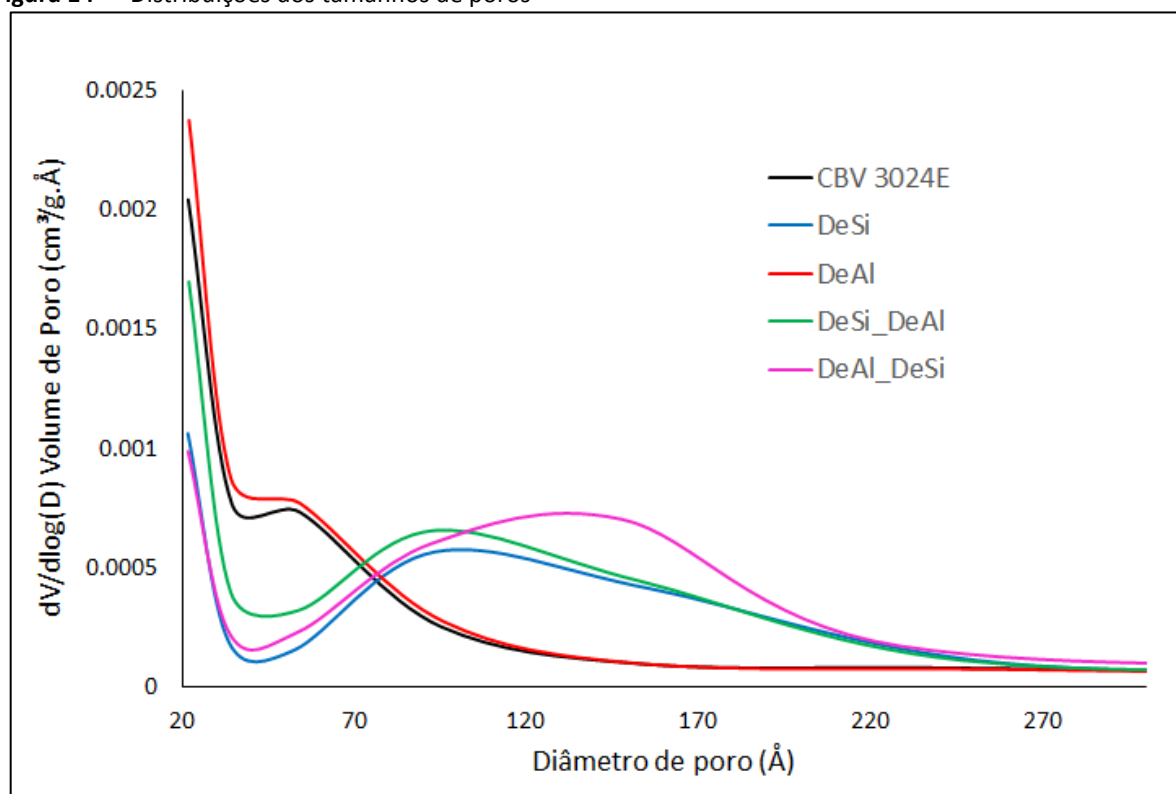
**Figura 13** — Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> da zeólita comercial e das amostras tratadas



Fonte: Autoria própria (2017)

Todas as isotermas apresentaram um padrão semelhante, com ciclo de histerese horizontal fechado, correspondentes as do tipo IV (ver Figura 8), típico de materiais mesoporos. Na Figura 14 estão as distribuições de tamanho de poros das amostras obtidas pelo método BJH.

Figura 14 — Distribuições dos tamanhos de poros



Fonte: Autoria própria (2017)

A distribuição de tamanho de poros demonstra que as amostras obtiveram apenas uma banda de distribuição. A zeólita comercial (CBV-3024E) e a desaluminada (DeAl) obtiveram um comportamento bem similar possuindo uma distribuição mais estreita e melhor distribuída, com uma intensidade próxima de 50  $\text{Å}$ . Já a amostra dessilicada (DeSi) e as com tratamento misto, possuíram uma saliência larga, mostrando que seus poros dispõem de diversos tamanhos, com distribuições desordenadas, o que desloca os seus tamanhos médios de poros para um valor maior. O efeito é ainda mais proeminente para a amostra tratada com desaluminação seguida de dessilicação.

Os dados obtidos pela caracterização das isotermas, BET, BJH e *t*-plot permite obter uma série de informações importantes para o estudo dos tratamentos utilizados. A Tabela 5 informa as áreas específicas das amostras, volumes de micro e mesoporos e os tamanhos médios dos poros.

