

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO ZSM-5 A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

TESE DE DOUTORADO

DEIZI VANESSA PERON

**Porto Alegre
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO ZSM-5 A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

Deizi Vanessa Peron

Tese de Doutorado apresentado como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de
Transporte e Operações Unitárias

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Coorientador:

Prof^a. Dr^a. Michèle Óberson de Souza

Colaborador :

Dr. Andrei Khodakov

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO ZSM-5 A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE, elaborada por Deizi Vanessa Peron como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dr. Anderson Joel Schwanke / Pesquisador IQ-UFRGS

Dr. Guilherme de Souza / Secretaria do Meio Ambiente e
Infraestrutura do RS

Prof^a. Dr^a. Juliana da Silveira Espindola / FURG – Santo Antônio da
Patrulha

AGRADECIMENTOS

É um momento de grande emoção, poder agradecer a finalização dessa etapa. Não sei nem por onde começar, mas vamos lá.

O meu primeiro e geral agradecimento é para as forças divinas que sempre me guiaram e protegeram nesse caminho, que por muitas vezes não é tão simples assim quanto parece.

Esse título de doutora, não teria sido alcançado e sem sentido algum se não fosse pela minha família. Meus pais Victor e Inês, que apesar da pouca escolaridade sempre acreditaram que eu deveria e iria conseguir alcançar meus objetivos estudando. Aos meus irmãos Alexsandro e André, minha nona Teresina, minha cunhada Angélica e minha afilhadinha Isabela, assim como todo restante da minha família, vocês foram minha base e sempre serão o motivo da minha inspiração.

Aos meus orientadores, Dr. Andrei, Dr^a. Liliana, Dr^a. Michèle e Dr. Nilson. Vocês me mostraram que uma orientação é muito mais que uma passagem de conhecimento técnica. Que muito além de um DOUTOR, você deve ser HUMANO. Agradeço por cada palavra de consolo, cada apoio nos momentos difíceis, vocês foram sem igual. Obrigada pela oportunidade.

Essa vida acadêmica me trouxe presentes, mais precisamente três irmãs e não tenho palavras suficientes para agradecer a Deus por isso. A graduação, minha eterna roommate Ana Katiuce, o mestrado a nossa amada Márcia e o doutorado a querida Janice. É claro que, junto com elas vieram muitas outras pessoas também, porém eu quero que saibam que vocês foram e são as minhas melhores, todas as nossas horas e horas e mais horas de conversas, fizeram com que eu pudesse superar cada obstáculo. A família que Deus me deixou escolher.

Agradecimento muito forte também aos verdadeiros amigos que fiz nessa caminhada, Rosi, Patrícia, Guilherme, Melissa, Tiago e a Vanessa (que cuida de mim quando estou doente, com sua bolsa quente, a minha acompanhante de médicos). Meu mais sincero, obrigada.

Um agradecimento muito especial ao Paulo, que apesar do pouco tempo disponível, ajudou de forma assídua e incansável para que essa tese tivesse tomado forma, ajudando também a encontrar as referências que não tinha santo que fizesse eu encontrar e por me ajudar incansavelmente com essas coisas de formatação do Word. Além do suporte emocional. Foste de suma importância nesse momento da minha vida, muito obrigada.

Aos meus colegas e amigos do laboratório LPR e do LASOP, em especial a Nathália, Marcela, Kelin, Thaís, Keila, Paola, Cassandra, Fernanda, Felipe, Lucas e Renata, por todos os momentos compartilhados.

Ao James, que no início do desenvolvimento da tese auxiliou muito nos experimentos, tendo um papel muito importante para que os resultados fossem obtidos, além do apoio emocional.

Aos membros da banca examinadora, por toda a disponibilidade e atenção dada ao trabalho.

À CAPES pela bolsa de doutorado e pela bolsa de doutorado sanduíche.

À UFRGS, em especial ao PPGEQ pela oportunidade de me tornar doutora.

Finalmente, a todas as pessoas que, de uma ou outra forma, direta ou indiretamente, colaboraram na execução desse trabalho.

RESUMO

A busca pela utilização de fontes alternativas de silício para a síntese de zeólitas apresenta grande potencial na produção de estruturas microporosas com custo mais acessível. Entre as diversas fontes alternativas de silício existentes destaca-se a cinza volante, proveniente da combustão do carvão mineral, a qual é constituída predominantemente por sílica (SiO_2). Dentre as diversas gamas das aplicações de zeólitas, destaca-se a sua utilização como catalisadores. Catalisadores bifuncionais de zeólita e metal possuem inúmeras aplicações na indústria química. No entanto, o principal desafio na concepção destes catalisadores consiste na localização de sítios ativos do íon metálico e dos sítios ácidos da estrutura da zeólita. Neste contexto, este estudo objetivou a obtenção da zeólita ZSM-5, utilizando cinzas volantes da Mina Candiota como fonte alternativa de sílica. Para tal, foi desenvolvido um planejamento experimental a fim de avaliar os parâmetros mais adequados no processo de extração da sílica da cinza (tempo, temperatura e concentração de agente mineralizante) para a obtenção da zeólita ZSM-5. A zeólita ZSM-5 sintetizada foi estudada a fim de avaliar os processos de dessilicação e desaluminação, bem como os tratamentos combinados e seus efeitos sobre a estrutura e acidez quando a mesma possui grande tamanho de cristais, utilizando como reação modelo a acilação do anisol. O trabalho também propõe o estudo de uma nova abordagem para a obtenção de catalisadores compostos de níquel-zeólita de forma seletiva em três zeólitas diferentes, ZSM-5 sintetizada com sílica extraída da cinza do carvão, ZSM-5 e BETA comercial (*Zeolyst*). Para isto, foi estudada a inserção de partículas subnanométricas de metal no interior dos poros das zeólitas a fim de se obter uma estreita proximidade com os sítios ácidos, a partir da extração do metal da superfície externa da zeólita utilizando o ácido poli(4-estireno sulfônico). Os materiais obtidos foram avaliados cataliticamente e em dois tipos de reação de hidrogenação, com tolueno e 1,3,5 – triisopropilbenzeno. A sílica extraída, a zeólita sintetizada e os catalisadores bifuncionais foram caracterizados por DRX, FTIR, XPS, FRX, adsorção e dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas, TPR e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados obtidos por FRX mostram que as cinzas apresentaram teores de SiO_2 (63,8%) e Al_2O_3 (20,0%) em massa, como componentes majoritários. As análises de difração de Raios-X indicaram que a sílica extraída se apresenta em sua forma amorfa e após a síntese da zeólita, apresenta estrutura cristalina característica de zeólitas do tipo MFI e área superficial específica de

460 m² g⁻¹, similar a zeólita comercial (450 m² g⁻¹). Os tratamentos de dessilicação e desaluminação, resultaram em fissuras na estrutura do tipo folha e outros defeitos claramente visíveis na superfície dos cristalitos da zeólita. Pela análise de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al e DRX, observou-se apenas pequenas modificações na estrutura da zeólita. Além disso, a acidez total de Brønsted não é significativamente afetada pelos tratamentos. As zeólitas tratadas com maior acidez na superfície externa mostraram maior atividade na acilação de anisol com ácido hexanóico. Nos catalisadores preparados por impregnação, as partículas de metal da superfície externa das zeólitas ZSM-5 e BEA foram seletivamente removidas por extração com moléculas volumosas do polímero ácido poli(4-estireno sulfônico), confirmados por resultados de FRX e XPS. Os catalisadores de zeólita e níquel testados na reação de hidrogenação de tolueno possuem a formação majoritária de metilciclohexeno, produto esperado da reação. Considerando os catalisadores após a extração, estes apresentaram maior seletividade para produtos de hidroalquilação de tolueno, sendo observados, substancialmente nas zeólitas contendo níquel apenas no interior dos microporos de zeólita. A modificação da seletividade foi atribuída à sinergia das reações de hidrogenação e alquilação devido à proximidade dos sítios metálicos e ácidos localizados no interior dos poros zeólitas.

Palavras-chave: cinzas volantes; ZSM-5; acilação; catalisador bifuncional; hidrogenação; hidroalquilação; níquel.

ABSTRACT

The search for the use of alternative sources of silicon for the synthesis of zeolites presents great potential in the production of microporous structures with more accessible cost. Among the various alternative sources of silicon, fly ash comes from the combustion of coal, which consists predominantly of silica (SiO_2). Among the various ranges of zeolite applications, it is noteworthy to use them as catalysts. Bifunctional zeolite and metal catalysts have numerous applications in the chemical industry. However, the main challenge in the design of these catalysts is the location of active sites of the metal ion and the acid sites of the zeolite structure. In this context, this study aimed to obtain ZSM-5 zeolite, using fly ash from Candiota Mine as an alternative source of silica. For this, an experimental design was developed in order to evaluate the most adequate parameters in the silica extraction process (time, temperature and concentration of mineralizing agent) to obtain ZSM-5 zeolite. The ZSM-5 synthesized zeolite was studied in order to evaluate the desilication and desalination processes, as well as the combined treatments and their effects on the structure and acidity when the same has a large size of crystals, using as model reaction the acylation of the anisole. The work also proposes the study of a new approach to obtain catalysts composed of nickel-zeolite selectively in three different zeolites, ZSM-5 synthesized with silica extracted from coal ash, ZSM-5 and commercial BETA (Zeolyst). For this, the insertion of subnanometric metal particles inside the pores of the zeolites was studied in order to obtain a close proximity to the acid sites, from the extraction of the metal from the external surface of the zeolite using with poly(4-styrenesulfonic acid). The obtained materials were evaluated catalytically and in two types of hydrogenation reaction, with toluene and 1,3,5-triisopropylbenzene. The extracted silica, the synthesized zeolite and the bifunctional catalysts were characterized by XRD, FTIR, XPS, FRX, adsorption and desorption of nitrogen at low temperatures, TPR and scanning and transmission electron microscopy. The results obtained by FRX show that ashes presented SiO_2 (63.8 %) and Al_2O_3 (20.0 %) by mass, as major components. X-ray diffraction analysis indicated that the silica extracted appears in its amorphous form and after the synthesis of the zeolite, has crystalline structure characteristic of MFI-type zeolites and a specific surface area of $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar to commercial zeolite ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Desilication and desalination treatments resulted in cracks in the leaf-like structure and other defects clearly visible on the surface of the zeolite crystallites.

By NMR analysis of ^{29}Si and ^{27}Al and XRD, only minor changes in zeolite structure were observed. In addition, Brønsted's total acidity is not significantly affected by treatments. The zeolites treated with higher acidity on the outer surface showed higher activity in the acylation of anisole with hexanoic acid. In the catalysts prepared by impregnation, the outer surface metal particles of the ZSM-5 and BEA zeolites were selectively removed by extraction with voluminous with poly(4-styrenesulfonic acid) polymer molecules, confirmed by FRX and XPS results. The zeolite and nickel catalysts tested in the hydrogenation reaction of toluene have the major formation of methylcyclohexene, the expected product of the reaction. Considering the catalysts after the extraction, these showed higher selectivity for hydroalkylation products of toluene, being observed, substantially in zeolites containing nickel only inside the zeolite micropores. Modification of the selectivity was attributed to the synergy of the hydrogenation and alkylation reactions due to the proximity of the metallic and acidic sites located inside the zeolite pores.

Keywords: fly ash; ZSM-5; acylation; bifunctional catalyst; hydrogenation; hydroalkylation; nickel.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
SUMÁRIO.....	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
CAPÍTULO 1	15
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos	18
CAPÍTULO 2	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Zeólitas.....	19
2.1.1. Contexto histórico	19
2.1.2 Estrutura	21
2.1.3 Propriedades das zeólitas	25
2.2. Síntese hidrotérmica	31
2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício	33
2.3. Zeólita ZSM-5 (MFI).....	35
2.4. Catalisadores bifuncionais	40
2.5. Catálise heterogênea	41
2.5.1. Zeólitas hierárquicas	43
2.5.2. Hidrogenação do tolueno	46
2.5.3. Acilação do anisol	48
CAPÍTULO 3	50
3. MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1 Materiais	52
3.2. Métodos	53
3.2.1. Extração de sílica das cinzas volantes.....	53
3.2.2 Síntese da zeólita ZSM-5	55
3.2.3 Fenômenos de superfície externa em grandes tamanhos de partículas para a zeólita L-ZSM-5 nos tratamentos de dessilicação e desaluminação	57
3.2.4 Preparação dos catalisadores	59
3.2.5 Tratamento ácido.....	60
3.2.6 Testes catalíticos de hidrogenação com tolueno e 1,3,5 - triisopropilbenzeno	61
3.2.7 Testes catalíticos de acilação com anisol	63
3.3. Caracterizações	64
3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	64
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	64
3.3.3 Isotermas e adsorção e dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas (-196 °C).....	65
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	65
3.3.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)	66
3.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	66

3.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	66
3.3.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	66
3.3.10 Espectrometria de massa por íons secundários (ToF-SIMS).....	67
CAPÍTULO 4.....	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1. Extração de sílica e síntese da zeólita ZSM-5 a partir de cinzas volantes.....	68
4.1.1. Fluorescência de raios-X da cinza volante (FRX).....	68
4.1.2 Difração de raios-X da cinza volante (DRX).....	69
4.1.3 Extração da sílica.....	70
4.1.4 Efeito dos parâmetros experimentais na eficiência da extração da sílica....	73
4.1.5 Zeólita ZSM-5.....	76
4.2 Fenômenos de superfície externa em grandes tamanhos de partículas para a zeólita L-ZSM-5 nos tratamentos de dessilicação e desaluminação.....	77
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	77
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.2.3 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à baixas temperaturas (-196 °C) e Fluorescência de Raios-X (FRX).....	80
4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	83
4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	87
4.2.6 Espectrometria de massa por íons secundários (ToF-SIMS).....	89
4.2.7 Testes catalíticos de acilação.....	91
4.3 Desenvolvimento de catalisadores com nanopartículas metálicas seletivamente distribuídas nos poros das zeólitas.....	93
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	93
4.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à baixas temperaturas (-196 °C), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).....	95
4.3.3 Redução à Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	101
4.3.4 Testes catalíticos de hidrogenação.....	111
5. CONCLUSÕES.....	116
4.3 Sugestão para trabalhos futuros.....	117
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Zeólita natural heulandita encontrada em Kilmalcom na Escócia, normalmente exposta em museus.	20
Figura 2 - Unidade básica de uma zeólita.	22
Figura 3 - Unidades secundárias das zeólitas.	23
Figura 4 - Esquema da formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros para a formação de subunidades de construção (SSU).	24
Figura 5 - Possível intercambialidade entre os dois sítios ácidos.	28
Figura 6 – Unidade pentasil.	36
Figura 7 - Estruturas da zeólita ZSM-5 (MFI) ilustrando os poros retos e sinusoidais e as intersecções dos poros.	36
Figura 8 - Curvas sigmóides típicas apresentando a cinética de cristalização da zeólita ZSM-5 em função do tempo.	37
Figura 9 - Catálise seletiva de forma: (a) reagente, (b) produto e (c) estado de transição. Fonte: Smart; Moore (2005).	43
Figura 10 - Representação da criação de mesoporos para as variadas relações Si/Al para a zeólita ZSM-5.	45
Figura 11 - Esquema reacional para a hidrogenação do tolueno.	47
Figura 12 - Esquema do mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno.	47
Figura 13 - Esquema geral para as reações de acilação.	48
Figura 14 - Fluxograma geral das etapas desenvolvidas	51
Figura 15 - Fluxograma do processo de extração da sílica de cinza de carvão com NaOH.	53
Figura 16 - Fluxograma do processo de síntese da zeólita L-ZSM5.	56
Figura 17 – Fluxograma para os tratamentos na inserção de mesoporosidade... ..	58
Figura 18 - Fluxograma das etapas de impregnação das zeólitas.	60
Figura 19 – Estrutura do ácido poli(4-estireno sulfônico).	60
Figura 20 - Fluxograma para a processo de tratamento ácido dos catalisadores.	61
Figura 21 – Molécula de tolueno e 1-3-5 – triisopropilbenzeno utilizadas nos testes catalíticos.	62
Figura 22 - Fluxograma das etapas realizadas para as reações de hidrogenação.	63
Figura 23 - Fluxograma das etapas realizadas para as reações de acilação.	64
Figura 24 - Difratoograma de raios-X da cinza volante da combustão em leito borbulhante.	69
Figura 25 - Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela temperatura de processo ($C_{\text{NaOH}}=3 \text{ mol L}^{-1}$).	73
Figura 26 - Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela concentração de NaOH ($T=100 \text{ }^\circ\text{C}$).	74
Figura 27 - Gráfico de contorno da concentração de NaOH pela temperatura ($t=48 \text{ h}$).	74
Figura 28 - Difratoograma de raios-X para a sílica extraída das cinzas volantes do carvão de Candiota.	75
Figura 29 - Difratoograma de raios-X da zeólita comercial e da ZSM-5 sintetizada.	76
Figura 30 - Padrões de DRX das zeólitas ZSM-5.	77
Figura 31 – Imagens de MEV para as zeólitas L-ZSM-5 (a), DeSi (b), DeAl (c), DeSiDeAl (d), DeAlDeSi (e).	79

Figura 32 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas L-ZSM-5 desaluminada e desaluminada-dessilicada (a), dessilicada e dessilicada-desaluminada (b).....	81
Figura 33 - Curvas de distribuição dos mesoporos BJH.....	82
Figura 34 - Espectro das zeólitas ZSM-5 ^{27}Al RMN-MAS (a) e ^{29}Si RMN-MAS (b).	84
Figura 35 - Espectro de deconvolução para ^{29}Si RMN-MAS para a zeólita L-ZSM-5.....	86
Figura 36 - Espectros de FTIR de Py adsorvida sobre ZSM-5 desaluminada e desaluminada dessilicada (a), dessilicada e dessilicada-desaluminada (b).	87
Figura 37 - Acilação do anisol com ácido hexanóico.....	91
Figura 38 - Conversão de anisol sobre zeólitas em função da conversão total de sítios ácidos de Brønsted medida por adsorção de Py (a) e uma concentração de sítios de ácido de Brønsted na superfície externa da zeólita (b).....	92
Figura 39 - Imagens de MEV para as os catalisadores a) Ni/L-ZSM-5 e b) Ni/L-ZSM-5 AT.	94
Figura 40 - Imagens de TEM para as os catalisadores a) Ni/S-ZSM-5 e b) Ni/S-ZSM-5 AT.	94
Figura 41 - Imagens de TEM para as os catalisadores a) Ni/BEA e b) Ni/BEA AT.	94
Figura 42 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas dos catalisadores de níquel suportados por diferentes zeólitas a) L-ZSM5, b) S-ZSM5 e c) BEA, antes e após o tratamento com PSSA.	98
Figura 43 – Difractogramas dos catalisadores de níquel suportados por diferentes zeólitas a) L-ZSM5, b) S-ZSM5 e c) BEA, antes e após o tratamento com PSSA.....	100
Figura 44 - Perfis de TPR de catalisadores de níquel-zeólita a) L-ZSM-5 b) S-ZSM-5 e c) BEA antes e após tratamento com PSSA.....	102
Figura 45 - Espectros Ni 2p XPS dos catalisadores níquel-zeólita a) L-ZSM-5 b) S-ZSM-5 e c) BEA antes e após o tratamento com PSSA.	106
Figura 46 - Espectros de FTIR para os catalisadores a)L-ZSM-5, b)S-ZSM-5 e c) BEA observados após a adsorção de piridina.....	108
Figura 47 - Conversão de tolueno nos catalisadores de níquel suportados em zeólitas.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais marcos históricos das zeólitas.	20
Tabela 2 - Fontes alternativas de silício.	34
Tabela 3 - Exemplos de processos industriais onde são aplicados a zeólita ZSM-5.	38
Tabela 4 - Listagem de reagentes utilizados nos experimentos da presente pesquisa.	52
Tabela 5 – Planejamento experimental adotado na extração da sílica das cinzas de carvão.	54
Tabela 6 - Composição química das cinzas volantes.	68
Tabela 7 - Condições dos ensaios do delineamento composto central rotacional (DCCR) para o estudo das variáveis que influenciam na extração da sílica de cinza de carvão, temperatura de aquecimento, tempo e concentração da solução de NaOH, e respostas de massa e de rendimento de sílica extraída.	71
Tabela 8 - Análise dos efeitos das variáveis: tempo de extração, temperatura de aquecimento da mistura da cinza com o NaOH, concentração da solução de NaOH, do processo de extração no rendimento de sílica.	72
Tabela 9 – Composição química da sílica extraída.	76
Tabela 10 - Propriedades texturais e composição química das zeólitas ZSM-5.	80
Tabela 11 - Frações de átomos de alumínio em diferentes coordenações para ²⁷ Al RMN-MAS.	85
Tabela 12 - Intensidade integrada (%) dos picos de RMN-MAS de ²⁹ Si relacionando unidades de construção Si (nAl) e razão Si/Al calculada a partir de RMN-MAS ²⁹ Si.	86
Tabela 13 - Concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas ZSM-5.	88
Tabela 14 - Intensidades dos fragmentos contendo silício e alumínio medidos por ToF-SIMS.	89
Tabela 15 - Caracterização dos catalisadores.	96
Tabela 16 - Acidez catalítica medida por razões de adsorção de Py, Ni/Si e Si/Al medidas por FRX e XPS.	104
Tabela 17 - Desempenho catalítico na conversão de tolueno (T = 150 °C, P = 20 bar, t = 1 h) e TIPB (T = 180 °C, P = 20 bar, t = 3 h).	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAS	Sítios ácidos de Brønsted
BEA	Zeólita BETA comercial (<i>Zeolyst</i>)
DCCR	Delineamento composto central rotacional
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LAS	Sítios ácidos de Lewis
L-ZSM-5	Zeólita sintetizada a partir da sílica extraída da cinza do carvão mineral
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ni/BEA	Catalisador de níquel suportado na zeólita BETA comercial
Ni/BEA AT	Catalisador de níquel suportado na zeólita BETA comercial após o tratamento com PSSA
Ni/L-ZSM-5	Catalisador de níquel suportado na zeólita ZSM-5, sintetizada com a sílica extraída da cinza do carvão
Ni/L-ZSM-5 AT	Catalisador de níquel suportado na zeólita ZSM-5, sintetizada com a sílica extraída da cinza do carvão após o tratamento com PSSA
Ni/S-ZSM-5	Catalisador de níquel suportado na zeólita ZSM-5 comercial
Ni/S-ZSM-5 AT	Catalisador de níquel suportado na zeólita ZSM-5 comercial após o tratamento com PSSA
PSSA	Poli(4-estireno sulfônico)
Py	Piridina
S-ZSM-5	Zeólita ZSM-5 comercial (<i>Zeolyst</i>)
TIPB	1,3,5 - triisopropilbenzeno
TPR	Redução à Temperatura Programada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X
CBV 2314	Nome comercial para a zeólita ZSM-5 (<i>Zeolyst</i>)
CP814E*	Nome comercial para a zeólita BETA (<i>Zeolyst</i>)
DeSi	Zeólita L-ZSM-5 dessilicada
DeSiDeAl	Zeólita L-ZSM-5 dessilicada e desaluminada
DeAl	Zeólita L-ZSM-5 desaluminada
DeAlDeSi	Zeólita L-ZSM-5 desaluminada e dessilicada

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais cristalinos microporosos formados pela união de tetraedros de silício e alumínio coordenados por átomos de oxigênio. Devido às suas propriedades ácidas e porosidade, são consideradas importantes adsorventes, suportes catalisadores. Como catalisadores, as zeólitas são extensivamente utilizadas para o refino do petróleo (GUINET; GILSON, 2002; VERMEIREN; GILSON, 2009) em reações de craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, isomerização, alquilação, etc, bem como em processos químicos como, oxidação, hidrogenação e muitas outras reações industriais envolvendo compostos orgânicos. Além disso, as zeólitas também são utilizadas na síntese de produtos químicos finos a partir de biomassa (HÉROGUEL; ROZMYSŁOWICZ; LUTERBACHER, 2015; HUBER; CORTRIGHT; DUMESIC, 2004).

Para a síntese de zeólitas, usualmente, são empregadas fontes comerciais de silício e alumínio, as quais podem possuir um elevado custo e gerar resíduos durante seu processo de obtenção. Desta forma, vários esforços vêm sendo realizados em obter zeólitas a partir de resíduos industriais. Neste contexto, resíduos que contenham silício e alumínio em sua composição e apresentem granulometria muito fina, como rejeito de caulim e cinzas volantes, demonstram serem uma ótima fonte alternativa para esse tipo de síntese (FENG et al., 2018b; FLORES, 2016; LIU et al., 2018; MISSENGUE et al., 2017; MORAES, 2014; PEDROLO et al., 2017; SIVALINGAM; SEN, 2018; ZEN, 2016). O interesse na utilização das cinzas volantes é devido à semelhança entre a composição química das cinzas de carvão, com o material precursor das zeólitas naturais (material vulcânico) e pela sua disponibilidade.

Mais de 40 % da energia elétrica mundial é proveniente da combustão do carvão mineral (OECD, 2016) produzindo uma quantidade significativa (10 ~ 15 % em massa) de resíduos sólidos. O Brasil possui 0,6 % das reservas mundiais de carvão mineral e no

ano de 2018 foi responsável pela produção de 1,2 % do carvão mineral comercializado no mundo (BP, 2019).

Estes resíduos são também conhecidos como subprodutos da combustão de carvão, formados predominantemente pelas cinzas volantes, que são carregadas pelos gases de combustão. Tal fato ocasiona um grande interesse na utilização desse resíduo para a síntese de zeólitas e o qual é normalmente descartado em aterros ou dispostos nas cavas de mineração. Desta forma, pode-se agregar valor ao rejeito, o qual pode ser transformado em catalisador, ou um suporte de catalisador, e aplicado para os mais variados tipos e reações, agregando valor ao rejeito.

Os benefícios das zeólitas para muitas aplicações industriais surgem da sua estrutura cristalina regular, alta área superficial específica, porosidade desenvolvida, acidez intrínseca e a oportunidade de introduzir funcionalidades como cátions metálicos, aglomerados metálicos, complexos orgânicos ou enzimas. O tipo de acidez, a quantidade de sítios ácidos, a força e as possíveis sinergias com outros locais ativos das zeólitas são extremamente importantes para aplicações catalíticas de materiais a base de zeólita. O pequeno tamanho dos poros pode resultar em efeitos de seletividade de forma em reações catalíticas, quando o tamanho dos produtos de reação, intermediários ou reagentes pode ser limitado pelo tamanho dos microporos das zeólitas. (SMIT; MAESEN, 2008).

Diversos esforços têm sido utilizados para melhorar a acessibilidade dos sítios ativos das zeólitas, localizados no interior dos cristais da zeólita. Uma das abordagens mais comuns é a síntese de zeólitas com estrutura de poros, combinando mesoporos e macroporos à microporosidade intrínseca das zeólitas. A adição desses macroporos podem levar a uma melhora no seu tempo de vida e uma extensa rede mesoporosa e macroporosa de zeólitas hierárquicas, pode facilitar significativamente a difusão de moléculas e produtos e reagentes (JIAO et al., 2015; LI et al., 2018; WEISSENBERGER et al., 2019).

Na literatura, encontram-se diferentes trabalhos empregando catalisadores compósitos contendo ambas as fases ativas, de metal e zeólitas. Estes estudos

demonstraram um desempenho catalítico promissor na conversão direta de gás de síntese em produtos de valor agregado, tais como combustíveis líquidos a partir de gás de síntese (SUBRAMANIAN et al., 2016; ZHANG et al., 2014) ou dimetil éter (YANG et al., 2010).

O níquel pode ser utilizado em catalisadores de zeólita como uma alternativa aos metais nobres, devido ao seu custo não ser tão elevado em relação a outros metais, como cobalto, paládio, platina, e por apresentar um desempenho satisfatório, além de boa disponibilidade. Catalisadores de níquel-zeólita têm encontrado a sua aplicação em muitas reações importantes: hidrogenação, isomerização, desidrogenação, oxidação, oligomerização, aromatização, produção de hidrogênio, preparação de nanotubos de carbono, redução de NO_x e hidrocrackeamento, apresentando resultados satisfatórios nas mais variadas áreas aplicadas (MASALSKA, 2005; VITALE et al., 2013).

Os catalisadores de metal-zeólita exibem frequentemente um comportamento complexo devido à sua composição e estrutura multicomponente. As concentrações e a atividade intrínseca dos sítios metálicos e ácidos e, em particular, sua localização são de extrema importância para a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (CARVALHO et al., 2017; ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1999). A seletividade da reação é frequentemente afetada pela chamada “afinidade do local” (WEISZ, 1962), podendo ser afetada pela proximidade de sítios metálicos e ácidos. Além disso, para muitas reações, a presença de nanopartículas metálicas na superfície externa da zeólita pode ser indesejável e mesmo prejudicial para o desempenho catalítico.

Frente a esse cenário, verifica-se a importância do estudo da utilização das cinzas volantes provenientes da combustão do carvão mineral para síntese de materiais zeolíticos, bem como a sua aplicação como suporte e catalisador. Assim, pretende-se dar uma nova abordagem para a síntese de catalisadores compostos de níquel-zeólita, contendo seletivamente partículas metálicas subnanométricas ocluídas nos microporos das zeólitas.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a utilização das cinzas volantes provenientes da combustão de carvão mineral da Mina Candiota (RS) como fonte de silício para a síntese da zeólita do tipo ZSM-5, empregada como suporte e catalisador em reações modelos de acilação e hidrogenação, bem como o estudo de catalisadores bifuncionais. Como objetivos específicos desse trabalho tem-se:

- estudar o processo de extração da sílica contida nas cinzas volantes de carvão a fim de obter as condições favoráveis de extração, avaliando a influência da temperatura, da concentração da solução alcalina (NaOH) e do tempo de reação para otimizar o rendimento;
- determinar as condições de síntese da zeólita do tipo ZSM-5 (L-ZSM-5) utilizando a sílica extraída das cinzas volantes por tratamento hidrotérmico alcalino convencional;
- caracterizar a zeólita sintetizada através de diferentes técnicas de caracterizações e compará-la com uma zeólita comercial do tipo ZSM-5;
- avaliar a influência de duas rotas para a introdução de mesoporos na estrutura da zeólita por dessilicação, desaluminação e a combinação das duas na zeólita sintetizada (L-ZSM-5), verificando o seu desempenho na reação modelo de acilação do anisol;
- utilizar a zeólita L-ZSM-5, e mais duas zeólitas comerciais da *Zeolist* CBV 2314 (S-ZSM-5) e CP814E* (BEA) como suporte de catalisadores de hidrogenação a base de níquel, antes e após o tratamento com o ácido poli(4-estireno sulfônico);
- avaliar a conversão e seletividade dos catalisadores antes e após o tratamento ácido, em função da localização das partículas metálicas nos microporos do suporte, nas reações de hidrogenação do tolueno e do 1,3,5 – triisopropilbenzeno.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos que são relevantes para o desenvolvimento da tese, como as propriedades das zeólitas, sua estrutura, método hidrotérmico de síntese, estudo da zeólita ZSM-5 e catalisadores bifuncionais.

2.1. Zeólitas

2.1.1. Contexto histórico

Em 1756, surgiu o primeiro registro histórico das zeólita, o sueco Alex Fredrik Cronstedt fez a descoberta da estibilita. Após dois anos, Cronstedt publicou anonimamente na “*Essay Towards a System Minerology*”, a introdução da classificação mineralógica das zeólitas (GUISNET; GILSON, 2002). O termo zeólita foi utilizado pela primeira vez para designar o nome a uma família de silicatos minerais, que são encontrados na natureza, e que possuem propriedades específicas, como a desorção reversível da água e troca iônica. O termo “zeólita” tem origem do grego, “zeo” (ferver) e “lithus” (pedra), pedra que ferve, uma vez que, quando o material era exposto à chama, havia a liberação de água, ‘fervia’ (GIANNETTO P, 2000).

Inicialmente esses materiais eram conhecidos pela sua beleza, utilizados normalmente em ornamentações ou expostos em museus, um exemplo dessas zeólitas está apresentado na Figura 1. Porém só mais tarde, a partir de 1920, começaram os estudos sobre a estrutura e a possível relação entre a porosidade e propriedades físico-químicas do material. Na mesma década, Wiegel e Steinhoff atribuíram a possibilidade da entrada seletiva de moléculas com determinadas dimensões nos poros das zeólitas à existência de porosidade nas zeólitas. Assim, quando moléculas possuem dimensões menores que o tamanho dos poros do mineral, o acesso é permitido. Quando as dimensões da molécula são maiores que o tamanho dos poros, o acesso não ocorre (GUISNET, RIBEIRO, 2006).



Figura 1 - Zeólita natural heulandita encontrada em Kilmalcom na Escócia, normalmente exposta em museus.

Fonte: Muller (2013).

Na década de 40 (1949) surgiram as primeiras zeólitas sintéticas. A primeira a ser sintetizada foi a mordenita e em seguida a produção comercial da zeólita A ou também conhecida como LTA (“Linde Type A”), X (LTX “Linde Type X”), e Y (LTY “Linde Type Y”) (SHERMAN, 1999). Na Tabela 1 é possível observar este evento dentro do contexto histórico de desenvolvimento do estudo de zeólitas.

Tabela 1 - Principais marcos históricos das zeólitas.

1756	Descrição das zeólitas naturais por Cronstedt
1836	Berzelius cria o termo “catálise”
1862	<i>St. Claire Deville</i> , faz a primeira síntese hidrotérmica para a obtenção da zeólita levitina
1932	<i>McBain</i> cria o termo “peneira molecular”
1930 - 1940	Primeiros trabalhos de Barrer em adsorção e síntese
1949 – 1954	Síntese das zeólitas A, Y, X e sua comercialização pela <i>Union Carbide</i> .
1962	A <i>Mobil Oil Company</i> inicia o uso da zeólita X para o craqueamento catalítico
1960 - 1970	É sintetizada a ZSM-5 (<i>Mobil</i>), USY (<i>Grace</i>) dando início ao desenvolvimento de processos seletivos, como a isomerização de xilenos, conversão do metanol em gasolina, etc
1974	Utilização da zeólita do tipo A para a fabricação de detergentes, substituindo os poluentes polifosfatos
1985	<i>Mobil</i> utiliza a zeólita ZSM-5 para a conversão do metanol em gasolina
1992	<i>Mobil</i> inicia a síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41
1994	Corma inicia a síntese de zeólitas nanocristalinas e suas modificações
1995	Geração de mesoporosidade hierárquica em zeólitas

Fonte: Adaptado de Guisnet, Gilson (2002).

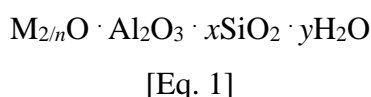
O grande momento de desenvolvimento para a área das zeólitas foi nas décadas de 80 e 90, quando a demanda por materiais microporosos começou a aumentar, gerando assim, o desenvolvimento de materiais para atender as aplicações nas mais variadas reações. Em relação às aplicações catalíticas, visto que as zeólitas naturais nem sempre eram utilizadas devido às suas características como, defeitos estruturais e impurezas presentes na estrutura (SHERMAN, 1999), foi necessário sintetizar materiais equivalentes, porém a partir de reagentes com pureza controlada.

No decorrer de toda a história, várias propriedades vantajosas foram sendo controladas nos materiais zeolíticos, tais como, formato das cavidades e canais com dimensões que favorecem reações envolvendo a maioria das moléculas de uso industrial; elevada área superficial específica e, como também a presença de sítios ácidos ativos com concentração e força que podem ser modificadas dependendo de sua aplicação (LUNA; SCHUCHARDT, 2001a).

Segundo a *International Zeolite Association (IZA)*, existem 800 diferentes tipos de zeólitas, as quais são classificadas em 245 tipos (referente à sua estrutura) que são descritas por códigos compostos por três letras, onde usualmente refere-se ao nome do mineral que deu origem à zeólita ou nome da empresa que a descobriu (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

2.1.2 Estrutura

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem sua estrutura baseada em um arranjo tridimensional de tetraedro TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados por seus átomos de oxigênio para formar subunidades e finalmente grandes redes constituindo blocos idênticos (células elementares) (GUISNET; RIBEIRO, 2006), podendo ser representada pela seguinte fórmula empírica, Equação 1:



Onde n representa a valência do cátion M , y representa a quantidade de moléculas de água presente nas cavidades das estruturas da zeólita e x geralmente é maior ou igual a 2, correspondendo à quantidade de moléculas de sílica nas cavidades da zeólita.

Na Figura 2 é apresentada a unidade básica de um grande número de zeólitas nas quais o átomo de silício como também os átomos de alumínio são encontrados no centro do tetraedro, ligados também a cátions compensadores de carga, normalmente cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, normalmente Na^+ , K^+ , ou Ca^{+2} , formando canais e cavidades interconectadas com dimensões moleculares, .

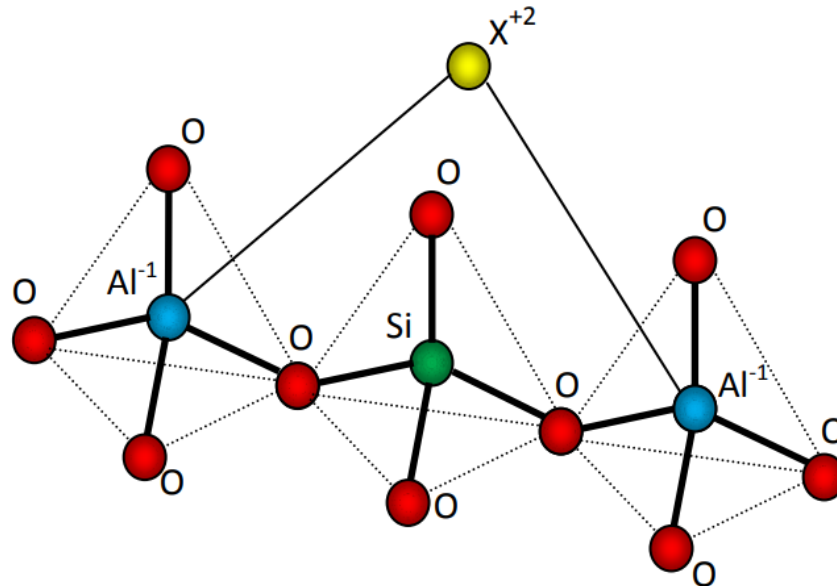


Figura 2 - Unidade básica de uma zeólita.
Fonte: Luz (1995).

As unidades primárias das zeólitas (PBU's) iniciam a formação das unidades de construção mais complexas, também ditas como secundária (SBU), correspondendo a arranjos constituídos por anéis (R) Simples (S) ou duplos (D) de quatro, seis ou oito tetraedros (D4R, S4R, D6R, S6R, D8R, S8R) conforme apresentados na Figura 3 (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Dessa forma, redes tridimensionais são formadas correspondendo a materiais cristalinos e microporosos. É importante ressaltar que devido à presença dos átomos de alumínio na estrutura das zeólitas, encontram-se nas cavidades íons compensadores de carga. Igualmente, devido à alta polaridade do sólido há água e outras moléculas adsorvidas nos poros das zeólitas. Por serem microporosas, as zeólitas apresentam uma alta área superficial específica interna em relação a área externa. Como os poros das zeólitas podem ter dimensões variadas dependendo do tipo de arranjo entre as unidades secundárias, esses podem permitir ou não transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. A Figura 4 ilustra essa propriedade das zeólitas (LUZ, 1995).

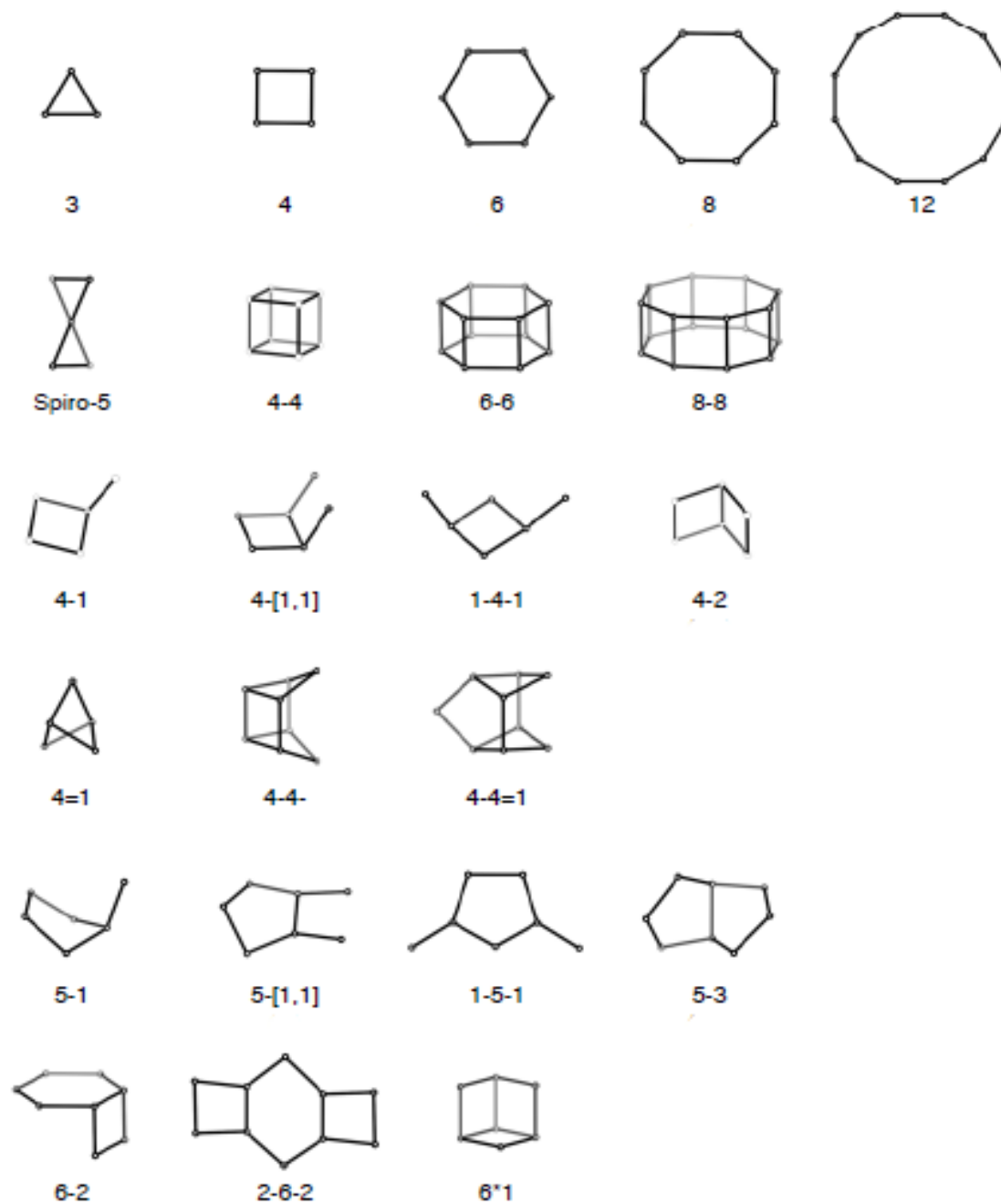


Figura 3 - Unidades secundárias das zeólitas.
 Fonte: Baerlocher; Mccusker; Olson (2007).

As estruturas também podem ser descritas através das Subunidades de Construção (SSU de “*Structural SubUnits*”), por exemplo as unidades pentasil e sodalita. Esse tipo de estrutura é formada pela combinação das SBU, possuindo a vantagem de fornecer precursores ao meio reacional para o crescimento dos cristais, como representado pela Figura 4 (BRAGA; MORGON, 2007).

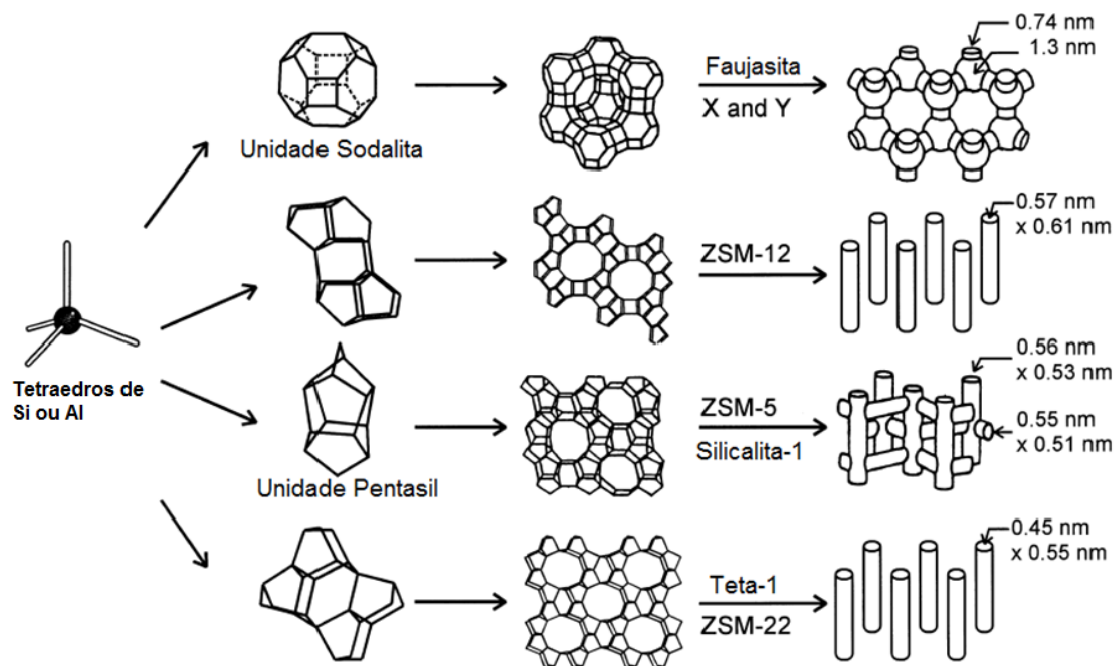


Figura 4 - Esquema da formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros para a formação de subunidades de construção (SSU).

Fonte: Weitkamp (2000).

Tendo em vista que podem ser sintetizados materiais com características estruturais das zeólitas (cristalinidade e porosidade), mas com outras relações de silício e alumínio, a definição de zeólitas evoluiu. Uma das definições mais abrangentes é: materiais microporosos, aluminossilicatos cristalinos de elementos alcalinos, elementos de terras raras ou outros metais monovalentes ou multivalentes (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas, por possuírem variadas propriedades são muito empregadas em processos catalíticos. As principais propriedades envolvidas são: presença de centros ácidos fortes, elevada área superficial específica, elevada capacidade de troca iônica, elevada estabilidade térmica, sistema de microporos definidos com precisão gerando canais organizados. Dentro das propriedades catalíticas, o grande benefício associado às zeólitas é relativo à obtenção de elevadas seletividades as quais estão diretamente relacionadas com a localização dos sítios ativos e a dimensão da porosidade que podem ser selecionadas de acordo com os produtos reacionais visados (CARVALHO et al., 2017; CHAL et al., 2011; WEI et al., 2015).

2.1.3 Propriedades das zeólitas

Dentro das propriedades das zeólitas, podem se destacar a capacidade de troca iônica, acidez, adsorção, estabilidade térmica e hidrotérmica. Esta versatilidade que proporciona a aplicação das zeólitas nos mais variados ramos da indústria.

2.1.3.1 Troca Iônica

A troca iônica é uma propriedade intrínseca da maioria das zeólitas pelo fato de possuir íons compensadores de carga, presentes na rede cristalina. A título de exemplo, pode-se citar as zeólitas baseadas em aluminossilicatos. Essas, são formadas de tetraedros SiO_4 (valência de silício é +4) e AlO_4 (valência de alumínio é +3) ligados pelos oxigênios, portanto a presença do alumínio leva a unidades carregadas negativamente (uma carga negativa por alumínio), sendo que cátions são necessários para compensar essas cargas negativas da estrutura. A presença desses íons compensadores de carga nas cavidades das zeólitas dão origem a um número importante de aplicações diretas (troca de cátions), ou indiretas, como um meio de controlar o espaço nas cavidades dependendo do tamanho do íon compensador ou de sua localização na estrutura da zeólita. Estes cátions podem ser qualquer um dos metais ou complexos dos mesmos, ou cátions de alquilamônio (TOWNSEND; COKER, 2001a). Isso faz com que a capacidade de troca iônica esteja relacionada com a razão entre silício e alumínio. Essas aplicações, portanto, levam em consideração as propriedades das zeólitas usadas na área da catálise ou da sorção de gás (TOWNSEND; COKER, 2001b).

Como agente de troca iônica, as zeólitas podem ser aplicadas em: substituição de fosfatos em detergentes; fertilizantes e condicionamento de solos; tratamento de drenagens ácidas de minas e redução da lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Geralmente as zeólitas apresentam propriedades de troca iônica distintas dos minerais, resinas e argilas devida à localização dos cátions de compensação se encontrarem preferencialmente nos microporos. Isto é particularmente verdadeiro no que diz respeito aos efeitos de exclusão: dado que os canais microporosos das zeólitas são de dimensão comparável às dimensões típicas dos cátions, estes podem ser excluídos da totalidade ou de parte da superfície interna da zeólita, em função da sua dimensão. Alternativamente, ao ser de tamanho compatível, o tamanho do cátion pode

ser tal que a troca completa não seja possível sem que haja preenchimento de todo o espaço disponível (TOWNSEND; COKER, 2001a).

A reação de troca iônica é aquela que melhor pode ser considerada como envolvendo as fases “*bulk*”, não se trata essencialmente de uma reação superficial. Em segundo lugar, a reação é estequiométrica, sendo a neutralidade elétrica de cada fase mantida durante todo o processo de troca. Por estas razões, não é útil referir-se ao processo como sendo de adsorção, não só porque a adsorção é frequentemente de natureza não estequiométrica, mas também porque o próprio termo implica que a reação está confinada a superfícies ou interfaces. Em termos das fases “*bulk*”, refere-se geralmente ao trocador (zeólita) e à solução externa, mas é importante ter em mente que a solução externa é também uma fase trocadora. Para o caso mais simples, temos, portanto, duas fases de troca, sejam elas uma zeólita mais a solução eletrolítica externa, ou um sal fundido em equilíbrio com uma zeólita, ou duas zeólitas juntas (FYFE et al., 1986).