**Tabela 5** — Área específica, volume e tamanho médio dos poros das zeólitas

Amostra	Área BET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Área de mesoporos <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de mesoporos <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho médio dos poros <sup>c</sup> (Å)
CBV 3024E	349,94	233,53	86,40	0,1080	0,1118	51,765
DeSi	271,74	208,61	54,34	0,0958	0,126	92,644
DeAl	349,80	219,28	94,44	0,1017	0,1191	50,435
DeSi_DeAl	362,81	251,38	76,79	0,1163	0,1437	74,833
DeAl_DeSi	273,60	195,11	61,87	0,0904	0,1548	100,082

Nota: <sup>a</sup>BET, <sup>b</sup>t-plot, <sup>c</sup>BJH

Fonte: Autoria própria (2017)

Pela Tabela 5, percebe-se que a zeólita comercial já possui um volume de mesoporos. Por possuir uma elevada razão de Si/Al, trata-se de uma zeólita ultraestabilizada, possivelmente pós-sintetizada por um processo de desaluminização com vapor de água, sendo essa mesoporosidade justificada pelos espaços intergranulares consequentes desse procedimento realizado. A redução das áreas microporosa e mesoporosa na amostra DeSi mostra que o tratamento via lixiviação básica foi muito mais agressivo que o tratamento via lixiviação ácida, tendo em vista que os valores da amostra DeAl foram muito similares ao da zeólita comercial.

Os tratamentos mistos obtiveram resultados muito interessantes. Primeiramente, foram as amostras com os maiores volumes de mesoporos. A amostra DeSi\_DeAl foi a única que aumentou a área específica BET em relação à zeólita comercial, além de apresentar a maior área microporosa, indicando a criação de novos microporos na zeólita original e um aumento, em simultâneo, do volume de mesoporos. Para a amostra DeAl\_DeSi, a redução de seu volume de microporos foi mais significativa do que para as demais amostras, ao mesmo tempo em que obteve o maior acréscimo do volume de mesoporos. Também é notável o aumento do seu diâmetro médio de poros, que dobrou em relação a zeólita comercial.

Os dados apresentados são cruciais para determinar os efeitos de cada tratamento, pois apresentam numericamente os resultados finais dos processos realizados. Estes valores serão fundamentais para as análises comparativas que virão a seguir.

## 4.2 ANÁLISES COMPARATIVAS

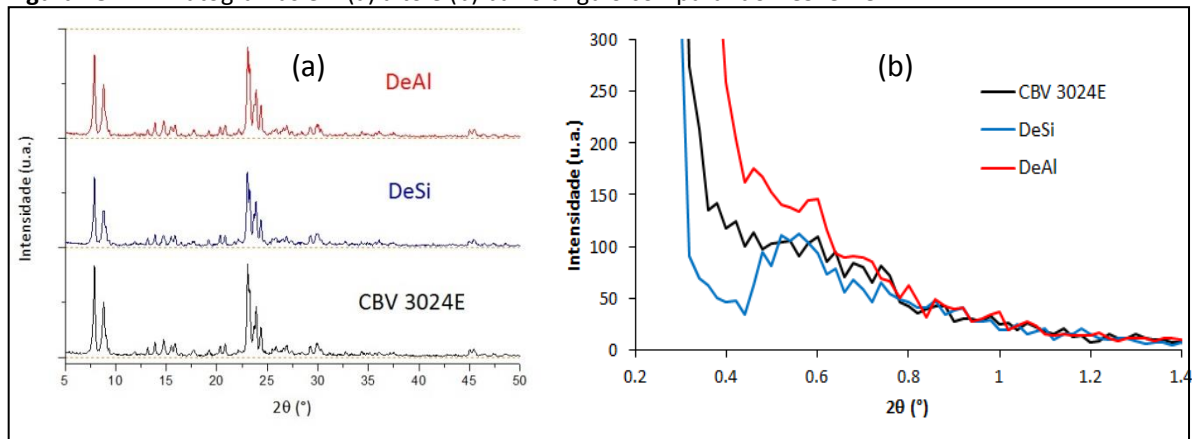
As análises comparativas irão confrontar os comportamentos apresentados nos gráficos expressos anteriormente, com enfoque nas diferenças entre duas amostras, sempre apresentando a zeólita comercial como base. As comparações serão entre:

- a) DeSi x DeAl
- b) DeSi x DeSi\_DeAl
- c) DeAl x DeAl\_DeSi
- d) DeSi\_DeAl x DeAl\_DeSi

### 4.2.1 DeSi e DeAl

A Figura 15 mostra, respectivamente, os difratogramas de alto e baixo ângulo de variação das amostras DeSi e DeAl.