O resultado da troca pode resultar em uma limitação da miscibilidade mútua. Isotermas que descrevem tais reações de troca exibem histerese onde os caminhos direto e reverso não coincidem. Na faixa de composições onde duas fases sólidas coexistem, o caminho direto e indireto da isoterma correm aproximadamente em paralelo ao eixo de composição da fase sólida (TOWNSEND; COKER, 2001a). A não coincidência de trajetórias de troca numa isoterma pode, no entanto, ser causada por fatores que não sejam a miscibilidade limitada do membro final da troca, ou seja, quando as isotermas são medidas sem permitir um tempo suficiente para alcançar o equilíbrio, ou quando ocorrem alterações irreversíveis na amostra durante a troca direta (TOWNSEND; COKER, 2001a).

A troca iônica é utilizada nos mais diversos estudos, como na remoção de dimetil sulfeto por adsorção em zeólitas trocadas ionicamente (HWANG; TAI, 2010), zeólita P como catalisador nanoestruturado para produção de biodiesel (AL-ANI et al., 2019), zeólita X para dessulfurização por adsorção seletiva do gás residual de Claus (CHEN et al., 2018) e também a dessulfuração de diesel utilizando zeólita Y (BHANDARI et al., 2006). Esses são alguns exemplos dentre muitos, onde a troca iônica é essencial para que o processo ocorra de forma desejada.

2.1.3.2 Acidez

A versatilidade das propriedades ácidas das zeólitas ocorre devido à existência de redes cristalograficamente desiguais e diferentes ambientes dos átomos da estrutura (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Ao projetar zeólitas com alta atividade e seletividade, é necessária uma caracterização detalhada dos sítios ativos, incluindo sua natureza, número, força e distribuição, sendo importante determinar a correlação entre essas propriedades e a atividade catalítica. No entanto, a determinação da acidez das zeólitas é muitas vezes difícil devido à presença de dois tipos de sítios ácidos, de Brønsted e de Lewis, e a possível existência de uma distribuição heterogênea das forças ácidas (FARNETH; GORTE, 1995).

No que diz respeito à compreensão da acidez em sólidos, a visão protônica, de Brønsted-Lowry, e a eletrônica, de Lewis, respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é notável nos processos que envolvem craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos. A acidez de Lewis, por outro lado, é geralmente associada aos sistemas não próticos decorrentes da interação com metais, especialmente os metais de transição, aptos a receber elétrons. Com frequência tais metais constituem catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a capacidade de processarem com eficiência diversas reações químicas (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Os sítios ácidos Brønsted em zeólitas são atribuídos a grupos hidroxila em ponte entre átomos de silício e alumínio da estrutura. Estes sítios podem ser formalmente representados como Si-O(H)-Al. As distâncias Si-O e Al-O e o ângulo Si-O-Al são os parâmetros estruturais mais importantes que influenciam a acidez dos grupos OH localizados nas cavidades internas. O número de sítios ácidos de Brønsted é igual ao número de estruturas tetraédricas $[MO_4]^-$, onde existe um cátion trivalente como por exemplo o Al^{3+} , na rede de silicatos da zeólitas, enquanto a força desses sítios depende (1) da estrutura da zeólita, (2) da relação entre íons silício e metal trivalente, e (3) da natureza do íon metálico trivalente na estrutura (BARTHOMEUF; MALLMANN, 1988; PAUKSHTIS; YURCHENKO, 1983).

Nos sítios ácidos de Brønsted a carga negativa da estrutura pode ser equilibrada não só por prótons, mas também por cátions alcalinos monovalentes, cátions alcalinos terrosos bivalente, íons metálicos monovalentes e bivalente de transição e, mais raramente, também por elementos trivalentes (Al^{3+} em posição extra estrutural) (CHESTER; DEROUANE, 2009).

Os sítios ácidos de Lewis são essencialmente receptores de elétrons e podem ser cátions ou diferentes espécies de alumínio; estes últimos são conhecidos como os chamados sítios verdadeiros de Lewis. Alguns autores propõem que, para as zeólitas, a acidez de Lewis relacionada aos átomos de alumínio em estrutura trigonal é originada pela desidroxilação térmica dos sítios de Brønsted, como ilustrado na Figura 5 (JACOBS; BEYER, 1979). Por outro lado, outros grupos de pesquisa levantaram a hipótese de que os sítios de Lewis são compostos por espécies extra estruturais de alumínio, lixiviadas da estrutura das zeólitas durante tratamentos químicos ou térmicos severos que induzem uma desaluminação (PÖPPL; RUDOLF; MICHEL, 1998; REMY et al., 1996; SHANNON et al., 1985).

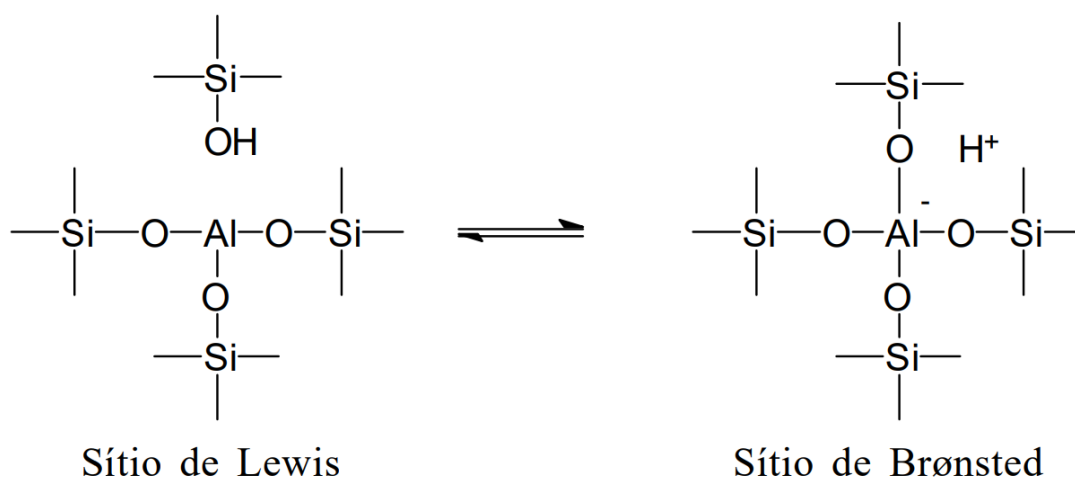


Figura 5 - Possível intercambialidade entre os dois sítios ácidos.

Fonte: Bond (1987).

A quantidade de sítios ácidos está associada à razão Si/Al ou SiO₂/Al₂O₃. Quanto menor esta razão, mais alumínio está presente na estrutura e maior é a quantidade de cátions de compensação, acarretando em um aumento do número de sítios ácidos, no caso da zeólita se encontrar na forma protônica (THOMAS, 1992). Essa geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes. Quanto maior for o número de átomos de Al, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se a razão de Si/Al da zeólita, a estrutura também perde estabilidade, podendo danificar ou até mesmo destruir o arranjo cristalino. Se a densidade de sítios ácidos de Brønsted for baixa, a força do ácido é elevada, pois os prótons não dissociados pouco interagem uns com os outros. Com o objetivo de aumentar a força dos sítios ácidos e a estabilidade

da estrutura, são preparadas zeólitas com baixo teor de alumínio (processo de desaluminação) (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Diferentes moléculas são usadas como sondas para determinação da acidez das zeólitas como por exemplo piridina e colidina e, uma variedade de técnicas experimentais são empregadas para caracterizar os sítios ácidos. Métodos espectroscópicos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) são frequentemente utilizados, bem como a dessorção a temperatura programada (TPD) e a microcalorimetria. A TPD (FARNETH; GORTE, 1995; KARGE; DONDUR; WEITKAMP, 1991) ou a microcalorimetria por adsorção (AUROUX, 2002) das moléculas sondas fornecem informações sobre a força e distribuição dos sítios ácidos, enquanto a espectrometria por IR permite determinar não apenas a densidade, mas também a força dos centros ácidos. Nos experimentos de TPD as temperaturas máximas de pico nos termogramas são influenciadas pela força do sítio ácido, a estrutura da zeólita e a taxa de aquecimento (SHEN; AUROUX, 2004). Informações adicionais sobre a natureza dos sítios ácidos e sua força podem ser obtidas associando a espectroscopia IR ou calorimetria (BORGES; DE MACEDO, 2016).

2.1.3.3 Adsorção

A adsorção de gases, vapores e líquidos, utilizando zeólitas, possui consideráveis aplicações na purificação e separação por peneiramento molecular (FLANIGEN, 1984). McBain, em 1932, propôs o conceito de “peneira molecular” para descrever materiais, tal como as zeólitas, que apresentassem uma adsorção seletiva de compostos (SZOSTAK, 1989).

Como adsorvente, as zeólitas podem ser aplicadas em: purificação de gás natural ou de combustão (FIRST; HASAN; FLOUDAS, 2014), pela remoção de dióxido de carbono (CO₂) (BELTRAO-NUNES et al., 2019); descontaminação de águas com metais pesados como mercúrio (Hg) (YUREKLI, 2016); fracionamentos de gases (DIK et al., 2019); remoção de SO_x; recuperação de águas poluídas por compostos orgânicos e inorgânicos. E em separação “*bulk*”, as zeólitas podem ser aplicadas em: filtragem do ar, para remoção de sólidos suspensos; separação de aminoácidos; separação de solventes orgânicos; separação do O₂ do ar; separação de CO₂, SO₂, NH₃ (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Esta capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada com vários fatores, como a distribuição e número de cátions em sua estrutura porosa, relação Si/Al,

tamanho e forma dos poros, polaridade e tamanho das moléculas adsorvidas, presença de água e outros gases, poros de tamanhos bem definidos, que permitem uma seletividade em relação à forma e tamanho dos adsorbatos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Condições experimentais como pressão e temperatura também estão entre os fatores que influenciam a capacidade de adsorção das zeólitas. A capacidade de adsorção seletiva das zeólitas para as moléculas polares aumenta quando a relação Si/Al diminui (CALLEJA; PAU; CALLES, 1998). Esse fenômeno ocorre devido a um aumento do campo elétrico nos poros das zeólitas induzido pelo aumento do número de sítios carregados presentes na superfície interna das mesmas.

O tamanho dos poros deve ser adequado para permitir que as moléculas adsorvidas acessem estes canais. Nas baixas pressões, as moléculas adsorvidas têm a tendência de ocupar as posições onde as interações adsorbato-adsorbato são menores que as interações adsorbato-poro, correspondendo às posições energeticamente mais favoráveis. Em altas pressões, as moléculas adsorvidas podem ocupar a região central dos poros e o aumento do seu empacotamento leva à maior densidade (AUKETT et al., 1992; SAMIOS et al., 1997, 2000).

Quando outras resistências de transporte estão ausentes, a taxa de adsorção de moléculas de partículas esféricas sob condições isotérmicas é uma função da difusividade efetiva (D_e) e do tamanho do cristal da zeólita (SAN YOU; KIM; SEO, 2000). Assim, para um determinado tipo de zeólita (YUCEL; RUTHVEN, 1980), a taxa de adsorção é fortemente dependente do tamanho do cristal da zeólita. Em alguns sistemas de adsorção, a D_e muda (aumenta) com o tamanho do cristal. (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

2.1.3.4 Estabilidade

As zeólitas possuem elevada estabilidade térmica, que varia em uma ampla faixa de temperatura em função da composição química. A temperatura de decomposição dos materiais com baixo teor de sílica é cerca de 700 °C, enquanto nas zeólitas com alto teor de sílica, este valor pode chegar a 1300 °C. As zeólitas de baixo teor de sílica são instáveis em ácido, enquanto as zeólitas com alto teor de sílica são estáveis em ácidos minerais em ebulição, embora instáveis em solução básica. As zeólitas de baixo teor de sílica tendem a ter estruturas com 4, 6 e 8 MR (do inglês “*Member Rings*”), enquanto as zeólitas mais silícicas contêm 5 MR. As zeólitas de baixo teor de sílica são hidrofílicas,

enquanto as zeólitas de alto teor de sílica são hidrofóbicas e a transição ocorre em torno de relações Si/Al de aproximadamente 10 (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A estabilidade química e térmica das zeólitas depende essencialmente do teor de alumínio tetraédrico na estrutura. Assim, é de particular interesse o controle da relação Si/Al da zeólita, mantendo a topologia e a cristalinidade da estrutura. A desaluminação da estrutura da zeólita pode ser obtida, por exemplo, por tratamento hidrotérmico da forma substituída de amônio da zeólita ("ultra-estabilização"), ou por tratamento químico da zeólita com reagentes adequados na fase de vapor a altas temperaturas ou em solução (por exemplo, ácidos, agentes quelantes, sais) (ENGELHARDT; MICHEL, 1987; SCHERZER, 1984).

As propriedades de estabilidade térmica e química enunciadas permitem que as zeólitas encontrem aplicações como catalisadores em altas temperaturas e a sua regeneração oxidativa (refino do petróleo, por exemplo) (TOWNSEND; COKER, 2001b).

Deve-se notar os limites de estabilidade das zeólitas quando os processos de troca iônica são realizados. Muitas zeólitas comumente utilizadas, como as zeólitas A e X, são hidroliticamente instáveis em soluções de pH levemente ácido, o que acarreta a remoção rápida do alumínio da estrutura. Em zeólitas com elevado teor de alumínio ($\text{Si/Al} > 100$), isto pode levar à ruptura da estrutura cristalina (COOK et al., 1982). Além disso, é importante considerar os limites fora dos quais pode ocorrer precipitação de sais básicos. As zeólitas exibem uma reação alcalina em seu ambiente e, na presença de muitos cátions de metais de transição, os sais básicos podem ser precipitados se os cuidados adequados não forem tomados (BARRER; TOWNSEND, 1976). Deve-se também estar ciente de que muitos íons metálicos são especiados em solução. Caso a especiação ocorra de forma significativa (SPOSITO et al., 1981, 1983).

2.2. Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita como uma reação química de adição, na qual pelo menos duas substâncias reagem para se transformarem em zeólitas por cristalização, em condições definidas e constantes de temperatura e pressão e excesso de água. Na síntese das zeólitas há a possibilidade de cristalizar mais de uma fase zeolítica, segundo a Regra de Ostwald das transformações sucessivas, pois a fase menos estável cristaliza primeiro, para então se transformar nas outras fases mais estáveis (GIANNETTO, 2000). O termo hidrotérmico é de origem puramente geológica

e diz respeito à ação da água a temperaturas e pressões, conduzindo a formação de vários minerais e rochas na crosta terrestre (FERRET, 2004). Segundo Breck (1975), mesmo que as condições utilizadas em laboratório sejam extremamente inferiores às condições de formação de minerais na natureza é possível realizar a síntese de zeólitas a partir de reagentes em sistema fechado e utilizando baixas temperaturas. Ainda segundo Breck (1975), as condições gerais para a síntese de zeólitas são: hidrogel de um aluminossilicato supersaturado ou sólidos amorfos, como matéria-prima; pH elevado por hidróxido de metais alcalinos ou outra base forte; baixa temperatura; sistema fechado a pressão constante. Este hidrogel pode ser de uma solução aquosa, sólida reativa, solução coloidal ou aluminossilicatos reativos.

O processo de síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser dividido em três momentos: período de indução, nucleação e cristalização. O período de indução inicia quando a mistura dos reagentes alcança a temperatura de trabalho da síntese e conclui-se com o surgimento dos primeiros cristais. Neste período é determinada a distribuição de íons silicato e aluminato, formam-se núcleos estáveis e a cristalização destes até um tamanho detectável pela técnica de caracterização adotada. As interações são intermediadas por pequenas frações da solução, como monômeros de silicatos. A nucleação é o produto de uma cadeia de eventos, desde a formação de uma estrutura randômica até a formação de uma estrutura regular. Após o início da reação, a mistura de reagentes produz um material de origem heterogênea, um gel que pode ser coloidal e invisível a olho nu (a primeira fase amorfa), e ao atingir o equilíbrio químico, toma uma forma semi-organizada estruturalmente (a segunda fase amorfa). Após esta fase, ocorre a nucleação propriamente dita, acontece o estabelecimento de estruturas suficientemente regulares sem uma distribuição espacial ordenada (CUNDY; COX, 2003).

A cristalização das zeólitas é lenta, em relação a cristalização iônica ou molecular, e ocorre principalmente por adsorção de camadas que se integram as superfícies de núcleos já formados, se espalham lateralmente, sofrem nucleação de uma nova camada. A integração entre camadas é mais lenta que a integração núcleo-camada. O mecanismo de formação de zeólitas, ainda segundo Cundy e Cox (2003), depende de um processo localizado de construção, não de uma montagem de grandes unidades pré-formadas, como afirmam algumas teorias de crescimento. Nem todas as unidades formadas serão um produto cristalino.

2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício

A síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício e alumínio são rotas promissoras para a obtenção de materiais zeolíticos (BORTOLATTO, 2014). Esse processo de síntese é conhecido por ser complexo, pois todos os parâmetros, incluindo composição do gel, temperatura, tempo e natureza dos materiais de partida, contribuem de uma forma específica para o processo de cristalização (CUNDY; COX, 2003). A síntese de zeólitas como um processo de reação-cristalização de multifases, geralmente, envolvendo pelo menos uma fase líquida e fases sólidas, tanto cristalinas quanto amorfas. Muitas zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 até 200 °C. As zeólitas baseadas em aluminosilicatos são normalmente sintetizadas sob condições hidrotérmicas a partir de géis reativos em meios alcalinos. Uma alternativa é baseada em composições contendo flúor como meio mineralizador, neste caso o pH pode ser muito mais baixo. Esta última abordagem tem a vantagem de (i) as taxas de nucleação serem reduzidas de modo a que se formem cristais maiores e (ii) na síntese de zeólitas o pH ácido ou neutro facilita a incorporação estrutural de heteroátomos onde as espécies precursoras seriam precipitadas (por exemplo, como hidróxidos) com pH mais elevado (CUNDY; COX, 2003).

A Tabela 2 apresenta uma lista de diferentes fontes alternativas de silício utilizadas e as respectivas zeólitas. Deve-se observar que as fontes de silício e alumínio exercem uma grande influência no tamanho das partículas, difusividade, cristalinidade (fases mais estáveis, menor a dissolução) afetando as características químicas e morfológicas da zeólita sintetizada (PETKOWICZ, 2009a; SCHWANKE; BALZER; PERGHER, 2017). Quando fontes naturais são empregadas, acrescenta-se ao sistema alguns contaminantes que podem permanecer insolúveis no processo de cristalização, podendo ocasionar a gênese de zeólitas não desejáveis no processo de síntese. Nas aplicações de menor nobreza, utilizam-se fontes de materiais menos puros a fim de reduzir os custos (KÜHL, 2001). Alguns trabalhos indicam que a fonte de silício empregada é um fator decisivo para o raio crítico de crescimento do núcleo da zeólita (FAN et al., 2007).

Tabela 2 - Fontes alternativas de silício.

Fonte Silício	Tipo de zeólita
Casca de Arroz	A e Y
	BEA
	X
	ZSM-5
	NaX
	ZSM-48
Caulim	A
	SOD
	JBW
	CAN
	MOR
Cinza de carvão	NaP1
	A e Y
	X
	ANA
Diatomita	NaY
	Y
	MOR
	MFI
Minerais de argila	P
	ZSM-5
	MOR

Fonte: Petkowicz (2009b) e Schwanke; Balzer; Pergher (2017).

Dentre as fontes alternativas para a síntese de zeólita, pode-se destacar a cinza de carvão, obtida através da combustão do carvão mineral para a produção de energia elétrica que gera grandes quantidades de subprodutos, sendo os principais as cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias. Dentre estes subprodutos a cinza volante é a mais abundante, pois o carvão brasileiro contém alto teor de cinzas de aproximadamente 50 %. A produção de cinzas no estado do Rio Grande do Sul, chegou em 2016 em 1,5 milhões de toneladas/ano de cinzas volantes e para a cinzas de fundo 700 mil toneladas/ano. Pode-se destacar que, essas cinzas são utilizadas parcialmente por indústrias de concreto e cimento, porém a maior parte delas retorna para as cavas ou aterros (RODHE; MACHADO, 2016)

Segundo o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional de 2018 (EPE, 2018), que refere-se ao ano de 2017, as fontes não renováveis de geração de energia representam 57,1 % da oferta interna. O carvão mineral está em terceiro lugar, representando em 2017, 5,7 %, perdendo apenas para o petróleo e derivados, com 36,4 %, e gás natural com 13,0 %. As fontes renováveis de energia representam 42,9 % da

oferta, sendo elas biomassa da cana (17 %), hidráulica (12 %), lenha e carvão vegetal (8,0 %) e lixívia e outras (5,9 %).

No Brasil as reservas de carvão mineral concentram-se sobre tudo no estado do Rio grande do Sul, com 89,25 % do total, seguido por Santa Catarina com 10,41 % e estados como Paraná e São Paulo, com reservas muito menores, correspondendo a 0,34 % do total (EPE, 2018). A abundância do carvão mineral no estado do Rio Grande do Sul, juntamente com a elevada quantidade de cinzas geradas faz com que os olhares se voltem para o aproveitamento desse resíduo. Uma característica importante dessa cinzas são as elevadas concentrações de silício e alumínio em sua composição, possibilitando o aproveitamento desse material para a síntese de zeólitas, que são matérias com características refinadas e com ampla gama de aplicação (FLORES et al., 2017; PEDROLO et al., 2017; ZEN, 2016)

2.3. Zeólita ZSM-5 (MFI)

A ZSM-5 é considerada um dos mais importantes catalisadores encontrados desde que as propriedades de fissuração da faujasita foram demonstradas no início dos anos 60 por Plank e Rosinsky (OCCELLI et al., 1989). Após a publicação da patente emitida para Argauer e Landolt na Mobil Oil Corp. sobre a síntese da zeólita ZSM-5 (KIRKBY, 2013), a síntese e as aplicações desta nova zeólita sintética tornaram-se foco de pesquisa de muitos cientistas.

Townsend; Coker (2001b) apresentam dois diferentes tipos de síntese da ZSM-5. O primeiro com o uso de materiais ricos em silício e alumínio são retratados como gerando um pequeno número de núcleos que crescem envolvendo um processo de transporte de íons de fase líquida e produzem grandes monocristais de ZSM-5. Já quando se utilizam relações Si/Al elevadas e silicato de sódio monomérico, os resultados são interpretados em termos de numerosos núcleos que rapidamente produzem microcristais de ZSM-5 muito pequenos: estes aparecem diretamente dentro do hidrogel e não são detectáveis por difração de Raios-X.

A zeólita ZSM-5 (MFI) consiste no mais versátil catalisador sólido-ácido conhecido. Há mais de 50 processos que utilizam a zeólita ZSM-5 como um dos principais componentes catalíticos (TANABE; HÖLDERICH, 1999a). É o segundo catalisador de zeólita mais utilizado depois da zeólita Y. A zeólita é formada principalmente por unidades pentasil (ver Figura 6) que estão organizadas como colunas e ligadas entre si como mostrado na Figura 7.

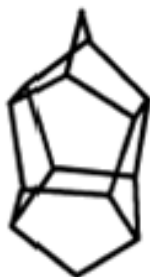


Figura 6 – Unidade pentasil.
Fonte: Auerbach; Carrado; Dutta (2003).

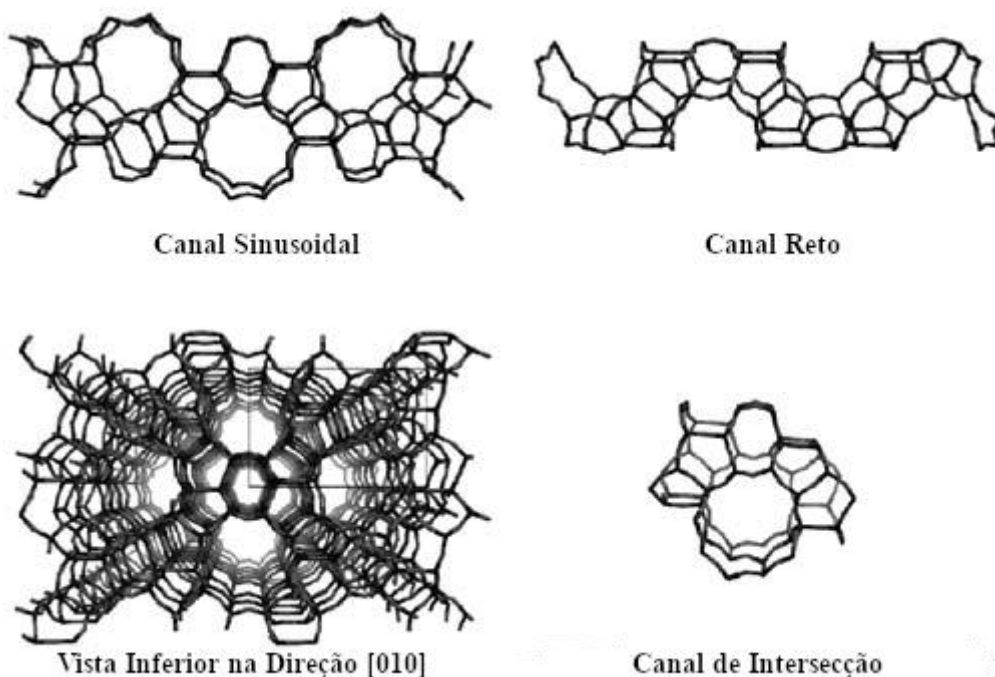


Figura 7 - Estruturas da zeólita ZSM-5 (MFI) ilustrando os poros retos e sinusoidais e as intersecções dos poros.
Fonte: Auerbach; Carrado; Dutta (2003).

Uma vista da estrutura completa abaixo dos canais retilínios é representada no canto inferior esquerdo da Figura 7. Mas esta estrutura é bastante flexível e a simetria cristalográfica exata depende da composição, temperatura e presença de moléculas adsorvidas (VAN KONINGSVELD, 1998; WU et al., 1979). Observa-se, também que há dois canais formados por anéis de 10 membros distintos de aberturas nominalmente de $\sim 5,6 \text{ \AA}$. Embora os canais percorram apenas duas direções cristalográficas, as moléculas podem realmente se mover ao longo das três direções cristalográficas. Para ver isto, imagina-se uma molécula movendo-se através da zeólita.

Uma das razões para a versatilidade catalítica desta zeólita é a ampla gama de composições nas quais ela pode ser preparada. É possível preparar a ZSM-5 com relações Si/Al variando de 8 até o infinito (a forma puramente silícica é também conhecida como silicalita-1). Além disso, é possível preparar materiais com a estrutura MFI com heteroátomos de B, Ga, Fe, Ti ou Co, por exemplo. Essa flexibilidade permite o ajuste de suas propriedades catalíticas para o ideal desejado (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Alguns estudos apontam que existe um efeito do tamanho do cristalito dos catalisadores de zeólita ZSM-5 na alquilação do tolueno com metanol, observando uma maior seletividade ao p-xileno quando o tamanho do cristalito da zeólita ZSM-5 aumenta (GRASSELLI; BRAZDIL, 1985).

Com relação a cristalização, a inclinação da curva de cristalização em relação ao tempo da zeólita ZSM-5 é crescente, à medida que o fornecimento de matéria-prima se torna cada vez mais escasso, a inclinação da curva diminui para zero. A velocidade de cristalização depende diretamente da temperatura. Como resultado, as curvas da cinética de cristalização por tempo são sigmóides, podendo ser observadas na Figura 8.

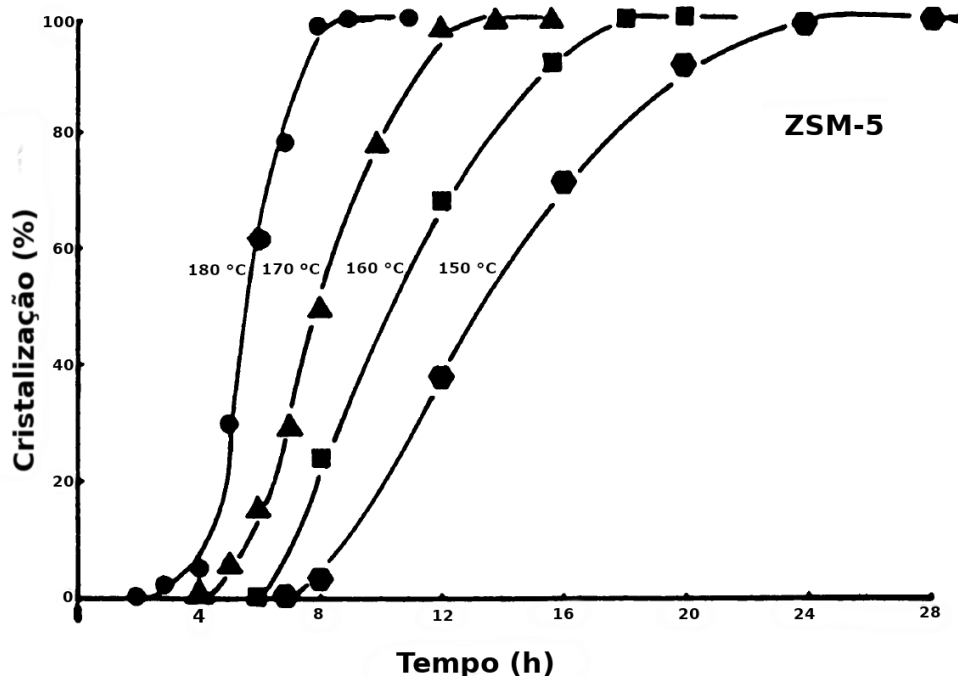


Figura 8 - Curvas sigmóides típicas apresentando a cinética de cristalização da zeólita ZSM-5 em função do tempo.

Fonte: Tanabe; Hölderich (1999b).

A Tabela 3 apresenta alguns dos principais processos industriais que utilizam a zeólita ZSM-5 como catalisador.

Tabela 3 - Exemplos de processos industriais onde são aplicados a zeólita ZSM-5.

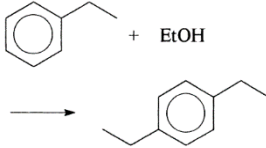
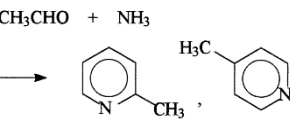
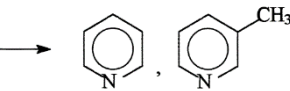
Processo	Catalisador	Empresa	Ano, escala
Processo de alquilação - etileno diluído obtido a partir de gás residual da craqueamento catalítico de fluidos.	H-ZSM-5, fase de vapor H-ZSM-5, fase líquida	Mobil-Badger Mobil-Raytheon EB-Max process	1980, 1 bilhão lb/a 1995, 80 000 t/ano 1992, 10 000 t/a, 100 000 t/a,
Processo de alquilação - 	Tamanho do poro regulado da ZSM-5	Paschim/IPCL	1997, 1000 t/a
Processo de isomerização	H-ZSM-5	Mobil Oil	1990, diversas unidades 1994, 275 000 t/a
Processo de isomerização - C ₄ ' , C ₅ ' → i-C ₄ ' , i-C ₅ '	H-ZSM-5 H-ZSM-5 em leito fluidizado	Mobil/BP/Kellog ISOFIN-process Mobil/Raytheon MOI-process	1994, piloto 1992, 3000 barris por dia de trabalho
Processos de aminação CH ₃ CHO + NH ₃ 	SiO ₂ - Al ₂ O ₃ +ZSM-5 modificado	Koei Chem.	1990, 9000 t/a
Processos de aminação CH ₃ CHO + HCHO + NH ₃ 	SiO ₂ - Al ₂ O ₃ +ZSM-5 modificado. H-ZSM-5 em leito fluidizado	Koei Chem. Nepera	1990, 9000 t/a

Tabela 3 - Continuação.

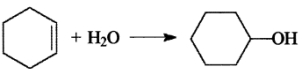
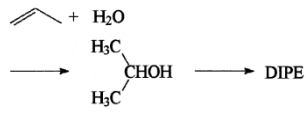
Processo	Catalisador	Empresa	Ano, escala
Processos de craqueamento – Cracking seletivo de parafinas e olefinas de cadeia linear para produção de C ₃ ' e C ₄ '	H-ZSM-5	Mobil	1986
Processos de aromatização - C ₃ , C ₄ → parafinas alquilaromáticas	ZSM-5	Mobil	
Processos de aromatização - C ₃ , C ₄ → aromáticos, nomeadamente p-xilenos	Ga-modificado ZSM-5, Zn- modificado ZSM-5	BP-UOP Cyclar- process	1990, 5000 t/a
Processos de aromatização - C ₄ , C ₅ refinado ou C ₄ , C ₅ fracção C ₅ de Cracking catalítico de fluidos → aromáticos	Óxido metálico modificado na ZSM-5	Asahi Chem. - Sanyo Petrochem., ALPHA-process	1993, 40 000 t/a
Processo de hidrocraqueamento - hidrocraqueamento de gasóleos cera + H ₂ → gasolina	ZSM-5	Mobil	
Processo de hidrocraqueamento - Óleos de cera + H ₂ → Hidrocarbonetos de baixo peso molecular	ZSM-5	Mobil	1981, 1500-15 000 barris por dia
Processos de hidratação - 	Nova e altamente silicioso H- ZSM-5, <1 mm	Asahi Chem.	1990, 80 000 t/a

Tabela 3 - Continuação.

Processo	Catalisador	Empresa	Ano, escala
Processos de hidratação - 	Catalisador ácido H-ZSM-5	<i>Air</i> <i>Products/DOE</i> <i>Mobil</i>	piloto
Metanol para gasolina e para olefina - MeOH/DME → gasolina	ZSM-5	<i>Mobil</i> <i>MTG-process</i>	1985, 14 000 barris por dia
Metanol para gasolina e para olefina - MeOH → C ₃ , C ₄ + gasolina	ZSM-5 modificada	<i>Mobil</i> <i>MTO-process</i>	1985, 160 barris por dia
Processos diversos - CH ₃ Cl → gasolina	ZSM-5 (Si/Al=12)	<i>BP-chemicals</i>	1985

Fonte: Tanabe; Hölderich (1999a).

2.4. Catalisadores bifuncionais

Os métodos convencionais de síntese de catalisadores de zeólita e metal envolvem impregnação com sais metálicos ou mistura mecânica. A mistura mecânica de um zeólita com um catalisador de metal conduz à localização preferencial do metal na superfície externa da zeólita. Durante a impregnação, a distribuição dos cátions dentro da zeólita depende da sua difusividade (STAKHEEV et al., 1992). Em todos os catalisadores preparados por impregnação, uma quantidade considerável de íons metálicos pode ainda ser encontrada na superfície externa da zeólita.

Vários métodos foram propostos ao longo do tempo para sintetizar catalisadores compostos de metal-zeólita com nanopartículas metálicas encapsuladas nos cristais de zeólita e localizadas próximas aos sítios ácidos. He *et al.* (2006), projetaram um catalisador “*core-shell*” com cobalto no núcleo e uma membrana de zeólita ácida na superfície como o invólucro. Outros autores observaram que a fina camada de zeólita na

superfície do catalisador metálico, no entanto, não fornece a interação necessária para a condução de reações eficientes catalisadas por ácido e pode levar a limitações de difusão significativas.

Estudos sobre o desenvolvimento e aplicação de catalisadores bifuncionais vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos. Diversos autores, como Goel; Zones; Iglesia, (2014) e Liu *et al.* (2011), estudaram uma abordagem sintética que foi desenvolvida com base na recristalização da zeólita. Já Knapp *et al.* (1999) avaliaram um procedimento complexo que utiliza sais de haleto de tetraetilamônio e halogênios, desenvolvido para extração de nanopartículas de platina da superfície externa de zeólitas.

Outro método proposto para a extração de nanopartículas de cobalto em catalisadores de zeólitas para a síntese de Fischer-Tropsch foi o uso de ácido tungstofosfórico com a utilização de heteropoliácidos para extração pode representar, no entanto, algum risco devido à possível contaminação dos catalisadores por óxidos insolúveis, que podem ser gerados durante a hidrólise do ânion (CARVALHO *et al.*, 2017).

2.5. Catálise heterogênea

A utilização de zeólitas em reações catalíticas explica-se por uma série de características especiais desses materiais. As zeólitas possuem: (i) elevada área superficial específica e capacidade de adsorção; (ii) propriedades controláveis de adsorção que variam de altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos, como sítios ácidos, onde a concentração e força podem ser controladas dependendo da sua aplicação; (iv) tamanho dos canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas de matéria-prima utilizadas na indústria; e (v) presença de uma complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade, de forma, do reagente, do produto ou da espécie intermediária (descritas a seguir).

A seletividade do reagente, indica que somente moléculas com dimensões inferiores a um tamanho crítico podem acessar os poros e alcançar os sítios ativos para que ocorra a reação. A seletividade de produto indica que somente os produtos com

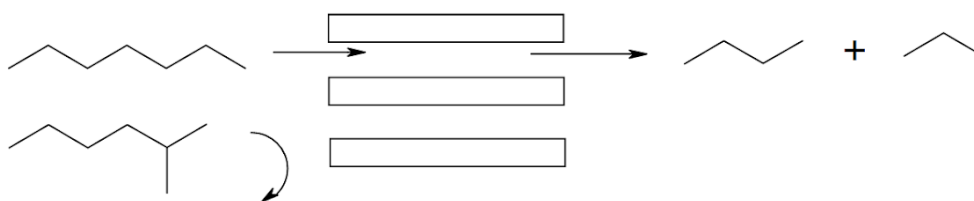
tamanho inferior a uma determinada dimensão podem deixar os sítios ativos e difundir-se pelos canais. Além disso, a seletividade de estado de transição indica que somente certos estados de transição serão formados no interior das cavidades em função do espaço disponível. A Figura 9 mostra um exemplo de seletividade de forma de cada caso acima descrito. Como exemplo de seletividade de reagente tem-se a reação de craqueamento de uma mistura de heptano e metilhexano, para a qual somente o heptano é craqueado em butano, pois o metilhexano não alcança os sítios ativos no interior das cavidades; como seletividade de produto tem-se a alquilação do tolueno, apesar dos orto e meta-xilenos serem produzidos no interior da cavidade junto ao para-xileno, somente esse último é capaz de difundir através da cavidade por possuir um menor impedimento estérico; como seletividade do estado de transição tem-se a transalquilação do dialquilbenzeno para a qual somente um estado de transição consegue se formar o que leva a produção seletiva de 1,3,4-trimetilbenzeno (LUNA; SCHUCHARDT, 2001b; SMART; MOORE, 2005).

Por poder influenciar a seletividade de uma reação, as zeólitas podem ser empregadas para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, prevenindo reações paralelas indesejadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001b).

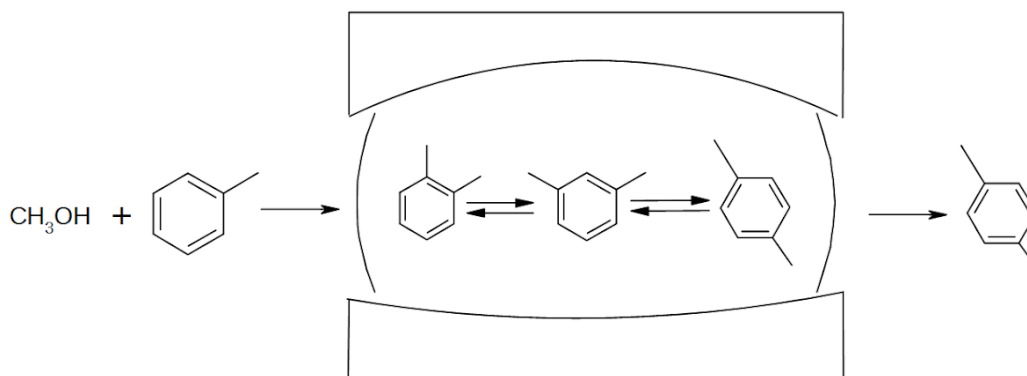
As zeólitas podem apresentar vários tipos de sítios catalíticos ativos como por exemplo, sítios ácidos de Brønsted, de Lewis ou sítios ativos de reação de oxidação (HUNGER et al., 2000; TUSTIN; RULE, 1994). Além disso, a possibilidade de ancoragem de sítios catalíticos ativos em zeólitas expande ilimitadamente as possíveis aplicações destes materiais no campo da catálise (GANSCHOW et al., 2000; ZEFIROV; ZAKHAROV, 1998).

O uso comercial de zeólitas sintéticas nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina corresponderam a uma modificação de grande impacto e foi estendida a numerosas aplicações em petroquímica e química fina. As zeólitas podem ser utilizadas, como catalisador e suporte de catalisadores em: craqueamento; hidrocraqueamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica, assim como em reações inorgânicas, como por exemplo a oxidação de H_2S , hidrogenação do CO_2 e decomposição da água em O_2 e H_2 (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:

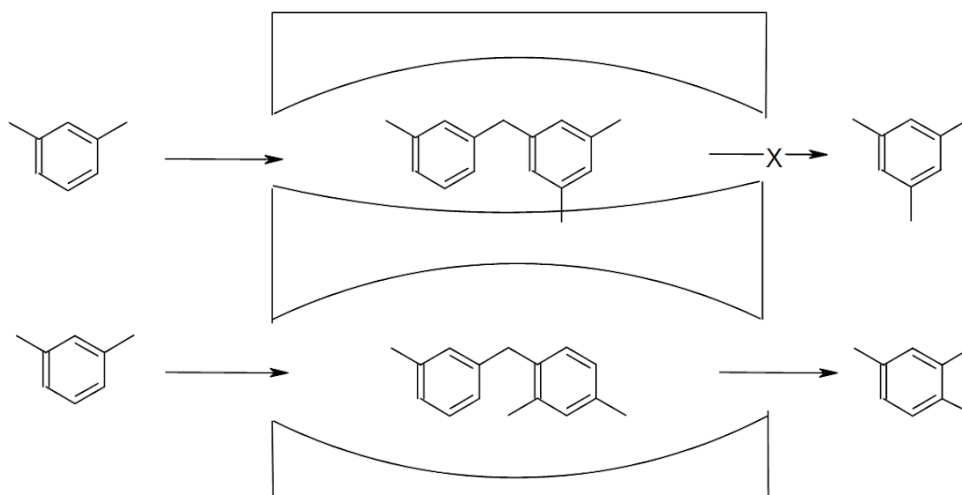


Figura 9 - Catálise seletiva de forma: (a) reagente, (b) produto e (c) estado de transição.
Fonte: Smart; Moore (2005).

2.5.1. Zeólitas hierárquicas

Para reduzir as limitações ao acesso dos sítios ácidos das zeólitas a abordagem mais comum aplicada é o desenvolvimento de zeólitas hierárquicas. Há duas abordagens principais para obter zeólitas hierárquicas (LI et al., 2018). A primeira é chamada de

bottom-up ou estratégia de modelagem, que pode ser dividida em (i) *soft templating*, que inclui organossilanos anfífilos, surfactantes do tipo quaternários de amônio e, mais recentemente, líquidos iônicos (SACHSE et al., 2014, 2015), (ii) *hard templating*, com materiais tipicamente de carbono, como negros de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, polímeros ou resinas; e (iii) *indirect templating*. No método de *indirect templating*, a estrutura hierárquica da zeólita é produzida por zeolitização parcial das paredes amorfas de materiais mesoporosos.

2.5.1.1. Desaluminação

A estratégia alternativa *top-down* aborda a modificação química pós-síntese de cristais de zeólita por tratamento com vapor, ácido ou agentes básicos. Estes tratamentos levam à extração de átomos de alumínio e silício e modificação da estrutura da zeólita (FELICZAK-GUZYK, 2018). Ambas as estratégias *bottom-up* e *top-down* para a síntese de zeólitas hierárquicas têm suas vantagens e desvantagens. Embora os métodos *bottom-up* geralmente produzam zeólitas mesoporosas mais ordenadas, o alto custo dos *templates* e as dificuldades metodológicas restringem as aplicações em grande escala de métodos com *templates*, em particular na escala industrial mais ampla. A criação de mesoporosidade em materiais microporosos usando o método *top-down* leva a estruturas mesoporosas menos desordenadas, mas, ao mesmo tempo, facilita a fabricação de quantidades maiores de zeólitas hierárquicas. O principal desafio no projeto de zeólita hierárquica usando o método *top-down* é manter alta cristalinidade da zeólita e acesso microporoso durante a geração dos mesoporos.

As modificações de zeólitas pós-síntese *top-down* podem envolver desaluminação e dessilicação (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014). Desaluminação é um conhecido método pós-síntese de remoção de alumínio da estrutura da zeólita com o uso de agentes químicos ou por tratamento hidrotérmico (WEI et al., 2015a). O objetivo da desaluminação é modificar a relação Si/Al na estrutura da zeólita e a acidez da zeólita, enquanto a estrutura mesoporosa da zeólita pode ser afetada em um grau variável, dependendo das condições do tratamento. Uma das principais desvantagens da desaluminação é o possível bloqueio dos microporos zeolíticos pelas espécies extra-estruturais fracamente ácidas. Embora a presença dessas espécies extra-estruturais e sua interação com os sítios ácidos de Brønsted podem aumentar o desempenho catalítico das zeólitas em algumas reações (LI et al., 2007; SCHALLMOSER et al., 2014), essas espécies também podem promover uma deposição de carbono muito significativa, o que

levaria à rápida desativação do catalisador (HARTMANN; MACHOKE; SCHWIEGER, 2016).

2.5.1.1. Dessilicação

O método de dessilicação, que extrai preferencialmente átomos de silício da estrutura da zeólita, tem sido eficiente na introdução de mesoporos adicionais, em particular, em zeólitas de alta concentração de silício, como a ZSM-5, beta e mordenita. Durante a dessilicação, os átomos de alumínio, que foram removidos da estrutura da zeólita, podem ser subsequentemente reinseridos nas posições tetraédricas das paredes dos mesoporos. A extração de átomos de silício da estrutura é acompanhada de quebra parcial da estrutura da zeólita gerando porosidade adicional, principalmente na faixa mesoporosa, como representado na Figura 10. Dependendo das condições de tratamento da zeólita, a desaluminação ou dessilicação pode levar a mudanças significativas nas propriedades ácidas da zeólita, como o número e a resistência dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis (TRIANTAFILLIDIS; VLESSIDIS; EVMIRIDIS, 2000). A desaluminação e a dessilicação podem produzir efeitos diferentes nos cristais menores e maiores de zeólitas. Espera-se uma amorfização mais significativa da zeólita, quando os cristais de zeólita de pequeno tamanho são submetidos a tratamentos pós-síntese.

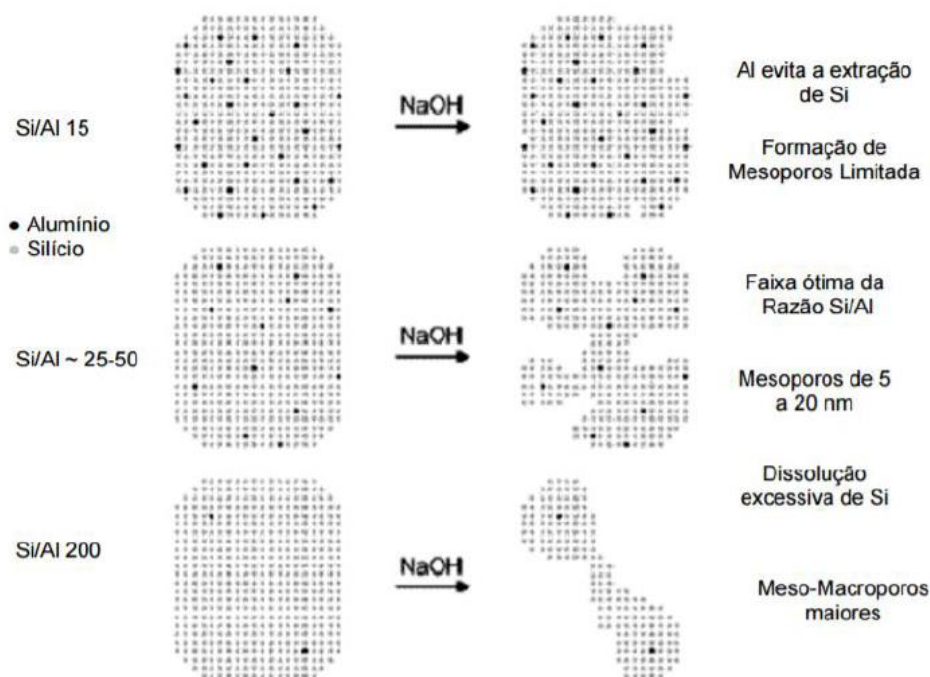


Figura 10 - Representação da criação de mesoporos para as variadas relações Si/Al para a zeólita ZSM-5.

Fonte: Groen et al. 2004.

Desaluminação e dessilicação poderiam ser utilizados como métodos complementares para controlar a acidez da zeólita, para criar porosidade e melhorar as propriedades de transporte. Por um lado, a dessilicação leva ao desenvolvimento abundante de mesoporos, enquanto, por outro lado, a desaluminação remove espécies ricas em alumínio, que tipicamente exibem acidez de Brønsted mais fraca, e pode resultar em extensa formação de coque e bloqueio de poros durante reações catalíticas. Uma combinação de dessilicação e desaluminação poderia, portanto, representar uma estratégia ótima para o desenho de zeólitas hierárquicas com a melhor mesoporosidade, cristalinidade e acidez balanceadas. Sun *et al.* (2017) mostraram que a combinação de dessilicação e desaluminação removeram o alumínio extra-estrutural, preservando a microporosidade intrínseca, melhoraram a acessibilidade dos sítios ácidos e os desempenhos catalíticos no craqueamento de óleos pesados. Esta abordagem também foi usada por Feng *et al.* (2018a) para obter uma estrutura hierárquica com uma quebra parcial dos cristalitos e elevadas concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. O efeito sinérgico do ácido de Brønsted e Lewis do catalisador ZSM-5 facilitou a conversão do n-heptano, enquanto os microporos "mais limpos" e os novos mesoporos facilitaram o aumento da seletividade das olefinas e a supressão da deposição de coque.

2.5.2. Hidrogenação do tolueno

É de grande interesse a obtenção de produtos cíclicos a partir da hidrogenação de compostos aromáticos, pelos aspectos ambientais e a variada gama de processos industriais que envolvem essa reação (LINDFORS; SALMI, 1993).

As reações de hidrogenação são extensivamente realizadas em refinarias de petróleo, utilizando hidrogênio molecular na presença de um catalisador metálico. A prática geralmente emprega o uso de catalisadores metais/ácidos, em condições de temperatura e pressões elevadas. O processo de hidrogenação nas refinarias constitui em uma atividade versátil de uma série de reações, importantes para a produção de combustíveis automotivos e os mais variados intermediários da indústria química como o ciclohexano, metilciclohexano, incluindo também remoção de heteroátomos como enxofre, compostos aromáticos tóxicos, metais, saturação de olefinas e aromáticos (GARBA; GALADIMA, 2018).