**Figura 15** — Difratogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi e DeAl



Fonte: Autoria própria (2017)

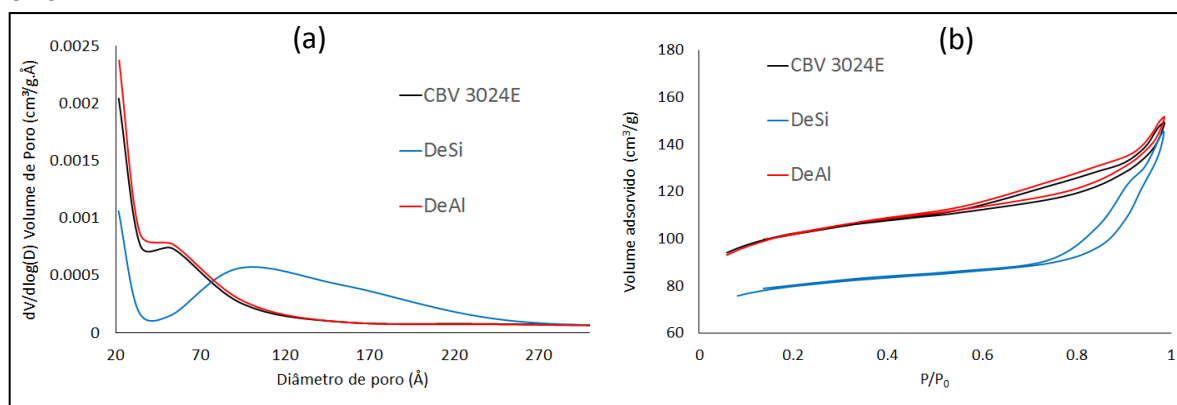
Os tratamentos químicos adotados nesse trabalho mostram-se promissores para serem utilizados para obtenção de mesoporosidade, tendo em vista que os processos de dessilicação e desaluminação conservaram a estrutura cristalina da zeólita original (Figura 15-a). O difratograma da amostra DeSi apresenta picos menos intensos em relação a amostra DeAl, caracterizando a perda de cristalinidade observada na Tabela 4. Isso ocorre porque a zeólita com alta razão Si/Al é mais vulnerável a ataques aos átomos de silício, pois os átomos de alumínio, que são estabilizadores da estrutura, estão em baixas



concentrações, o que facilita a remoção do silício. A baixa quantidade de alumínio na estrutura também justifica a pequena alteração notada após a desaluminação, já que o processo torna-se pouco eficiente. A banda formada na amostra DeSi na Figura 15-b foi ocasionada pela formação de poros maiores no material.

Na Figura 16 estão as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  e a distribuição de tamanho de poros das amostras DeSi e DeAl.

**Figura 16** — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi e DeAl



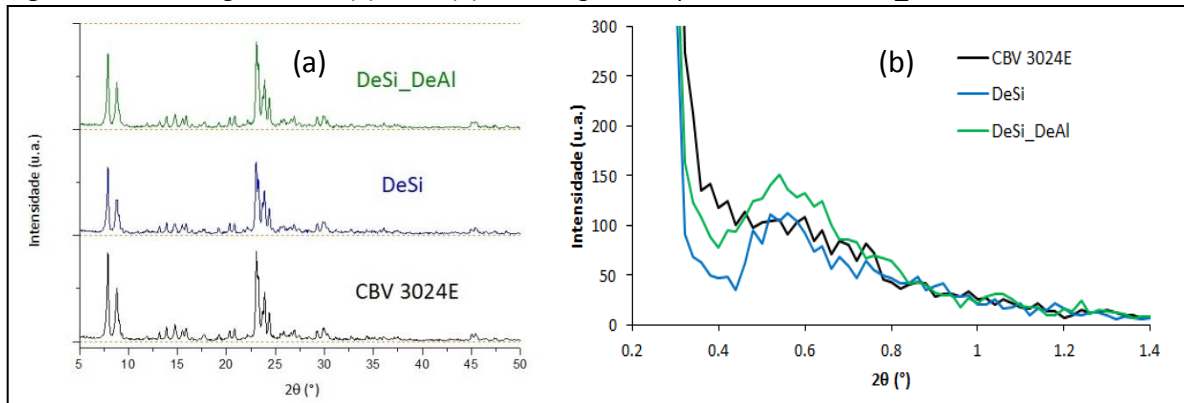
Fonte: Autoria própria (2017)

A Figura 16-a confirma o fato dos poros serem maiores na amostra DeSi, pois enquanto a zeólita comercial e a amostra DeAl apresentam mesoporos entre a faixa de 20 a 120 Å, a amostra DeSi apresenta uma distribuição de mesoporos entre 40 e 250 Å. A formação dos poros maiores da amostra DeSi ocorre pelo desprendimento do silício da estrutura cristalina, como ilustrado na Figura 4. A similaridade da distribuição de tamanho de poros e a isoterma de adsorção entre a zeólita comercial e a DeAl comprovam que esse procedimento foi menos efetivo na obtenção de mesoporos, novamente explicitando a baixa quantidade de alumínio presente na estrutura. A isoterma da amostra DeSi obteve um comportamento abaixo da CBV-3024E, indicando uma grande redução de sua área específica (Figura 16-b), enquanto a sua larga saliência mostra que os seus poros acabaram ficando dispostos desordenadamente.