Legislações mais rígidas em relação à exaustão dos motores de veículos, fez com que o interesse no desenvolvimento de novos e melhores conversores catalíticos como também o melhoramento do combustível. A reação de hidrogenação tanto do benzeno

como do tolueno, tem sido muito utilizada na produção de combustíveis, devido a rigidez no controle da presença desses compostos nos combustíveis comercializados (ARCOYA; SEOANE; MA GÓMEZ-SAINERO, 2003).

A hidrogenação do tolueno possui característica de ser em reações múltiplas, ocorrendo tanto em série como em paralelo, exotérmica e amplamente favorável a hidrogenação completa dos reagentes, havendo a formação de metilciclohexano (JOHNSON; NOWACK, 1975). O esquema reacional para a hidrogenação do tolueno é apresentado na Figura 11.

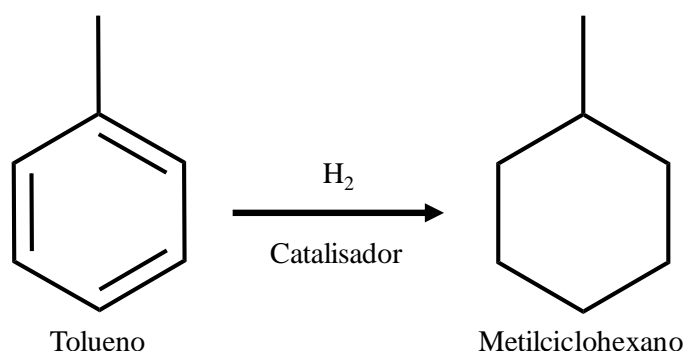


Figura 11 - Esquema reacional para a hidrogenação do tolueno.

Fonte: Wang; Hung; Huang (2017).

A hidrogenação de compostos aromáticos é considerada um processo complexo, possuindo seis etapas elementares de hidrogenação. O mecanismo mais aceito para esse tipo de reação catalítica é o proposto por Horiuti-Polanyi. Para a hidrogenação do benzeno o mecanismo proposto é apresentado pela Figura 12.

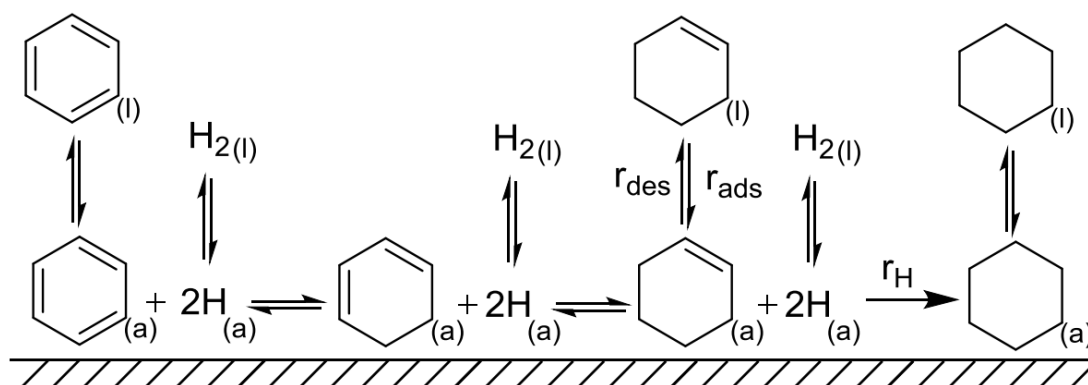


Figura 12 - Esquema do mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno.

Fonte: Struijk; Scholten (1992).

A hidrogenação catalítica do tolueno segue o mesmo mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi, propondo que o produto principal para a hidrogenação do tolueno é o metilciclohexano. Sendo ele o primeiro produto com real chance de desorver para a fase fluída (SAEYS et al., 2005).

2.5.3. Acilação do anisol

Em 1877, o químico francês Charles Friedel e o químico norte-americano James M. Crafts evidenciaram a importância da presença de haletos metálicos nas reações de acilação e alquilação de compostos aromáticos (FRIEDEL; CRAFTS, 1877). Esses tipos de reações são bastante utilizados em processos industriais importantes, como na produção de etilbenzeno, plásticos, borracha sintética e detergentes (KIRK et al., 1985).

Reações de Friedel-Crafts podem ser divididas em dois tipos: alquilação e acilação. A acilação é uma reação que possui uma importância considerável, devido a formação de aldeídos e cetonas aromáticos que são intermediários na indústria de perfumes, fármacos, corantes, agroquímicos e aromatizantes (OLAH; MOLNAR; PRAKASH, 2017; SARTORI; MAGGI, 2011).

A acilação de Friedel-Crafts é realizada através da substituição aromática eletrofílica por um grupo acila proveniente de derivados de ácido carboxílico com a presença de ácidos de Brønsted ou Lewis (OLAH; MOLNAR; PRAKASH, 2017). A Figura 13 representa o esquema geral para reações de acilação.

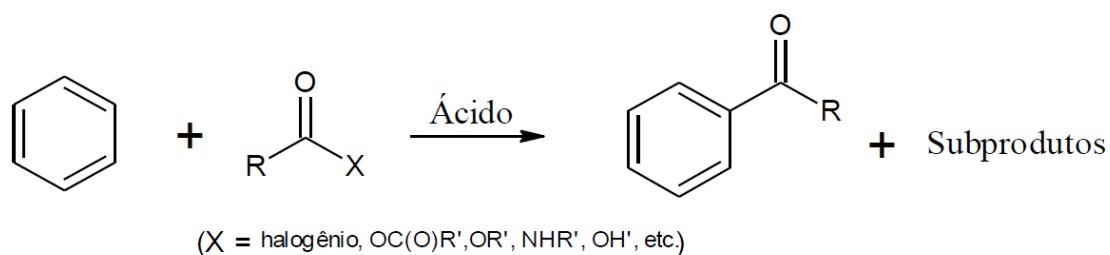


Figura 13 - Esquema geral para as reações de acilação.
Fonte: Olah; Molnar; Prakash (2017).

Por possuir natureza eletrofílica, a reação de acilação ocorre mais facilmente no anel aromático, visto que ele é o grupo mais rico de elétrons, consequentemente de grupos ativantes (-NHR, -NH₂, -NR₂, -R, -OR, -OH, -CH=CR₂, etc) que normalmente facilitam a reação, enquanto os grupos desativadores (-Cl, -F, -I, -Br, -CF₃, -NO₂) a impedem (FRIEDEL; CRAFTS, 1877).

Variados catalisadores heterogêneos têm sido estudados para aplicação nas reações de acilação, como por exemplo, óxidos metálicos, zeólitas, heteropoliácidos, argilas dentre outros (SARTORI; MAGGI, 2011). Dentre esses catalisadores, pode-se destacar a utilização de zeólitas, que teve sua aplicação estudada na acilação de compostos aromáticos, em particular do anisol, por possuírem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, sendo eles agentes ativantes (BEERS et al., 2001; GAARE; AKPORIAYE, 1996; SERRANO; GARCÍA; OTERO, 2009; VALKENBERG; DECASTRO; HÖLDERICH, 2001).

Neste contexto neste trabalho, que trata do desenvolvimento de zeólitas para aplicação em catálise, pretende contribuir no desenvolvimento do processo de extração de sílica das cinzas, síntese de zeólita e na preparação de catalisadores bifuncionais e as características que influenciam em cada etapa.

Capítulo 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente capítulo descreve os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. Apresenta o detalhamento dos procedimentos utilizados para a extração da sílica a partir da cinza de carvão, síntese da zeólita ZSM-5 (L-ZSM-5), como também as metodologias de caracterização e de aplicação dos materiais zeolíticos como suporte para catalisadores.

Para o melhor entendimento a Figura 14 apresenta um fluxograma das etapas experimentais do presente estudo.

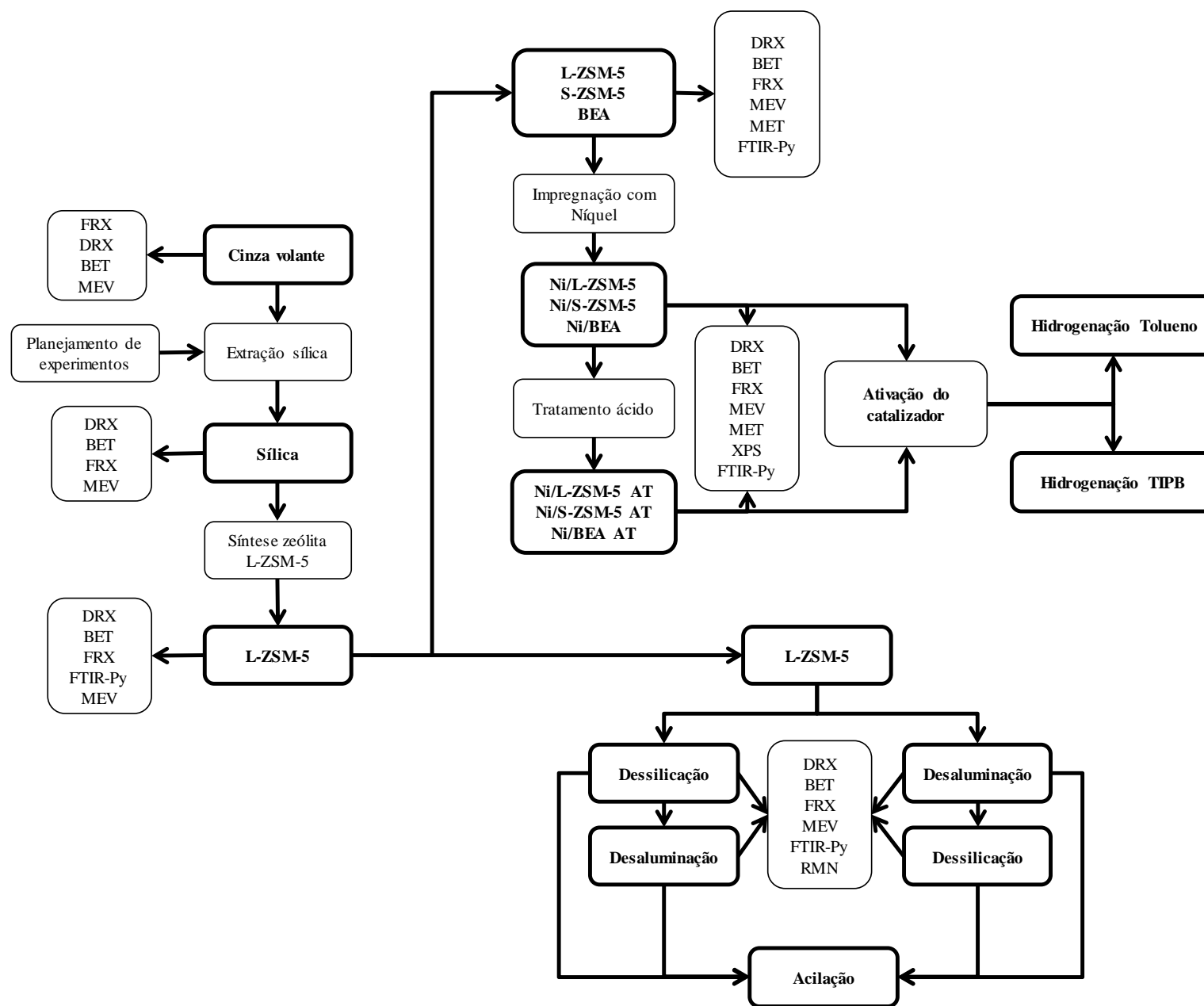


Figura 14 - Fluxograma geral das etapas desenvolvidas.

3.1 Materiais

A extração da sílica a partir das cinzas volantes de carvão mineral foi realizada utilizando hidróxido de sódio e cinzas volantes oriundas da combustão do carvão mineral de Candiota (Rio Grande do Sul – Brasil) em planta piloto de leito fluidizado borbulhante, em temperaturas de aproximadamente 850 - 900 °C localizada na CIENTEC, possuindo uma granulometria média entre 75 e 53 μm . Os reagentes utilizados para a realização da tese estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Listagem de reagentes utilizados nos experimentos da presente pesquisa.

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricantes
Água destilada	H ₂ O	
Sulfato de alumínio (pureza 98%)	Al ₂ (SO ₄) ₃	Dinâmica
Hidróxido de sódio (pureza 97%)	NaOH	Dinâmica
Sulfato de sódio (pureza 99%)	Na ₂ SO ₄	Vetec
Ácido oxálico (pureza 99%)	C ₂ H ₂ O ₄	Sigma Aldrich
Nitrato de amônia (pureza 95%)	NH ₄ NO ₃	Química moderna
Nitrato de níquel hexahidratado (pureza 98,5%)	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Sigma Aldrich
Solução de ácido poli(4-estireno sulfônico) (18% em massa. em água)	(C ₈ H ₈ O ₈ S) _n	Sigma Aldrich
N-butilamina (pureza 98%)	C ₄ H ₁₁ N	Dinâmica

3.2. Métodos

3.2.1. Extração de sílica das cinzas volantes

A sílica foi extraída por lixiviação das cinzas volantes geradas durante a queima de carvão, empregando um processo hidrotérmico utilizando uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), adaptada de Cardoso *et al.* 2015. A Figura 15 apresenta o fluxograma das etapas envolvidas no processo de extração da sílica de cinza de carvão.

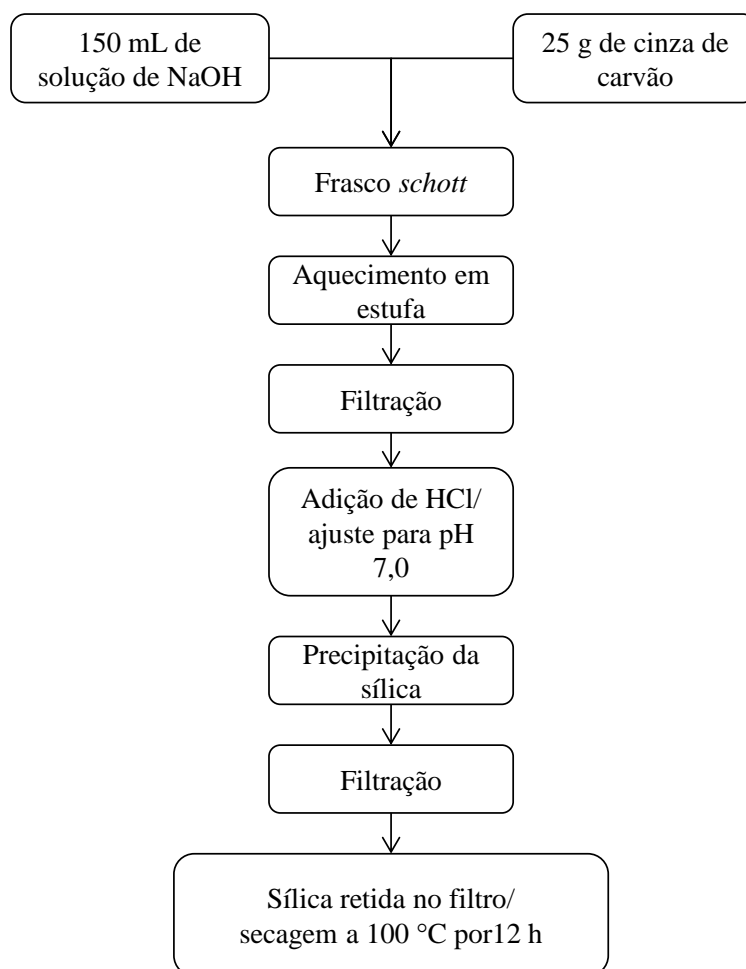


Figura 15 - Fluxograma do processo de extração da sílica de cinza de carvão com NaOH.

Inicialmente a massa de cinzas (25 g) foi suspensa em 150 mL de solução aquosa de NaOH (concentração na Tabela 5), relação solução de NaOH/cinzas de 6 mL g^{-1} , e acondicionadas em frascos tipo *schott* de 250 mL. Em seguida, o frasco contendo a suspensão de NaOH e cinza foi disposto a aquecimento em estufa à determinada temperatura e tempo (Tabela 5), para que ocorresse a lixiviação da sílica. A faixa dos parâmetros foram escolhidas baseando-se estudos anteriores de Flores *et al.* 2017 e

Pedrolo *et al.* 2017. Após a etapa de lixiviação, a suspensão foi submetida à filtração sob vácuo em aparato composto por kitassato, funil de porcelana, filtro de papel qualitativo com poro de 14 µm e diâmetro de 12,5 cm (Qualy®) e bomba a vácuo (Primatec, Modelo 132). Em seguida, o pH da solução filtrada foi ajustado para 7,0 com adição de HCl, a fim de que ocorresse a precipitação da sílica. Desta maneira obteve-se novamente uma suspensão que foi submetida a uma segunda filtração (mesmo aparato utilizado na primeira filtração), em filtro qualitativo de 14 µm e diâmetro de 12,5 cm (Qualy®), para a separação da sílica (sólido) da solução. O material sólido, sílica, retido no filtro foi lavado com 200 mL de água destilada (FLORES, 2016) e, em seguida, foi colocado em estufa a 100 °C por 12 h para secagem.

Tabela 5 – Planejamento experimental adotado na extração da sílica das cinzas de carvão.

Níveis	Variável		
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração (mol L ⁻¹)
(-1,68)	50	8	0
(-1)	70	24	1
(0)	100	48	3
(1)	130	72	5
(+1,68)	150	88	6

Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis temperatura, tempo e concentração de álcali no método de extração da sílica de cinza de carvão e definir a melhor condição de extração, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR). Desta maneira, foi realizado um planejamento fatorial completo 2³, incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. Os valores destas variáveis estudadas nas condições de nível inferior (-1), nível superior (+1), ponto axial inferior (-1,68), ponto axial superior (+1,68) e ponto central (0) podem ser visualizados na Tabela 5. A variável resposta analisada foi a porcentagem de massa extraída. Calculada pela Equação 02.

$$\text{Redimento em massa extraída (\%)} = \frac{\text{Massa final extraída}}{\text{Massa inicial de cinza}} * 100$$

[Eq. 2]

As análises estatísticas foram realizadas com o software Statistica 8.0® (Stat Soft Inc., OK, EUA), utilizando o erro puro que foi calculado a partir das repetições no ponto central. Após a avaliação e escolha dos parâmetros para a extração, o cálculo do rendimento para a sílica extraída da cinza do carvão mineral, que foi utilizada na síntese da zeólita está apresentada na Equação 03.

$$\text{Rendimento em sílica (\%)} = \frac{\text{Massa extraída} * \% \text{ de sílica (FRX)}}{\text{Massa inicial de cinza} * \% \text{ de sílica na cinza (FRX)}} * 100$$

[Eq. 3]

3.2.2 Síntese da zeólita ZSM-5

A síntese da zeólita ZSM-5 foi conduzida com base em uma metodologia descrita por Foletto; Kuhnen; José (2000). A Figura 16 apresenta o fluxograma das etapas envolvidas na síntese da zeólita L-ZSM-5. A sílica utilizada nesta etapa do estudo foi obtida a partir da melhor condição de extração definida com base no planejamento experimental apresentado no item 3.2.1, condição em que se obteve a maior massa de sílica extraída, ou seja, o maior rendimento em sílica.

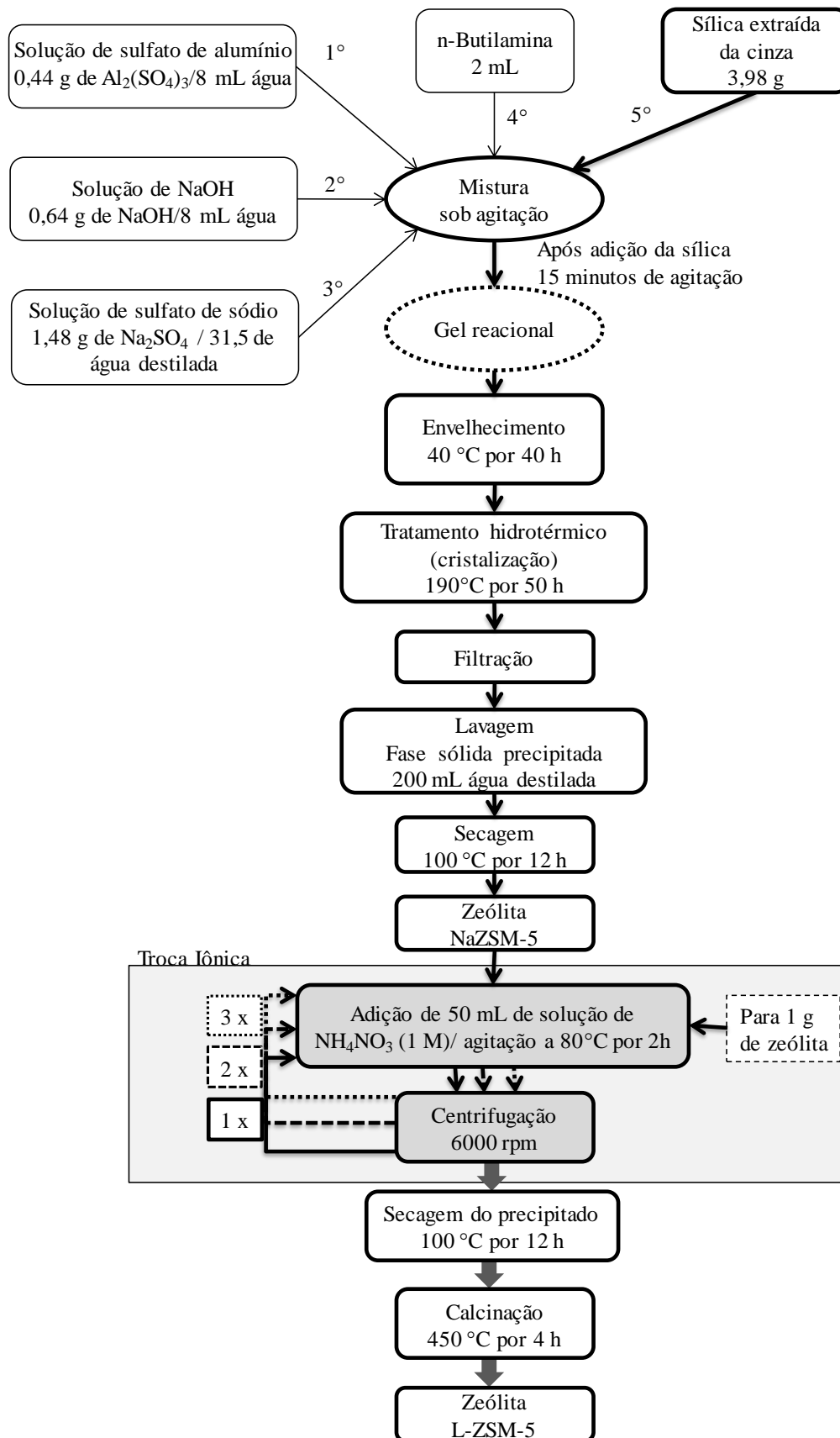


Figura 16 - Fluxograma do processo de síntese da zeólita L-ZSM5.

A Figura 16 mostra que a síntese de L-ZSM-5 partiu de uma mistura reacional composta por 0,44 g de sulfato de alumínio solubilizada em 8 mL de água destilada, 0,64 g de hidróxido de sódio dissolvido em 8 mL de água destilada, 1,48 g de sulfato de sódio dissolvido em 31,5 mL de água destilada, e, por fim, 2 mL de n-butilamina (98% de pureza). Após a inserção de todas as soluções no frasco reacional a mistura foi homogeneizada e logo em seguida, realizou-se a adição de 3,98 g de sílica, extraída da cinza de carvão. A mistura reacional permaneceu sob agitação até total homogeneização da mistura (15 minutos) para formação do gel reacional. Após a mistura reacional foi envelhecida por 40 horas em banho termostático a 40 °C. Em seguida, visando a etapa de cristalização, o gel foi disposto em um recipiente de teflon de 50 mL e inserido em autoclave de aço inox. O tratamento hidrotérmico foi realizado em estufa a 190 °C por 50 horas.

Terminada a etapa de cristalização, a autoclave foi resfriada em água e a suspensão filtrada a vácuo em kitassato, com funil de porcelana, filtro de papel qualitativo com poro de 14 µm e diâmetro de 12,5 cm (Qualy®) e bomba a vácuo (Primatec, Modelo 132). O material obtido, na sua forma sódica foi denominado NaZSM-5, foi lavado com 200 mL de água destilada e seco por aproximadamente 12 h a 100 °C.

Para obtenção da zeólita ZSM-5 na forma protonada (L-ZSM-5) realizou-se a etapa de troca iônica, onde 1 g de zeólita NaZSM-5 foi adicionado a 50 mL de uma solução de nitrato de amônio (pureza 95 %) com concentração 1 mol L⁻¹, sob agitação por 2 horas a 80 °C. Ao fim do tempo, o material zeolítico é centrifugado e o precipitado foi posto em uma nova solução de nitrato de amônio na mesma concentração da anterior e feito novamente o tratamento durante 2 horas a 80 °C. Esse procedimento foi repetido 3 vezes. Ao final das 3 vezes, a suspensão foi centrifugada, a zeólita precipitada foi seca a 100 °C por 12 horas e após foi calcinada a 450 °C por 4 h. Obteve-se assim, a zeólita L-ZSM-5 na sua forma protonada. A letra L indica que a zeólita possui largo tamanho de partícula.

3.2.3 Fenômenos de superfície externa em grandes tamanhos de partículas para a zeólita L-ZSM-5 nos tratamentos de dessilicação e desaluminação

A zeólita L-ZSM-5 foi submetida a desaluminação ou dessilicação, ou ambos. O tratamento de dessilicação foi realizado em meio aquoso: 1 g de zeólita foi adicionado a 30 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ por 30 min a 65 °C, conforme relatado por Groen *et al.* 2005 . Após o tratamento alcalino, a amostra foi lavada, seca e calcinada,

depois convertida para a forma protonada via troca iônica com nitrato de amônio seguido de calcinação a 450 °C. A amostra dessilicada foi denominada como DeSi. O tratamento da desaluminação da zeólita foi realizada utilizando 1 g de zeólita em 90 mL de solução aquosa de ácido oxálico 0,1 mol L⁻¹ por 3 h a 80 °C, seguindo o procedimento descrito por Bonilla; Baudouin; Pérez-Ramírez, 2009. Após o tratamento ácido, a amostra foi lavada, seca e calcinada a 450 °C, sendo então convertida para a forma protonada via troca iônica com nitrato de amônio seguida de calcinação a 450 °C. Esta amostra foi nomeada como DeAl. Após a dessilicagem ou desaluminação primária, um segundo tratamento foi realizado: a zeólita dessilicada foi desaluminada e a zeólita desaluminada foi submetida à dessilicagem. A amostra com a dessilicagem como tratamento primário foi referida como DeSiDeAl, enquanto a amostra com o tratamento de desaluminação primária foi rotulada como DeAlDeSi, como representado pela Figura 17.

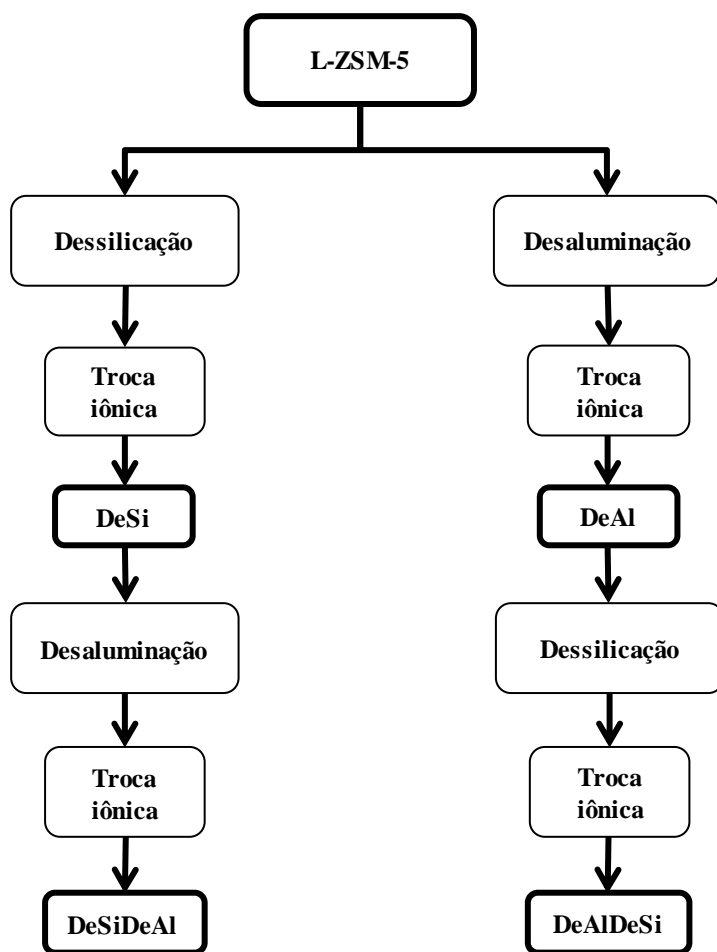


Figura 17 – Fluxograma para os tratamentos na inserção de mesoporosidade.

3.2.4 Preparação dos catalisadores

Três amostras de zeólitas foram utilizadas para a preparação dos catalisadores: S-ZSM-5, L-ZSM-5, e BEA. A zeólita BEA foi escolhida, por possuir tamanho de poros maiores (0.76×0.64 nm) quando comparada com a zeólita do tipo ZSM-5 (~ 0.55 nm). As zeólitas comerciais S-ZSM-5 e BEA com relação molar Si/Al de 11,5 e 12,5 (CBV 2314 e CP814E*), respectivamente, foram fornecidos pela *Zeolyst*. A zeólita L-ZSM-5 foi sintetizada utilizando a sílica extraída da cinza de carvão mineral, com as seguintes proporções de compostos ($\text{SiO}_2:0.02\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:0.3\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}:0.24\text{NaOH}:0.16\text{Na}_2\text{SO}_4:40\text{H}_2\text{O}$) e com relação Si/Al igual a 17.

As zeólitas S-ZSM-5, L-ZSM-5 e BEA contendo níquel foram preparadas por impregnação através do método de umidade incipiente com nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O teor de níquel impregnado foi de 15 % em massa. Foi preparada uma solução com nitrato de níquel em um volume de água correspondente a quantidade necessária para saturar os poros da zeólita. A solução foi então adicionada aos suportes zeolíticos de forma homogênea a fim de que ocorresse a dispersão do metal em toda a amostra. Em seguida, as mesmas foram secas por 1 hora a 100 °C. Os catalisadores preparados foram calcinados a 450 °C por 4 horas com uma taxa constante de aquecimento de 2 °C min^{-1} . As etapas de impregnação das zeólitas estão representadas pela Figura 18.

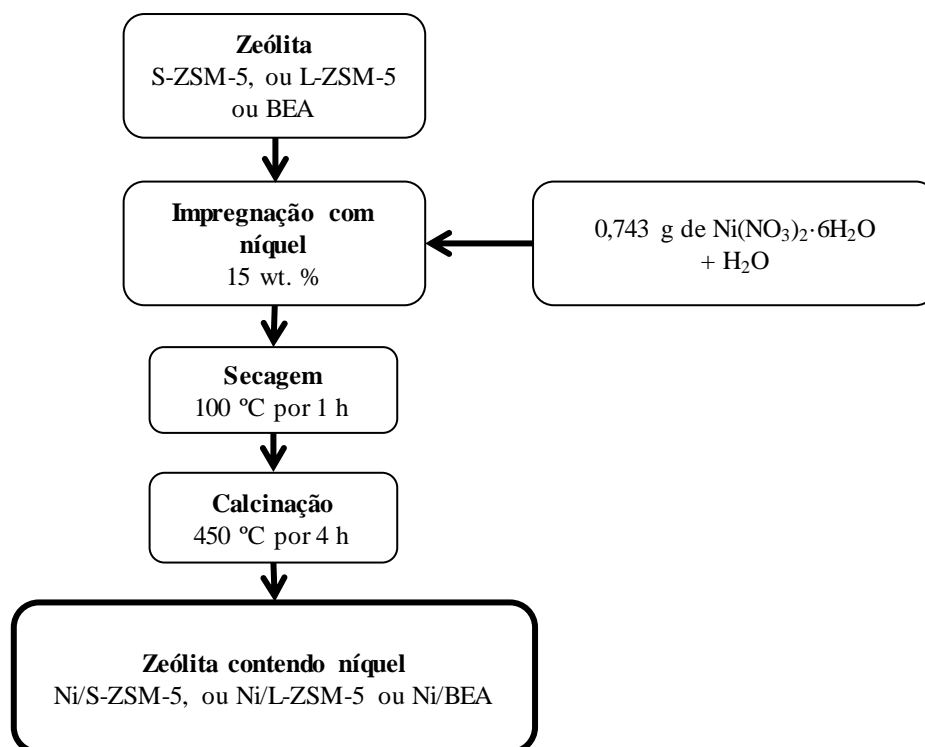


Figura 18 - Fluxograma das etapas de impregnação das zeólitas.

3.2.5 Tratamento ácido

O ácido poli(4-estireno sulfônico) (PSSA, massa molar: 70000-80000 g mol⁻¹) com sua estrutura representada pela Figura 19, possui elevada acidez e alta estabilidade e um grande tamanho de cadeia impossibilitando a entrada do ácido nos poros da zeólita, ele foi utilizado para a extração de níquel e de outros átomos da superfície externa das zeólitas. Este ácido possui ânions relativamente grandes.

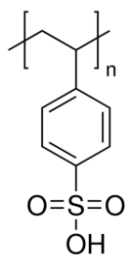


Figura 19 – Estrutura do ácido poli(4-estireno sulfônico).

O fluxograma apresentado na Figura 20 apresenta as etapas para o tratamento ácido, aplicado para os catalisadores. Na extração de níquel, uma massa de 0,5 g de cada catalisador foi adicionada em 13 g de solução aquosa de PSSA (18 % em massa) a 100 °C sob refluxo por 6 h. Depois da extração, o catalisador foi lavado cuidadosamente com água até o ponto onde não era possível visualizar a presença de ácido na água de

lavagem e seco por 12 horas a 100 °C e novamente calcinado a 450 °C por 4 horas para remoção do ácido remanescente.

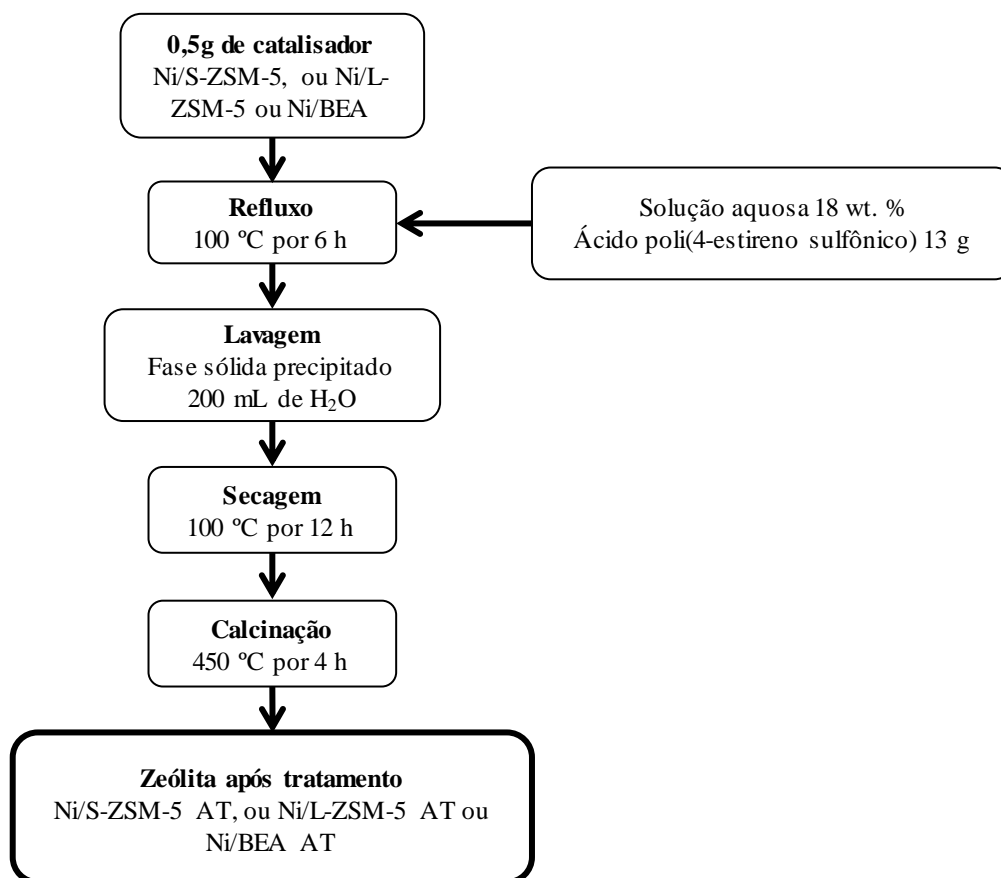


Figura 20 - Fluxograma para o processo de tratamento ácido dos catalisadores.

3.2.6 Testes catalíticos de hidrogenação com tolueno e 1,3,5 - triisopropilbenzeno

A fim de avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores zeolíticos preparados foram realizados testes de hidrogenação de tolueno e de 1,3,5-triisopropilbenzeno. Duas moléculas de tamanhos diferentes conforme representado pela Figura 21, onde o tolueno possui menor tamanho de molécula de aproximadamente 6,7 Å (CHOUDHARY; NAYAK; CHOUDHARY, 1997), possibilitando seu acesso pelos poros da zeólita e 1,3,5-triisopropilbenzeno com tamanho maior de aproximadamente 8,5 Å (PERRE et al., 2014), sendo este maior que o tamanho dos poros da zeólita ZSM-5 e BEA. Assim, o TIPB não pode reagir nos sítios ativos dentro dos cristalitos das zeólitas.

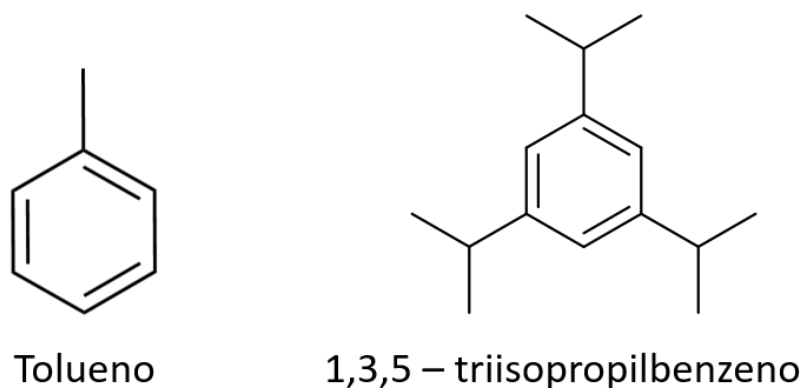


Figura 21 – Molécula de tolueno e 1-3-5 – triisopropilbenzeno utilizadas nos testes catalíticos.

Todos os testes catalíticos foram realizados em uma autoclave de aço inoxidável de 20 mL. Antes dos testes catalíticos, todas as amostras foram ativadas em um fluxo de H_2 sob pressão atmosférica durante 7 horas a 400 °C. Em seguida, os catalisadores reduzidos foram arrefecidos até a temperatura ambiente e transferidos para os reatores com tolueno ou 1,3,5 – triisopropilbenzeno (TIPB) líquidos. No teste de hidrogenação com tolueno, adicionaram-se no reator 0,015 g de catalisador e 0,2 g de tolueno. Na hidrogenação com TIPB, a quantidade de catalisador foi de 0,05 g e 0,2 g de TIPB. Depois de adicionar o catalisador e o hidrocarboneto, o reator foi purgado e posteriormente pressurizado a 20 bar com hidrogênio. A temperatura e tempo de reação foram respectivamente, 150 °C e 1 h para conversão de tolueno e 180 °C e 3 h para hidrogenação do TIPB.

Os produtos da reação foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás (Bruker GC-450), equipado com um detector de ionização de chama (FID) usando uma coluna CP-Sil 5 CB. A identificação dos produtos da reação foi realizada usando a análise de GC-MS. Para a melhor visualização das reações aplicadas nos catalisadores, o fluxograma apresentado na Figura 22 apresenta as etapas envolvidas nas reações de hidrogenação.

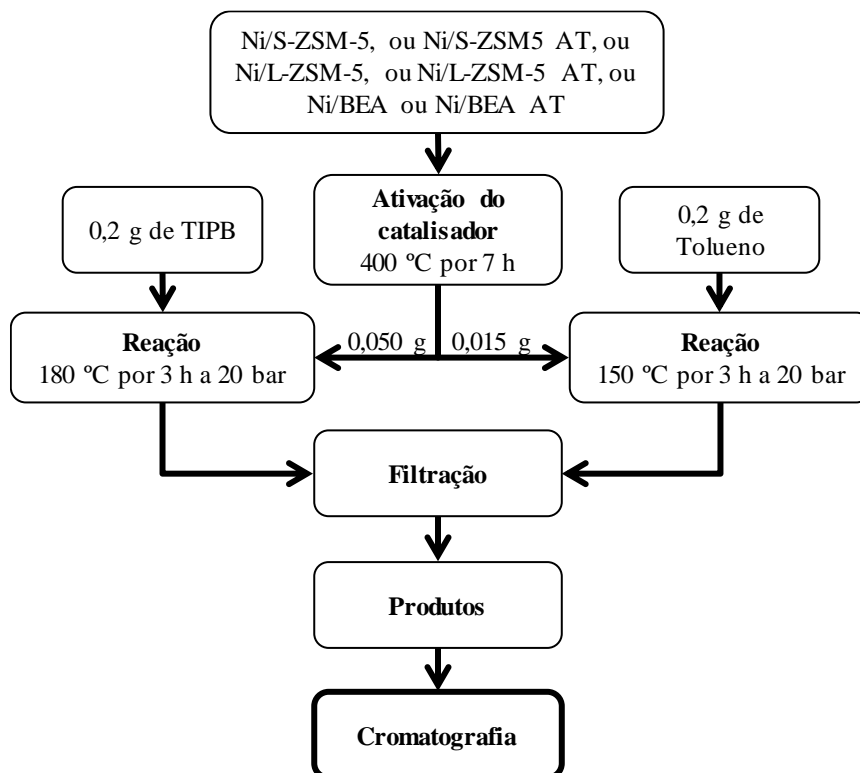


Figura 22 - Fluxograma das etapas realizadas para as reações de hidrogenação.

3.6.7 Testes catalíticos de acilação com anisol

A atividade de todos os catalisadores desaluminados e dessilicados foi avaliada na reação de acilação entre anisol e ácido hexanóico de acordo com o seguinte protocolo. O catalisador (20 mg) foi adicionado a uma mistura de anisol (2 g) e ácido hexanóico (0,3 g) em um sistema de reator de refluxo (sob agitação) e aquecido a 180 °C durante 2 h. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, o fluxograma apresentado na Figura 23 apresenta as etapas envolvidas nas reações de acilação.

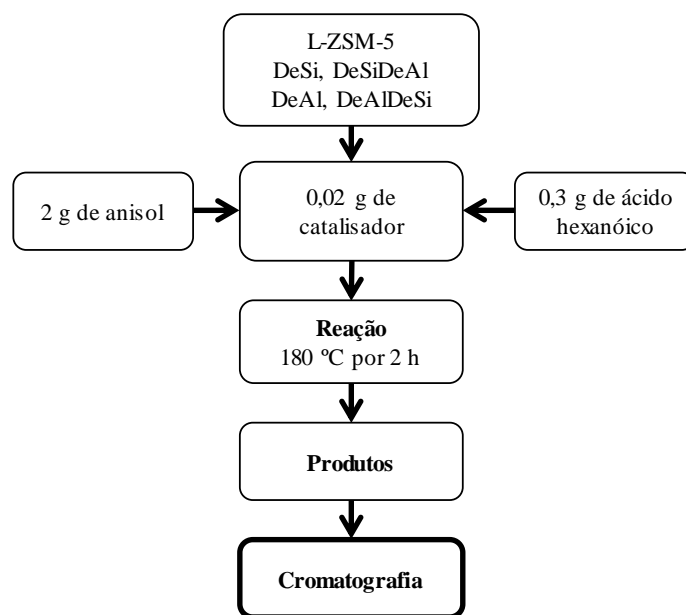


Figura 23 - Fluxograma das etapas realizadas para as reações de acilação.

3.3. Caracterizações

As amostras de cinzas volantes, da sílica extraída da cinza e das zeólitas sintetizadas neste estudo foram submetidas a análises de caracterização física, química e mineralógica. As análises de caracterização foram realizadas com a finalidade de avaliar as estruturas físico-químicas das amostras e para determinar o potencial de aplicação das zeólitas formadas como catalisador heterogêneo para as reações modelos de acilação e hidrogenação.

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química elementar da cinza de carvão, da sílica extraída da cinza, da zeólitas sintetizadas foram determinadas pela técnica de fluorescência de Raios-X (FRX), em um espectrômetro de Raios-X modelo M4 Tornado (marca Bruker). O equipamento é equipado com dois ânodos, um tubo de Raios-X de ródio (50 kV/600 mA, 30 W) e um tubo de Raios-X de tungstênio (50 kV/700 mA, 35 W), e um detector de silício Si(Li) (<145 eV resolução a 100000 CPS (Mn α) com um resfriamento peltier à 253 °C).

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de zeólitas e na cinza de carvão foram obtidas por difração de Raios-X (DRX). Para as análises foi utilizado um

Difratômetro D8 Advance que possui uma fonte de $\text{CuK}\alpha$ monocromática (1,75 mA, 40 kV e $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com passo de varredura de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição de 0,5 s.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através do banco de dados de padrões de difração JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para compostos inorgânicos e com o auxílio do software Jade Plus 5. O tamanho médio dos cristalitos de óxido de níquel (NiO), foram determinados pela equação de Scherrer.

3.3.3 Isotermas e adsorção e dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas (-196 °C)

Para a determinação da área superficial específica da cinza volante, sílica extraída da cinza, zeólita sintetizada e de todos os catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação e acilação, foi utilizado o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para a pressão relativa de nitrogênio $P/P_0 < 0,04$ e temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. A área superficial específica BET, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a baixa temperatura usando um sistema automatizado Micromeritics ASAP 2000. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo a $< 10 \text{ mmHg}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas antes da fisissorção de N_2 . O volume total de poros (TPV) foi calculado a partir da quantidade de vapor adsorvido a uma pressão relativa próxima da unidade assumindo que os poros estão completamente preenchidos com o condensado no estado líquido. A área da superfície externa do catalisador e o volume de microporos foram calculados usando o método t-plot do deBoer.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI-Quanta 200, equipado com uma pistola de emissão de campo, tensão de aceleração entre 200 V e 30 kV. O feixe de elétrons foi gerado por um filamento de tungstênio convencional, com resolução entre 10 nm a 3 kV.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas utilizando um instrumento Tecnai equipado com um cristal LaB6 operado a 200 kV. Antes da análise, as amostras foram dispersas por ultrassom em etanol por 5 minutos, e uma gota de suspensão

foi depositada em uma membrana de carbono apoiada em uma malha de cobre de 300 mesh.

3.3.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade dos catalisadores foi realizada em um aparelho AutoChem II 2920 (Micromeritics). As amostras (0,1 g) foram reduzidas em um fluxo de 5% de fluxo H₂/Ar (60 mL min⁻¹) e aquecido até 900 °C com uma rampa de 10 °C min⁻¹.

3.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização comparativa dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas, foram realizadas utilizando medições de transmissão de FTIR na faixa espectral de 6000-900 cm⁻¹, utilizando adsorção de piridina. As medições de transmitância de FTIR foram realizadas a ~60 °C utilizando discos auto suportados de catalisadores ativados a 450 °C por 5 horas em vácuo (com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹). Os espectros de FTIR foram coletados usando um espectrômetro Thermo iS 10 em uma resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros foram analisados utilizando o software especializado Thermo Omnic. Um excesso de piridina foi admitido na célula de transmitância a 150 °C, de forma gradual até que nenhuma alteração fosse observada nos espectros. A amostra saturada foi então evacuada durante 20 minutos a 150 °C para remover a piridina fisicamente adsorvida. Para quantificar o número de sítios ácidos da área dos picos IR correspondentes, foram utilizados os seguintes valores para os coeficientes de absorção molar: $\epsilon(\text{B, ZSM-5})=1.08$ e $\epsilon(\text{B, BEA})=1.16$ para os sítios ácidos de Brønsted (pico a ~1546 cm⁻¹) e $\epsilon(\text{L})=1.71$ cm.mol⁻¹ e para os sítios ácidos de Lewis (picos a ~1455-1445 cm⁻¹).

3.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A fim de determinar a composição química das camadas superficiais dos catalisadores antes e após a extração do metal, foi realizada a análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X. Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um espectrômetro Kratos Axis, equipado com um monocromador de alumínio para uma fonte de 1486.6 eV operando a 120 W. Todos os espectros foram gravados sob vácuo de 10⁻⁸ Torr e recalibrados posteriormente com a energia de ligação do Al 2p a 74,6 eV.

3.3.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As medições ²⁹Si MAS RMN foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker AVANCE com a frequência ²⁹Si Larmor de 79,49 MHz e um rotor MAS de 7

mm girando a 5 kHz e usando um comprimento de pulso $\pi/2$ de 4,75 μs . Para a medição da ressonância ^{27}Al , o espectrômetro utilizado foi o Bruker AVANCE NEO, operando na frequência ^{27}Al Larmor de 208,48 MHz com rotor MAS de 3,2 mm girando a 22 kHz e utilizando um comprimento de pulso $\pi/12$ para assegurar uma excitação quantitativa das transições centrais (SAMOSON; LIPPMAA, 1983). A análise dos espectros foi realizada utilizando o software DM Fit (MASSIOT et al., 2002). Os desvios químicos ^{27}Al e ^{29}Si foram referenciados em relação à solução aquosa 1 mol L⁻¹ Al(NO₃)₃ e Si(CH₃)₄, respectivamente.