#### 4.2.2 DeSi e DeSi\_DeAl

A Figura 17 apresenta os difratogramas de alto e baixo ângulo de variação das amostras DeSi e DeSi\_DeAl.

**Figura 17** — Difratogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi e DeSi\_DeAl

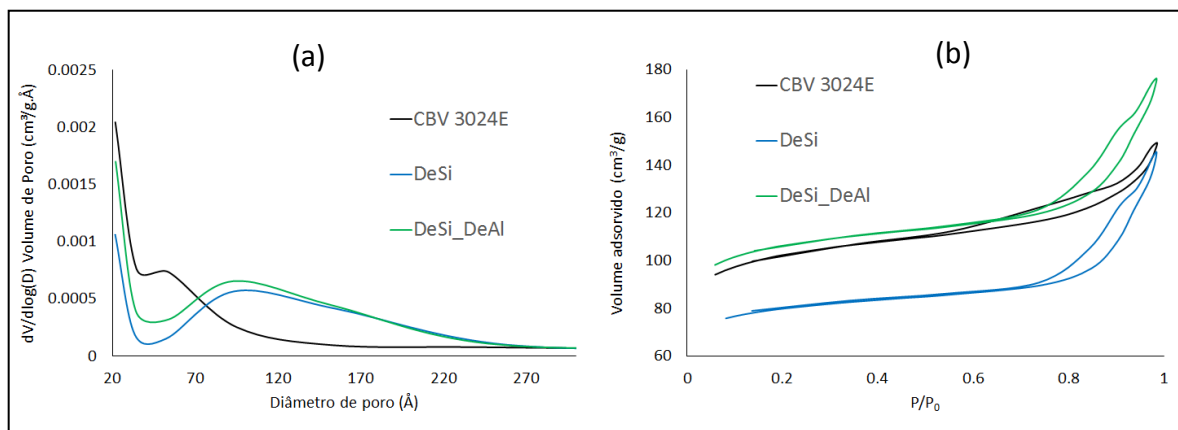


Fonte: Autoria própria (2017)

Para analisar as diferenças entre estes processos, vale lembrar que o primeiro tratamento realizado na amostra DeSi\_DeAl foi uma dessilicação com parâmetros semelhantes aos da amostra DeSi, ou seja, foi realizada uma desaluminação em um material que possuía características semelhantes à DeSi. Partindo-se desse pressuposto, observa-se que a desaluminação recuperou a cristalinidade do material, apresentando picos mais intensos para a amostra DeSi\_DeAl na Figura 17-a. Isto pode ser explicado pelo fato que a retirada do silício feita anteriormente não modificou a quantidade de alumínio presentes na estrutura. De fato, Zhou et al. (2017) reportou um aumento da quantidade de alumínio extraestruturais após processos de dessilicação, o que acaba reduzindo a cristalinidade da amostra. O tratamento ácido, porém, retirou estas espécies da superfície do material, o que resultou em uma recuperação de sua cristalinidade. Resultados parecidos também foram relatados por Sun et al. (2017).

Na Figura 18 estão as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poros das amostras DeSi e DeSi\_DeAl.

**Figura 18** — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi e DeSi\_DeAl



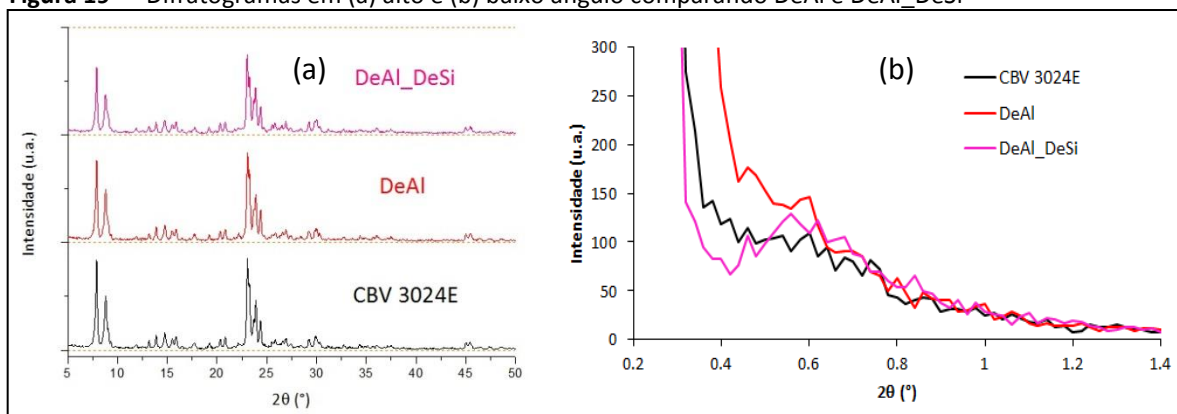
Fonte: Autoria própria (2017)

A retirada dos alumínios extraestruturais também foi apontada por Sun et al. (2017) como a razão do aumento da superfície e volume dos mesoporos, pois libera a entrada dos mesoporos e as aberturas de canais mesoporosos. Este comportamento é comprovado pela Figura 18-a. O desempenho da isoterma da amostra DeSi\_DeAl mostrou que o procedimento de desaluminação também acabou por conferir uma maior área específica (Figura 18-b) na zeólita dessilicada. A desaluminação também ocasionou uma diminuição no tamanho médio dos poros em relação à amostra DeSi.

#### 4.2.3 DeAl e DeAl\_DeSi

A Figura 19 apresenta os difratogramas de alto e baixo ângulo de variação das amostras DeAl e DeAl\_DeSi.

**Figura 19** — Difratogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeAl e DeAl\_DeSi

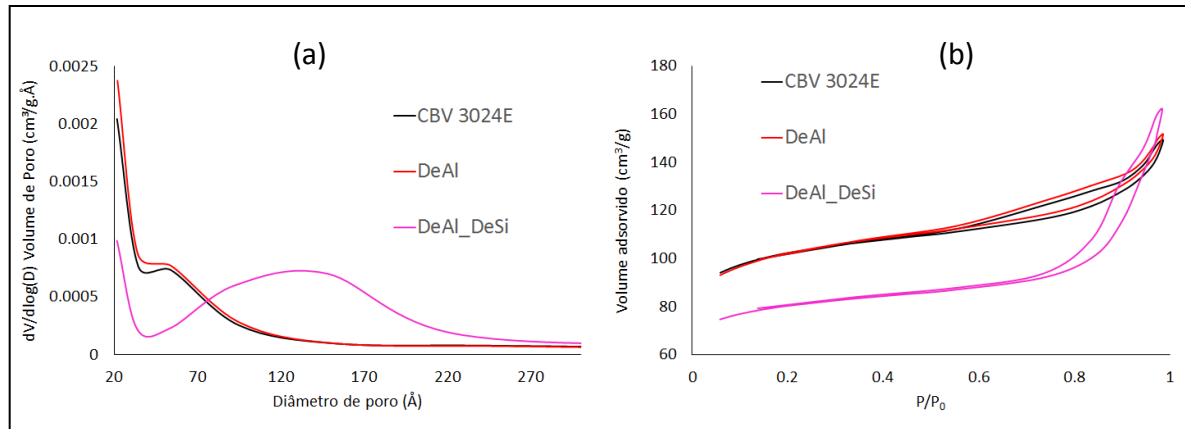


Fonte: Autoria própria (2017)

Para analisar as diferenças entre estes processos, vale ressaltar que primeiramente foi realizado um tratamento de desaluminação na amostra DeAl\_DeSi com parâmetros iguais aos da amostra DeAl. Ou seja, foi realizada uma dessilicação em um material que possuía características semelhantes à DeAl. É possível observar na intensidade dos picos que a amostra desaluminada (DeAl) possui uma cristalinidade maior quando comparada com a amostra com um segundo tratamento de dessilicação (DeAl\_DeSi). Zhou et al. (2017) explica que esse primeiro aumento de cristalinidade é devido a retirada de átomos de alumínio extraestruturais, mas o posterior tratamento de dessilicação aumentou a quantidade desses átomos, reduzindo assim a sua cristalinidade (Figura 19-a). Porém, a dessilicação foi eficiente para obtenção de caminhos mesoporos, apresentando a banda de mesoporosidade vista na Figura 19-b.

Na Figura 20 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poros das amostras DeAl e DeAl\_DeSi.

**Figura 20** — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeAl e DeAl\_DeSi



Fonte: Autoria própria (2017)

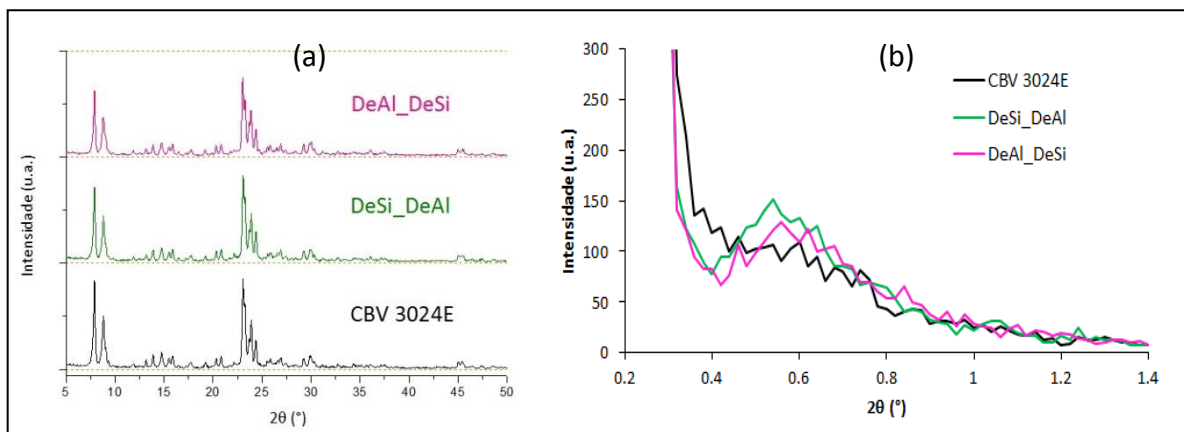
Pela Figura 20-a percebe-se que o tratamento de dessilicação alterou significativamente a sua distribuição de tamanhos de poros. A amostra DeAl\_DeSi deslocou a região da distribuição para valores entre 40 e 250 Å com uma distribuição mais dispersa. Como consequência, o tamanho médio de poros para a amostra com os dois tipos de tratamento foi o dobro da amostra DeAl, demonstrando a agressividade da dessilicação após a desaluminação. O procedimento de dessilicação na amostra desaluminada gerou um maior volume de mesoporos, comportamento esse também observado por Xin et al. (2014) e Zhou