3.3.10 Espectrometria de massa por íons secundários (ToF-SIMS)

Análises de ToF-SIMS foram realizadas para caracterizar os teores de alumínio e silício na superfície das amostras. Para isso, foi utilizado um equipamento ToF-SIMS (IONTOF Alemanha) equipado com um líquido de bismuto com arma de íons de metal (LMIG). As amostras de pó foram comprimidas antes da análise para reduzir a aspereza da superfície e depois melhorar a resolução de massa. Pulsado Bi₃⁺ (25 keV – 0,25 pA) foi usado para análise no modo positivo ao longo da área de 500 × 500 μm^2 . Com estas condições experimentais, os íons secundários detectados ao longo do tempo de analisador de voo foram coletados a partir dos primeiros 3 nm das amostras. Para compensar as cargas induzidas pelo feixe de íons primários, foi utilizada uma pistola de indução de elétrons pulsados de energia (20 eV). Os espectros positivos obtidos tiveram uma resolução de massa de $\approx 3500 \text{ m/z} = 28$ para o silício. Foi possível detectar e identificar facilmente muitos íons secundários moleculares relacionados ao Si. Isso não foi o caso do alumínio, já que o alumínio era o único íon secundário claramente detectado em cada amostra.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente conforme descrito na parte experimental da presente tese. Inicialmente, são apresentados e discutidos os resultados relativos às caracterizações da cinza volante, da sílica extraída da cinza, bem como o planejamento experimental que permitiu encontrar as condições experimentais para a extração da sílica e síntese da zeólita ZSM-5. Posteriormente, são apresentados os resultados referentes à síntese e caracterização das zeólitas ZSM-5 e BEA empregadas como catalisadores nas reações de hidrogenação. O objetivo desse capítulo é adquirir correlações entre as diversas informações apresentadas, ou seja, evidenciar relações entre a natureza dos catalisadores e suas propriedades catalíticas.

4.1. Extração de sílica e síntese da zeólita ZSM-5 a partir de cinzas volantes

O presente tópico apresenta os resultados das análises das caracterizações referentes as cinzas volantes utilizadas, o planejamento experimental com todos seus parâmetros para extração da sílica das cinzas, e da etapa de síntese da zeólita ZSM-5.

4.1.1. Fluorescência de raios-X da cinza volante (FRX)

As cinzas volantes de carvão foram submetidas à análise de fluorescência de raios-X para obter suas composições químicas. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química das cinzas volantes.

Componente	Porcentagem mássica (%)
SiO ₂	63,8
Al ₂ O ₃	20,0
CaO	1,8
Fe ₂ O ₃	7,2
K ₂ O	2,4
MgO	0,9
P ₂ O ₅	0,1
Na ₂ O	0,1
TiO ₂	0,6
SO ₃	1,4
Perda ao fogo	1,7

Os dados da Tabela 6 mostram que as cinzas volantes possuem como componentes majoritários os óxidos de silício (63,8 %) e de alumínio (20,0 %). O terceiro componente detectado com elevado teor na cinza é o óxido de ferro (7,23 %), resultado similar ao observado por Pedrolo, 2017 e Zen, 2016 para o mesmo tipo de cinzas. Este resultado já era esperado, pois este composto está presente em elevadas concentrações no carvão da Mina de Candiota. Com os resultados obtidos a partir da análise de fluorescência de Raios-X foi possível observar que as cinzas volantes do carvão mineral oriundas da combustão em leito fluidizado borbulhante apresentam uma elevada quantidade de sílica e alumina, o que confirma o potencial deste material para ser utilizado para a síntese de zeólitas. Por outro lado, foi identificada a presença de outros óxidos em menores quantidades, além de carbono não queimado (perda ao fogo), que podem influenciar no processo de extração da sílica.

4.1.2 Difração de raios-X da cinza volante (DRX)

A amostra de cinza volante do carvão mineral de Candiota foi submetida à análise de difração de raios-X (DRX) para caracterização mineralógica, a fim de identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Na Figura 24 está apresentado o difratograma de raios-X das cinzas de carvão.

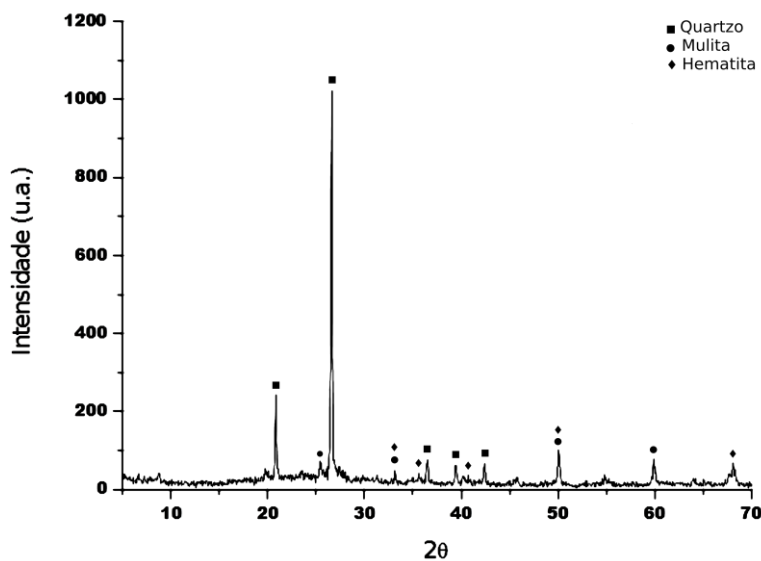
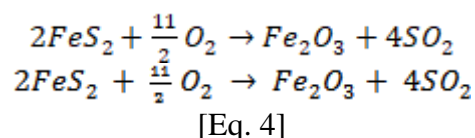


Figura 24 - Difratograma de raios-X da cinza volante da combustão em leito borbulhante.

O difratograma de raios-X das cinzas volantes (Figura 17) mostra a presença de fases cristalinas e amorfas no material. O difratograma de raios-X apresenta ainda uma fase amorfa, representada pela larga banda em $2\theta = 15^\circ$ e 30° , referente à sílica amorfa existente na cinza. O quartzo, é identificado como principal fase cristalina na cinza de carvão analisada. Essa fase está presente no carvão mineral, no entanto, devido às condições de temperatura de combustão em leito fluidizado borbulhante não serem suficientes para fundir essa fase cristalina (850°C), ela não é degradada e permanece na cinza após combustão do carvão. A fase cristalina de quartzo também foi identificada em cinzas de carvão em trabalhos de síntese de zeólitas a partir deste resíduo (ou rejeito) (FLORES et al., 2017; PEDROLO et al., 2017).

Além dos padrões de difração do quartzo, observa-se padrões de difração de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Conforme descrito por Ferret (2004), em cinzas obtidas em altas temperaturas de combustão do carvão (acima de 1400°C) ocorre a formação desta fase cristalina. No entanto, a cinza utilizada no presente trabalho foi a cinza oriunda de combustão a 850°C em leito fluidizado, temperatura bem inferior àquela citada por Ferret (2004). Alguns autores representaram essa fase cristalina em cinzas de carvão (DE SOUZA et al., 2000; FERNANDES, 2014; YALÇIN; SEVINÇ, 2001). Segundo esses autores, a presença de mulita está relacionada às reações que ocorrem durante a combustão do carvão, as quais, provavelmente, devem ocorrer para o carvão de Candiota. A partir dos dados da Tabela 6, observa-se a presença de hematita na cinza de carvão analisado, resultante da oxidação dos sulfetos de ferro presentes na pirita no carvão mineral, conforme mostrado na Equação 4 (PETERSON, 2008):



A composição química das cinzas determinada por fluorescência de raios-X, está de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX (Figura 24), que evidenciou a presença de fases quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e mulita, composta por alumina e sílica, em seu padrão de difração.

4.1.3 Extração da sílica

No intuito de encontrar as melhores condições experimentais para efetuar a extração da sílica da cinza da combustão do carvão mineral, aplicou-se a metodologia

de delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliar o efeito das variáveis (temperatura e tempo de extração e concentração da solução de NaOH) dentro das faixas estudadas visando maximizar o rendimento em massa de sílica extraída da cinza de carvão. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições dos ensaios do delineamento composto central rotacional (DCCR) para o estudo das variáveis que influenciam na extração da sílica de cinza de carvão, temperatura de aquecimento, tempo e concentração da solução de NaOH, e respostas de massa e de rendimento de sílica extraída.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração (mol L⁻¹)	Rendimento em massa (%)
1	70	24	1	4,7
2	130	24	1	8,0
3	70	72	1	8,6
4	130	72	1	11,9
5	70	24	5	21,5
6	130	24	5	17,52
7	70	72	5	26,2
8	130	72	5	67,3
9	50	48	3	4,4
10	150	48	3	24,1
11	100	8	3	8,3
12	100	88	3	68,3
13	100	48	0	0,0
14	100	48	6	47,9
15	100	48	3	35,9
16	100	48	3	33,0
17	100	48	3	32,7

Observa-se que o rendimento em massa variou de 0 a 68,3 %. Ainda de acordo com os resultados, duas condições testadas para extração de sílica se destacaram: os experimentos 8 e 12, nos quais foram utilizadas as combinações de 72 e 88 h de tempo de extração, 130 °C e 100 °C de temperatura de aquecimento e concentrações da solução alcalina de 5 e 3 mol L⁻¹, respectivamente.

Os resultados para a extração da sílica foram estudados e os efeitos de cada variável sobre a resposta de percentual de rendimento de sílica (%) extraída com NaOH foram calculados utilizando o erro puro, dados apresentados na Tabela 8, permitindo assim a avaliação dos efeitos sobre as variáveis estudadas.

Tabela 8 - Análise dos efeitos das variáveis: tempo de extração, temperatura de aquecimento da mistura da cinza com o NaOH, concentração da solução de NaOH, do processo de extração no rendimento de sílica.

	Efeito	Erro padrão	T_{calculado}	Valor de p
Média	8,59603	1,412187	6,08704	0,000497
<i>Efeito Principais</i>				
x1: T (L)	2,81902	1,345531	2,09510	0,074408
x1: T (Q)	-3,93180	1,471924	-2,67120	0,031944
x2: t (L)	6,03344	1,345531	4,48406	0,002852
x2: t (Q)	0,46740	1,471924	0,31754	0,760095
x3: C _{NaOH} (L)	6,84640	1,401191	4,88613	0,001781
x3: C _{NaOH} (Q)	-2,78265	1,735819	-1,60308	0,152952
<i>Interações</i>				
x1*x2	2,81000	1,751489	1,60435	0,152672
x1*x3	1,89500	1,751489	1,08194	0,315138
x2*x3	2,92000	1,751489	1,66715	0,139421

*L: efeito linear; Q: efeito quadrático, $t_{calculado}$ valor de influência no processo.

p : probabilidade de significância do teste t.

*p-valores < 0,05 são estatisticamente significativos a 95 % de confiança.

Para que sejam estaticamente significativos, os efeitos calculados devem apresentar um valor de p menor que 0,05, sendo esta a probabilidade de significância da variável ou da interação. Nota-se que, para os valores de p , apresentados na Tabela 6, as variáveis tempo e concentração da solução de NaOH em seus efeitos lineares exerceram efeitos significativos, e efeito quadrático para a temperatura.

Para obter o modelo de regressão que melhor descreve os dados experimentais, todos os efeitos foram considerados, não havendo prejuízo no coeficiente de significância (R^2) O valor do R^2 obtido foi de 0,90 indicando que aproximadamente 90 % da variabilidade na resposta pode ser representada pela equação 5:

$$y = -12,8254 + 0,3428.T - 0,0022.T^2 - 0,1996.t + 0,0004.t^2 + 0,7594.C_{NaOH} - 0,3478.C_{NaOH}^2 + 0,0020.T.t + 0,0158.T.C_{NaOH} + 0,0304.t.C_{NaOH}$$

[Eq. 5]

Para a qual y representa a quantidade de sílica extraída, T a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t o tempo de reação (h) e C_{NaOH} a concentração do hidróxido de sódio (mol L^{-1}).

4.1.4 Efeito dos parâmetros experimentais na eficiência da extração da sílica

As Figuras 18 e 19 apresentam a influência do tempo de reação na temperatura de lixiviação do processo e em relação à concentração de NaOH ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

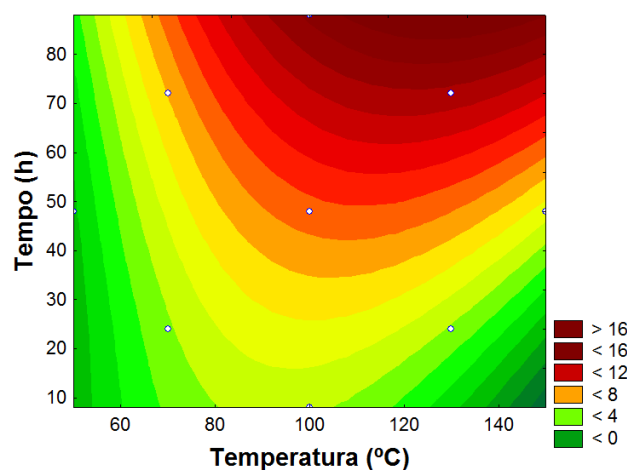


Figura 25 - Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela temperatura de processo ($C_{NaOH}=3\text{ mol L}^{-1}$).

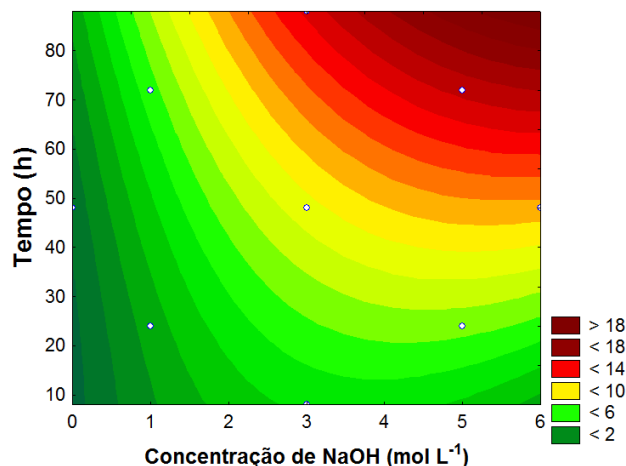


Figura 26 - Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela concentração de NaOH (T=100 °C).

A Figura 25 mostra que o aumento do tempo favorece a extração da sílica das cinzas de carvão, quando relacionado à temperatura. Esse efeito pode ser observado também na análise da Figura 26, que mostra que o aumento do tempo melhora a eficiência da extração quando relacionado à concentração de NaOH. O tempo ideal de extração segundo os gráficos de contorno é de 88 horas. Em relação à concentração de NaOH, a influência é observada nas Figura 26 e Figura 27.

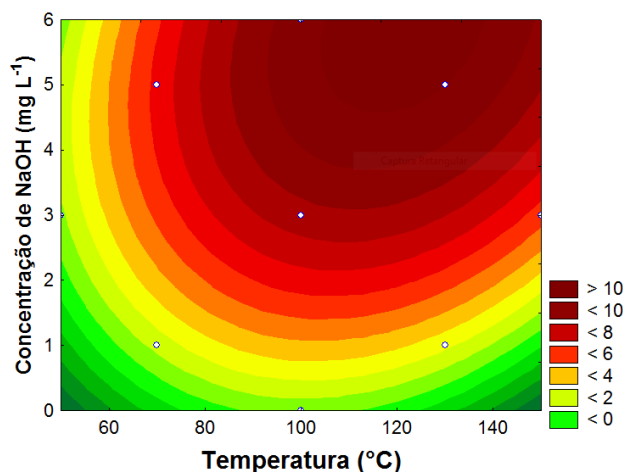


Figura 27 - Gráfico de contorno da concentração de NaOH pela temperatura (t=48 h).

Percebe-se que o aumento da concentração favorece a extração de sílica. Analisando os gráficos de contorno verifica-se que o valor ideal de concentração de NaOH, para a maximização da extração da sílica, é de 6 mol L⁻¹.

A temperatura é o único dos parâmetros avaliados que apresentou um efeito quadrático. Analisando-se o gráfico de contorno para a temperatura, nota-se que a extração tem uma faixa ótima de trabalho entre 100 e 140 °C.

Observando-se a superfície de contorno, optou-se por trabalhar na condição de temperatura de 100 °C (menor temperatura com bom rendimento), tempo de 72 horas (facilidade de planejamento) e concentração de NaOH de 4 mol L⁻¹ (redução de custos) para a extração da sílica a ser aplicada na síntese da zeólita ZSM-5.

Para validar a aplicação da metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR) para encontrar condições experimentais otimizadas, uma extração da sílica foi executada empregando as condições experimentais correspondentes ao resultado deste estudo: temperatura de 100 °C, tempo de reação de 72 horas e concentração de NaOH de 4 mol L⁻¹. O rendimento dessa extração foi de 89,1 %, sendo este rendimento um pouco maior que o pela Equação 5, de 84,1 %, valor este que está dentro erro estimado pela equação que é de aproximadamente 10 %. O padrão de difração de raios-X para a sílica obtida é apresentado na Figura 28.

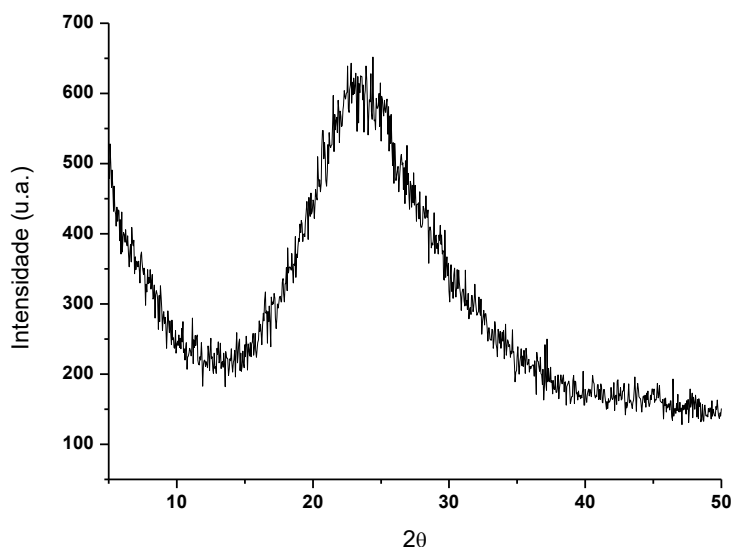


Figura 28 - Difratograma de raios-X para a sílica extraída das cinzas volantes do carvão de Candiota.

O difratograma registrado no intervalo representativo da técnica, $2\theta = 15^\circ$ a 30° , indica que o material extraído pela metodologia realizada corresponde a sílica em sua fase amorfa, fase requisitada para que a sílica seja usada como material de partida para a síntese de zeólita. Esse resultado indica que as condições experimentais escolhidas a partir do estudo estatístico, corresponde a um procedimento de extração da sílica a partir

das cinzas volantes do carvão mineral de Candiota, eficiente de remoção da sílica que permite seu uso como fonte de sílica para a síntese de zeólita. A Tabela 9 apresenta a análise elementar para a sílica extraída da cinza do carvão.

Tabela 9 – Composição química da sílica extraída.

Componente	Porcentagem mássica (%)
SiO ₂	93,2
Al ₂ O ₃	2,1
Fe ₂ O ₃	0,1
K ₂ O	0,4
Na ₂ O	3,7
TiO ₂	0,1
Perda ao fogo	0,4

4.1.5 Zeólita ZSM-5

Foi realizada a análise de DRX da zeólita sintetizada em comparação com a zeólita comercial CBV-2314 (razão molar Si/Al = 11,5). Os difratogramas está apresentado na Figura 29.

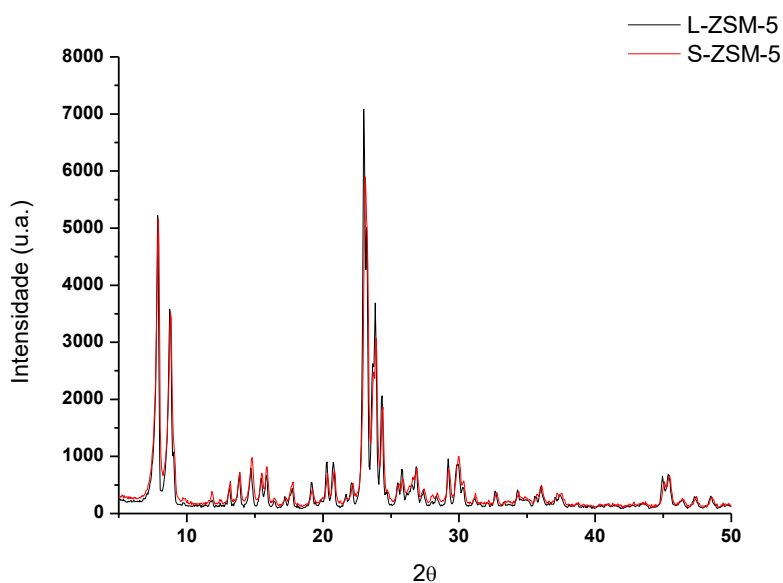


Figura 29 - Difratograma de raios-X da zeólita comercial e da ZSM-5 sintetizada.

A presença de reflexões características de materiais de estrutura tipo MFI pode ser observada na Figura 29 em ambas as zeólitas L-ZSM-5 e S-ZSM-5, a qual é um indicativo de sucesso na síntese. Além disso, observa-se que as intensidades relativas e as intensidades absolutas das reflexões correspondendo à amostra sintetizada estão

muito próximo dos exibidos pela zeólita comercial, evidenciando a sua elevada cristalinidade.

Cabe salientar que, apesar da sílica extraída das cinzas volantes possuir uma menor reatividade quando comparada com as das sílicas comerciais do tipo aerosil, que são as comumente usadas para a síntese de zeólitas (HAMDAN et al., 1997), observa-se que a zeólita L-ZSM-5 possui uma cristalinidade elevada e com padrões de difração muito próximos dos da zeólita comercial. Este resultado é de fundamental importância para sintetizar zeólitas empregando sílica contida nas cinzas volantes.

4.2 Fenômenos de superfície externa em grandes tamanhos de partículas para a zeólita L-ZSM-5 nos tratamentos de dessilicação e desaluminação

Nesta etapa da tese são apresentados os resultados das análises de caracterizações referente a amostra L-ZSM-5 com tratamento de dessilicação e desaluminação para observação da influência dos tratamentos em relação ao grande tamanho de cristais.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 30 mostra os padrões de DRX das zeólitas ZSM-5, desaluminaadas e dessilicadas.

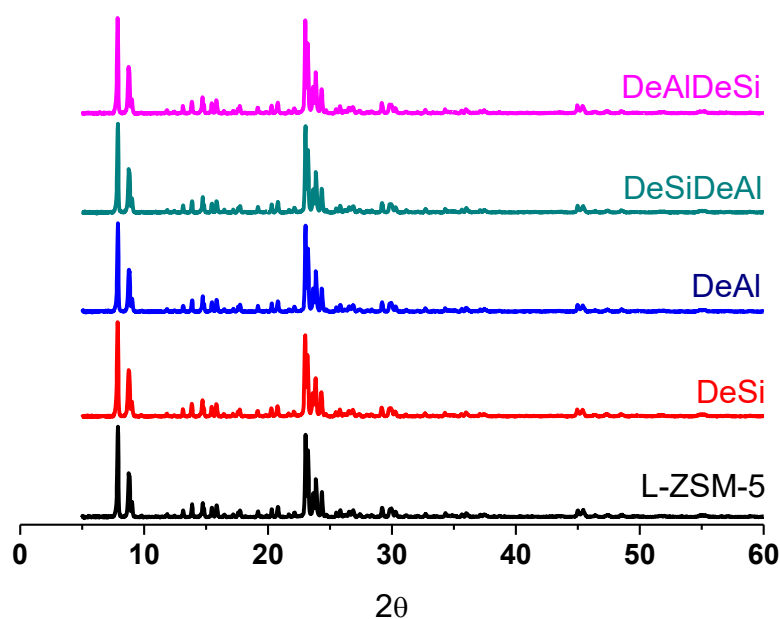


Figura 30 - Padrões de DRX das zeólitas ZSM-5.

Os picos de DRX característicos da estrutura do tipo MFI são observados em todas as amostras. Os picos de DRX acentuados e bem definidos indicam a presença de cristalitos de zeólita relativamente grandes (~5-7 μm). Os tratamentos de dessilicação e desaluminação do catalisador L-ZSM-5 não resultaram em quaisquer alterações significativas na intensidade, largura e posição dos picos de DRX. Globalmente, não se observou diminuição perceptível da cristalinidade ou da dimensão dos domínios cristalinos do catalisador zeólita após os tratamentos.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV das amostras de zeólita L-ZSM-5, desaluminaadas e dessilicadas são mostradas na Figura 31.