et al. (2017), gerado pela instabilidade da amostra com a retirada dos átomos de alumínio. A isoterma da amostra DeAl\_DeSi apresenta baixo volume de gás adsorvido em valores de  $P/P_0$  inferiores a 0,75, o que demonstra uma redução da área específica do material. A partir de 0,75, porém, há um aumento acentuado no volume de gás adsorvido, evidenciando a presença de grande quantidade de mesoporos. Este comportamento indica que a dessilicação após a desaluminação aumentou os diâmetros dos microporos existentes que se tornaram mesoporosos.

#### 4.2.4 DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi

A Figura 21 apresenta os difratogramas de alto e baixo ângulo de variação das amostras DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi.

**Figura 21** — Difratogramas em (a) alto e (b) baixo ângulo comparando DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi

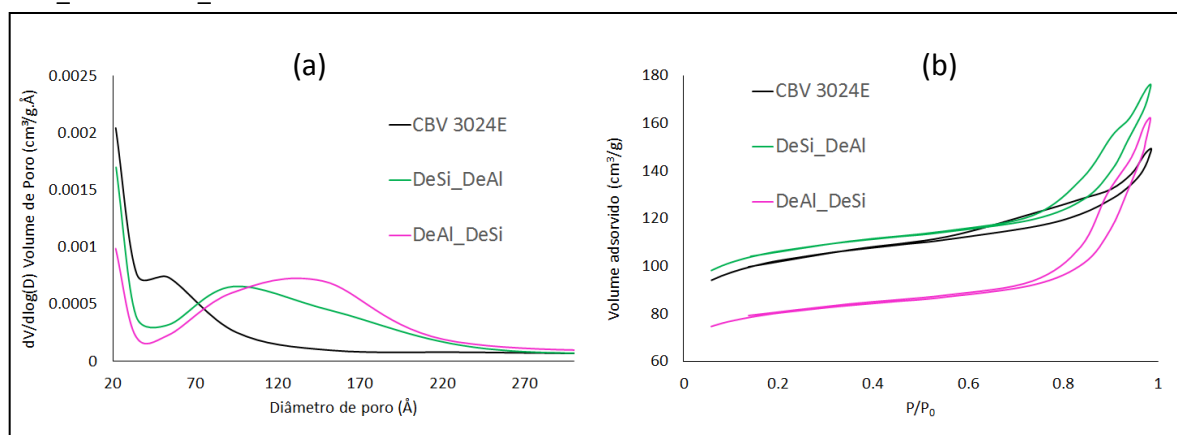


Fonte: Autoria própria (2017)

Analisando a Figura 21-a, após os tratamentos combinados, a amostra DeSi\_DeAl apresentou maior cristalinidade que a amostra DeAl\_DeSi, evidenciando que a ordem de realização dos tratamentos influencia diretamente no resultado final. Os difratogramas também demonstram que o segundo tratamento é mais determinante para a cristalinidade do material já que a da amostra DeSi\_DeAl se aproxima de DeAl e a da amostra DeAl\_DeSi se aproxima de DeSi. A Figura 21-b, por sua vez, revela a formação de mesoporos em ambas as amostras.

Na Figura 22 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  e a distribuição de tamanho de poros das amostras DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi.

**Figura 22** — Distribuição de tamanhos de poros (a) e Isotermas de adsorção e dessorção (b) comparando DeSi\_DeAl e DeAl\_DeSi



Fonte: Autoria própria (2017)

A Figura 22 confirma a formação de mesoporosidade nos materiais. Os tamanhos dos poros de ambas as amostras estão compreendidos na faixa de 40 a 250 Å, porém com distribuições diferentes. A amostra DeAl\_DeSi possui o pico da curva de distribuição em um valor mais elevado de diâmetro de poros. Isso ocorre porque a desaluminação realizada num primeiro momento retirou átomos de alumínio da estrutura, elevando a razão Si/Al. Groen et al. (2004b) relatou que o tamanho dos mesoporos formados depende diretamente da quantidade de alumínio presente na amostra, sendo que estes tamanhos aumentam conforme maior for a razão Si/Al. Sendo assim, segundo Groen et al., deve-se esperar que o tamanho médio dos poros da amostra DeAl\_DeSi seja o maior entre todas as amostras. A Tabela 5 comprova esta premissa.

O comportamento das isotermas de adsorção revela que a amostra DeSi\_DeAl possui melhor desempenho em comparação a amostra DeAl\_DeSi, e ainda, obteve o melhor desempenho entre os procedimentos testados nesse trabalho, aumentando não só mesoporosidade da amostra, mas também a área microporosa interna. Os resultados revelam que o procedimento misto de dessilicação e posterior desaluminação (DeSi\_DeAl) foi eficiente em criar caminhos mesoporos e manter elevada cristalinidade (Figuras 22-b e 21-a), comportamento observado também por Xin et al. (2014).

De maneira geral, a combinação de tratamentos de dessilicação e posterior desaluminação é uma das melhores opções quando a intenção é a formação de mesoporos

preservando a microporosidade da zeólita. Os resultados finais ainda indicam um tamanho médio de poros aproximadamente 50% maior que os da amostra original, preservando-se elevada cristalinidade.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram tendências a respeito dos tratamentos realizados, permitindo adaptar o processo a fim de obter o material com as características desejadas para cada aplicação. Vale ressaltar que os processos de dessilicação e desaluminação realizados neste trabalho foram aplicados com parâmetros bem definidos na literatura. Diferentes condições podem gerar resultados distintos, e isto pode servir como alvo de estudo para outros trabalhos.

Conclui-se que, para zeólitas com altas razões Si/Al, o processo de dessilicação é fundamental para a formação de mesoporos, já que o silício é o componente majoritário da estrutura. Sendo assim, o tratamento ácido seguido pelo tratamento básico foi o que gerou maior volume de mesoporos, além dos maiores tamanhos de poros. Todavia, sua baixa área específica interna ocasionada principalmente pela redução da área de microporos limita sua aplicação na indústria, sendo sugerida apenas para processos que envolvam produtos e/ou reagentes muito volumosos.

A desaluminação nas condições realizadas, por sua vez, intensificou a cristalinidade das amostras. Também foi capaz de aumentar o volume de mesoporos, porém estes apresentam tamanhos menores em comparação aos outros procedimentos adotados. Juntando estas informações com a preservação da área superficial, tem-se que o tratamento simples de desaluminação melhora ligeiramente as propriedades da zeólita comercial.

O tratamento simples de dessilicação, por sua vez, causou uma grande perda na área específica da zeólita original. O volume de mesoporos formados no processo não compensa os demais danos causados às propriedades do material. O baixo volume de gás adsorvido, registrado em sua isoterma de adsorção e dessorção, confirma o prejuízo ocasionado às propriedades da zeólita. Porém, um posterior processo de desaluminação acaba sendo facilitado pela melhora da difusão nos poros da zeólita dessilicada, beneficiando significativamente o desempenho do material.

De fato, o tratamento conjunto de dessilicação seguido de desaluminação conferiu características desejáveis ao material. Além de um significativo aumento no tamanho médio dos poros, este tratamento foi o único a apresentar um acréscimo tanto no volume de mesoporos quanto no de microporos, acarretando, por consequência, num aumento da área específica. Somando-se a isto, ainda, a alta cristalinidade obtida pela amostra, tem-se que este processo foi o que obteve o material com melhores propriedades e maiores aplicações.



## REFERÊNCIAS

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent 3702886 A, 1972.

ASTM. D5758-01(2015) Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction, **ASTM International**, 2015.

BARRER, R. M.; MAKKI, M. B. Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 42, p. 1481–1487, 1964.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances, v. 73, p. 373–380, 1950.

BELCHINSKAYA, L.; NOVIKOVA, L.; KHOKHLOV, V.; TKHI, J. L. Contribution of Ion-Exchange and Non-Ion-Exchange Reactions to Sorption of Ammonium Ions by Natural and Activated Aluminosilicate Sorbent., **Journal of Applied Chemistry**, v. 2013, 9 p., 2013.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, p. 170–180, 2009.

BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólita Y desaluminizadas: Investigação das interações fluido-sólido**. 2011. 163 p. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2011.

BRADLEY, S. A. Zeolites in Industrial Separations and Catalysis. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**. p. 85–160, 2010.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, v. 60, p. 309–319, 1936.

ČIŽMEK, A.; SUBOTIĆ, B.; ŠMIT, I.; TONEJC, A.; AIELLO, R.; CREA, F.; NASTRO, A. Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of ‘activated’ silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content. **Microporous Mater.**, v. 8, p. 159–169, 1997.

DA LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Série Tecnologia Mineral**, v. 68, 35 p., 1995.

DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, n. C, p. 180–189, 2015.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210–213, 2000.

FRANTZ, T. S.; DA ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. **Estudo de zeólitas do tipo zsm-5 para aplicação em processos de captura de co2: síntese e caracterização**. 7 p., 2002.

FU, X.; SHENG, X.; ZHOU, Y.; FU, Z.; ZHAO, S.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. One-step synthesis of hierarchical aluminosilicates using alkoxy-functionalized ionic liquid as a novel template. **New J. Chem.**, v. 40, n. 7, p. 6036–6045, 2016.

GIANNETTO, G. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales, **Editorial Innovación Tecnológica**. 1990.

GIUDICI, R. **Synthesis, dealumination, and adsorption behavior of mordenite extrudates**, 1999. 140 p. Dissertação de Doutorado em Ciências Técnicas. Instituto Federal de Tecnologia de Zurique. Zurique-Suíça, 1999.

GRECCO, S. de T. F.; RANGEL, M. do C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 53–58, 2004a.

GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004b.

HASAN, Z.; JUN, J. W.; KIM, C.; JEONG, K.; JEONG, S.; JHUNG, S. H. Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 469–474, 2015.

ISHII, Y.; NISHIWAKI, Y.; AL-ZUBAIDI, A.; KAWASAKI, S. Pore size determination in ordered mesoporous materials using powder X-ray diffraction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 18120–18130, 2013.

IUPAC. Recommendations for the porous solids. v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

JUN, Y.; LEE, S.; LEE, K.; CHOI, M. Effects of secondary mesoporosity and zeolite crystallinity on catalyst deactivation of ZSM-5 in propanal conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 16–23, 2017.

LIPPENS, B. C.; DE BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, p. 319–323, 1965.

MAJANO, G.; MINTOVA, S.; OVSITSER, O.; MIHAILOVA, B.; BEIN, T. Zeolite Beta nanosized assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 227–235, 2005.

MARCILLY, C. R. **Petrole et Techniques**, v. 328, p. 12, 1986.

MELO, J. H. de S. **Diferentes rotas para promoção de mesoporosidade em zeólitas para aplicação como suporte de catalisadores**. 2017. 99 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2017.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**. 2012. 147 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2012.

MIRANDA, A. V. **Avaliação do desempenho das zeólitas hzsm-5 e hmcm-22 no craqueamento do n-octano**. 2009. 117 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2009.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminação para Desidratação de Álcoois**. 2013. 107 p. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2013.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO J.; NARA, Y.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 8, p. 882–883, 2000.

OZANSOY KASAP, B.; MARCHENKO, S. V.; SOLDATKIN, O. O.; DZYADEVYCH, S. V. Biosensors Based on Nano-Gold / Zeolite- Modified Ion Selective Field-Effect Transistors for Creatinine Detection. **Nanoscale Research Letters**. 11 p. 2017.

PUJARI, A. A.; CHADBOURNE, J. J.; WARD, A. J.; COSTANZO, L.; MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. The use of acidic task-specific ionic liquids in the formation of high surface area mesoporous silica. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 1997–2000, 2009.

SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, M. H. Chimie minéralogique — Reproduction de la Lévyne, **H. Compt. Rend.**, v. 54, p. 324, 1862.

SCHIPPER, P. H.; DWYER, F. G.; SPARRELL, P. T.; MIZRAHI, S.; HERBST, J. A. Zeolite Zsm-5 in Fluid Catalytic Cracking - Performance, Benefits, and Applications. **Acs Symposium Series**, v. 375, p. 64–86, 1988.

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

SUN, H.; PENG, P.; WANG, Y.; LI, C.; SUBHAN, F.; BAI, P.; XING, W.; ZHANG, Z.; LIU, Z.; YAN, Z. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication-dealumination. **Journal of Porous Materials**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2017.

VERBOEKEND, D. **New Hierarchical Zeolite Catalysts by Post-Synthetic Design**. 2012. 221 p. Dissertação de Doutorado em Ciências. Instituto Federal de Tecnologia de Zurique. Zurique-Suíça, 2012.

WEI, Y.; PARMENTIER, T. E.; DE JONG, K. P.; ZEČEVIĆ, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000.

XIN, H.; LI, X.; FANG, Y.; YI, X.; HU, W.; CHU, Y.; ZHANG, F.; ZHENG, A.; ZHANG, H.; LI, X. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 204–215, 2014.

ZHOU, F.; GAO, Y.; WU, G.; MA, F.; LIU, C. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 96–107, 2017.

ZIMMERMANN, N. E. R.; HARANCZYK, M. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective, **Crystal Growth and Design**, 19 p., 2016.