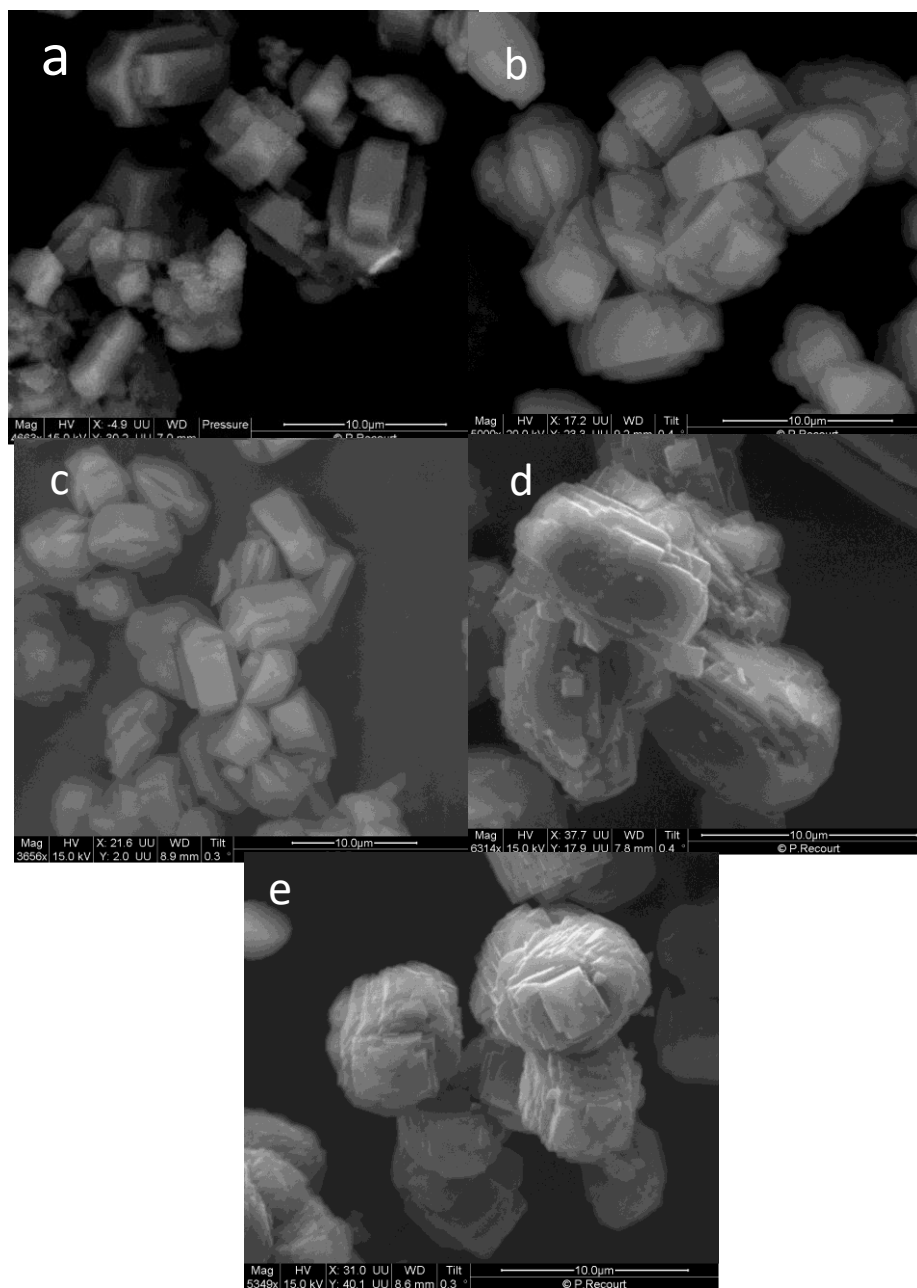


Figura 31 – Imagens de MEV para as zeólitas L-ZSM-5 (a), DeSi (b), DeAl (c), DeSiDeAl (d), DeAlDeSi (e).

A zeólita L-ZSM-5 contém cristais cúbicos e prismáticos característicos da estrutura ZSM-5 com o tamanho médio de cristalitos relativamente grande de 5-7 μm (Figura 31a). A dessilicação resulta no aparecimento de fissuras claramente visíveis na superfície dos cristalitos da ZSM-5, enquanto sua morfologia geral permanece quase intacta (amostra DeSi, Figura 31b). Curiosamente, a formação de fissuras é menos pronunciada com a amostra desaluminada (DeAl) (Figura 31c). O tratamento com a zeólita aplicando a desaluminação e dessilicação combinadas leva a outras mudanças

perceptíveis: forma irregular dos cristais da zeólita (amostras DeAlDeSi e DeSiDeAl, Figura 31d e e).

4.2.3 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à baixas temperaturas (-196 °C) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 10 mostra a composição química das zeólitas desaluminadas e dessilicadas obtida a partir da análise de FRX e as propriedades texturais das referidas zeólitas, obtidas a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são mostradas na Figura 32.

Tabela 10 - Propriedades texturais e composição química das zeólitas ZSM-5.

	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso}^a ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro}^a ($cm^3 g^{-1}$)	Si/Al por FRX
L-ZSM-5	460	109	0,067	0,133	17,0
DeSi	453	125	0,068	0,132	14,5
DeAl	443	124	0,060	0,129	14,2
DeSiDeAl	448	130	0,077	0,129	15,1
DeAlDeSi	480	143	0,080	0,137	14,6

^a valores normalizados por grama de zeólita.

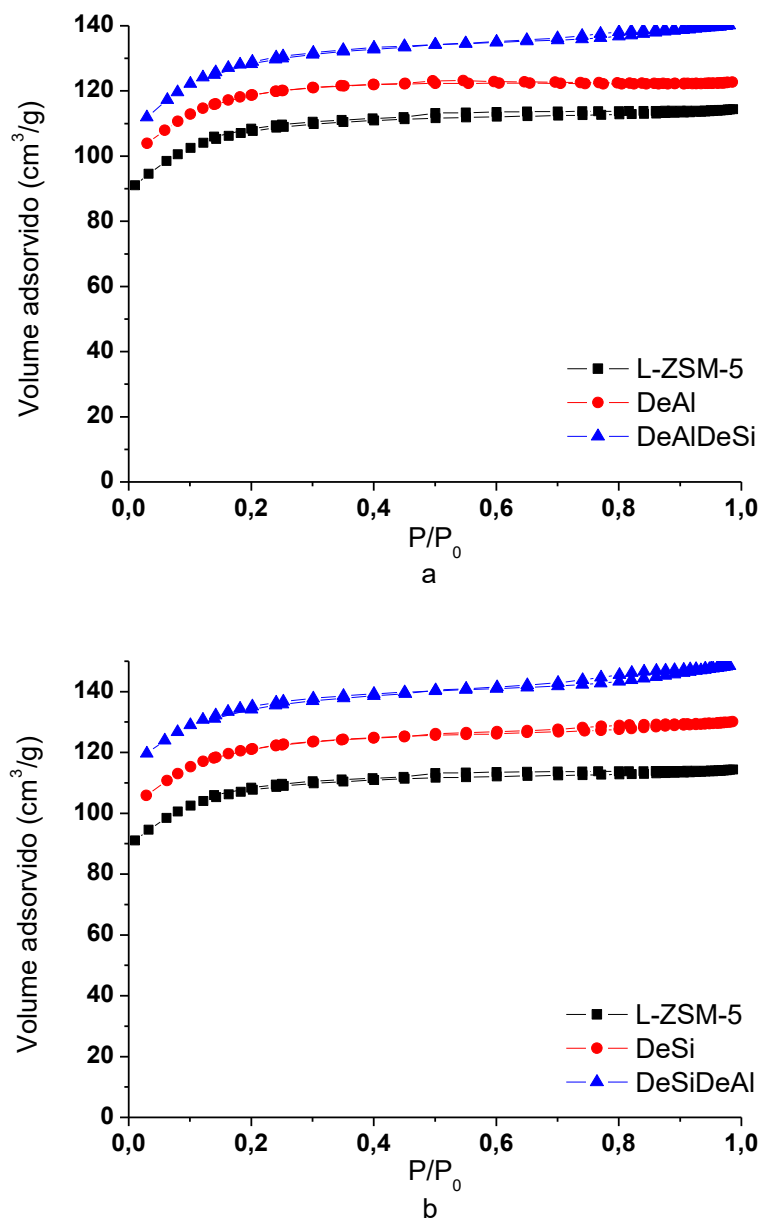


Figura 32 - Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das zeólitas L-ZSM-5 desaluminada e desaluminada-dessilicada (a), dessilicada e dessilicada-desaluminada (b).

A relação global de Si/Al é apenas ligeiramente afetada pela desaluminação e dessilicação. A amostra ZSM-5 apresenta uma isoterma do tipo I, que exibe uma adsorção de nitrogênio acentuada a baixa pressão relativa seguida por um platô com histerese pouco visível em $P / P_0 > 0,5$. Este tipo de isoterma é normalmente observado para materiais microporosos com mesoporosidade textural desprezível gerada pela agregação de cristalitos de zeólita. O tratamento de desaluminação não afeta significativamente a forma da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio (DeAl, Figura 32a), indicando que o tratamento com ácido oxálico não cria mesoporos

adicionais na zeólita. Em contraste com a desaluminação, a dessilicação da zeólita resulta em alterações perceptíveis na forma da isoterma de adsorção (DeSi, Figura 32b), que apresenta uma combinação de isothermas tipo I e tipo IV mostrando uma adsorção significativa de N_2 a baixa pressão relativa e um ciclo de histerese em alta pressão relativa ($P/P_0 > 0,7$) (região de macroporos). Isso pode ser interpretado em termos da criação de um novo tipo de mesoporos com tamanhos de poros relativamente grandes, que podem corresponder ao aparecimento de mesoporosidade no interior dos cristalitos das zeólitas ou podem surgir da criação de vazios entre os cristalitos e na superfície externa dos cristalitos das zeólitas, cuja forma foi modificada pelo tratamento em meio alcalino.

Os dados de adsorção de nitrogênio são consistentes com as imagens de MEV, que mostram claramente a formação de buracos e rachaduras após a dessilicação na amostra DeSi (Figura 31b). A subsequente desaluminação não afeta a forma das isothermas (Figura 32b), enquanto a dessilicação da amostra desaluminada (Figura 32a) produz um ciclo de histerese adicional em $P/P_0 > 0,7$, o que corresponde ao surgimento de novos mesoporos ou vazios entre os cristalitos das zeólitas e na superfície externa dos mesmos. Observa-se que a área superficial específica BET é apenas levemente afetada pelos processos de desaluminação e dessilicação (Tabela 10). As curvas de distribuição dos mesoporos BJH são mostradas na Figura 33.

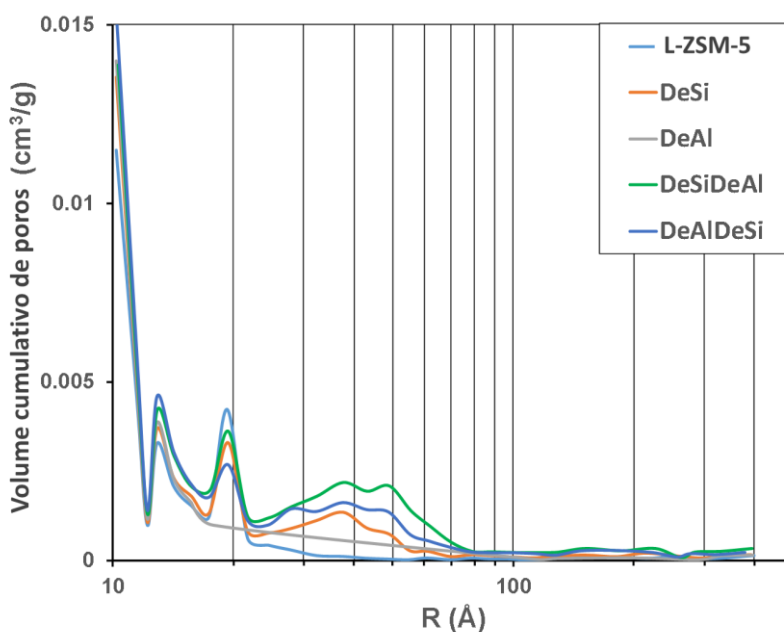


Figura 33 - Curvas de distribuição dos mesoporos BJH.

As curvas da Figura 33 mostram o aparecimento de um pico devido ao raio dos poros de 30 a 60 Å correspondente aos mesoporos criados pelos pós-tratamentos da zeólita. Curiosamente, a intensidade deste pico é menor e muito pequena para a zeólita DeAl desaluminada. A desestabilização leva a um aumento perceptível na intensidade desse pico. A maior intensidade é obtida para a amostra DeSiDeAl, cuja preparação envolveu a dessilicação primária. Esses resultados indicam que a dessilicação é o principal processo responsável pela introdução da mesoporosidade na zeólita pós-tratada.

4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al e RMN-MAS de ^{29}Si das zeólitas ZSM-5 são mostrados na Figura 34.

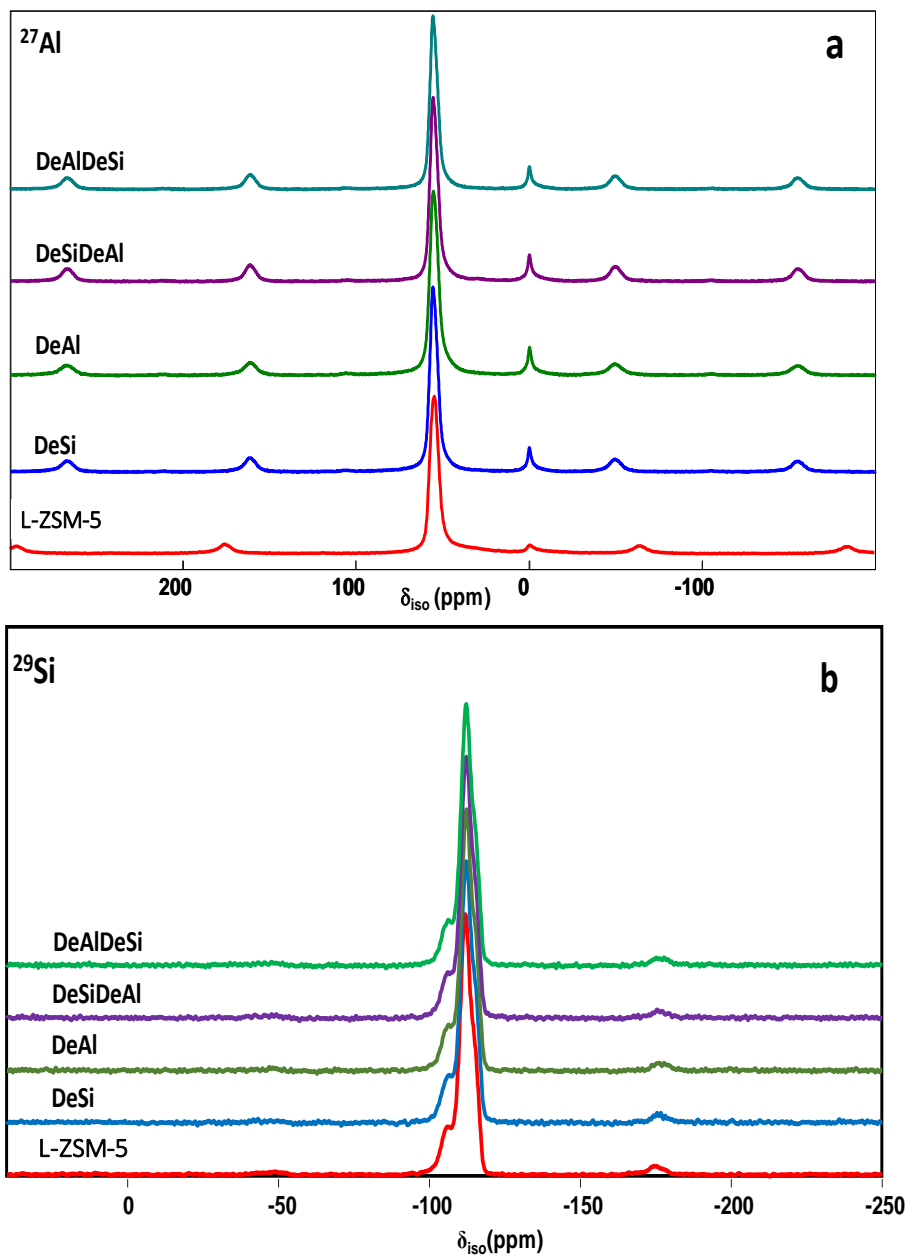


Figura 34 - Espectro das zeólitas ZSM-5 ^{27}Al RMN-MAS (a) e ^{29}Si RMN-MAS (b).

As intensidades relativas dos picos de RMN de MAS de ^{27}Al estão resumidos na Tabela 11, que indicam a presença de átomos de alumínio de estrutura principalmente coordenados tetraedricamente.

Tabela 11 - Frações de átomos de alumínio em diferentes coordenações para ^{27}Al RMN-MAS.

	Al^{IV}	Al^{V}	Al^{VI}
	56 ppm	28 ppm	0 ppm
L-ZSM-5	82	9	9
DeSi	92	-	8
DeAl	92	-	8
DeSiDeAl	91	-	9
DeAlDeSi	93	-	7

De fato, os espectros mostram fortes ressonâncias com um deslocamento químico isotrópico igual a 55,5 ppm, que é atribuído aos alumínio coordenados tetraedricamente (HAOUAS; TAULELLE; MARTINEAU, 2016; KLINOWSKI, 1993; SAZAMA et al., 2016). Há também um pico em torno de 0 ppm representando aproximadamente 10 % dos átomos de alumínio, que é atribuído à alumínio hexacoordenados, extra-estruturais. Além destes picos, o espectro de RMN da zeólita L-ZSM-5 mostra um pico a 28,0 ppm atribuído a átomos de alumínio penta-coordenados (KLINOWSKI, 1993). A espécie alumínio penta-coordenada detectada por ^{27}Al RMN-MAS corresponde aos átomos de alumínio parcialmente removidos da estrutura da zeólita. Estas espécies lábeis estão presentes na zeólita L-ZSM-5 e podem facilmente alterar a sua coordenação durante a desaluminação ou dessilicação, por exemplo, podem ser totalmente removidas ou reinseridas na estrutura da zeólita, dependendo das condições de modificação pós-síntese.

Os espectros de ^{29}Si RMN-MAS das zeólitas estudadas (Figura 34b) exibem ressonâncias a -106,2, -111,9 e -115,3 ppm que são características do silício tetraédrico em zeólitas ZSM-5 que estão rodeados por 3 silícios e 1 alumínio ou por 4 silícios tetraedros, ($\text{Q}_4(1\text{Al})$) ou ($\text{Q}_4(0\text{Al})$) (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018; RHIMI et al., 2016). Um exemplo da deconvolução do espectro de ^{29}Si RMN-MAS é dado na Figura 35 e as intensidades relativas dos picos individuais estão resumidas na Tabela 12.

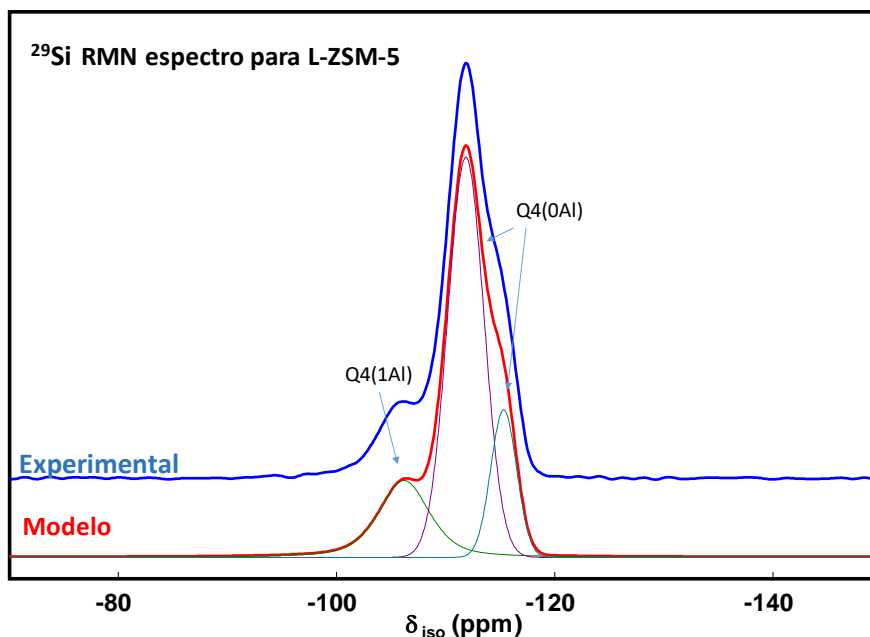


Figura 35 - Espectro de deconvolução para ^{29}Si RMN-MAS para a zeólita L-ZSM-5.

Tabela 12 - Intensidade integrada (%) dos picos de RMN-MAS de ^{29}Si relacionando unidades de construção Si (nAl) e razão Si/Al calculada a partir de RMN-MAS ^{29}Si .

	Si(1Al)	Si(0Al)	Si(0Al)	Razão Si/Al
	-106.2 ppm	-111.9 ppm	-115.3 ppm	
L-ZSM-5	21	63	16	19
DeSi	20	63	17	20
DeAl	20	62	18	20
DeSiDeAl	20	63	17	20
DeAlDeSi	19	64	17	21

O tipo mais intenso de tetraedros SiO_4 é Q_4 . O desaluminação e a dessilicação apenas influenciam levemente a intensidade relativa dos picos de RMN-MAS do ^{29}Si . A relação Si/Al, calculada de acordo com Sulikowski; Klinowski, (1990) (Si/Al = 19-21), é ligeiramente superior ao valor obtido da análise de FRX (Si/Al = 14 -17), confirmando

a presença de alguma extra-espécie de alumínio de estrutura. Assim, os resultados de RMN sugerem um efeito relativamente pequeno dos tratamentos de desaluminação e dessilicação na estrutura dos grandes cristais de zeólita ZSM-5.

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A acidez das zeólitas foi avaliada por meio de adsorção de piridina (Py) monitorada por espectroscopia de FTIR. Os espectros de adsorção de piridina são apresentados na Figura 36.

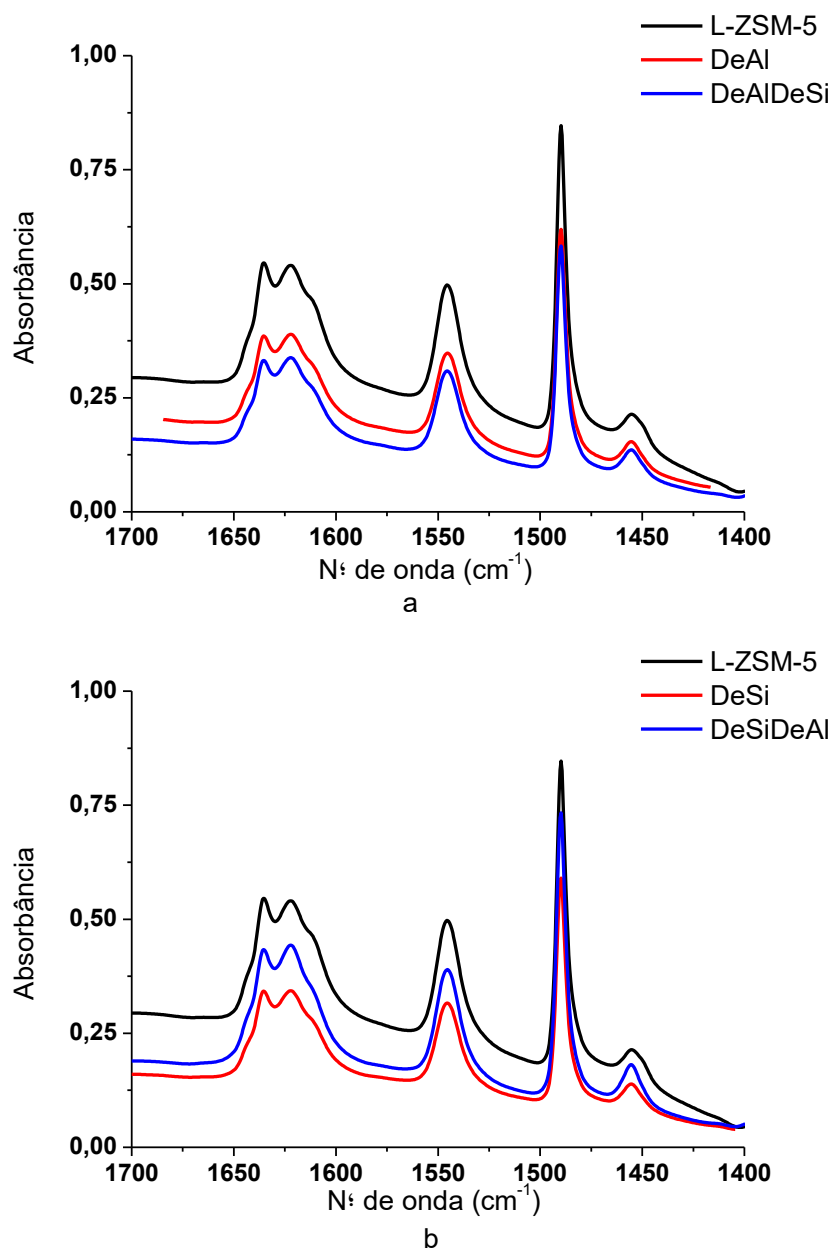


Figura 36 - Espectros de FTIR de Py adsorvida sobre ZSM-5 desalumina e desalumina dessilicada (a), dessilicada e dessilicada-desalumina (b).

Após a adsorção de piridina, os espectros de zeólita exibem bandas características a ~ 1545 e 1456 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao íon piridina (PyH^+) formado nas moléculas BAS e Py coordenadas ao LAS. A piridina adsorvida em LAS e BAS também exibe uma faixa a $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$. A Tabela 13 mostra a concentração de BAS e LAS calculada a partir da intensidade das bandas de FTIR em ~ 1545 e 1456 cm^{-1} .

Tabela 13 - Concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas ZSM-5.

	Número de sítios ácidos, $\mu\text{mol g}^{-1}$		
	Piridina		Colidina
	Brønsted ^a	Lewis ^a	Brønsted ^b
L-ZSM5	483	50	1
DeSi	332	40	3
DeAl	335	39	1
DeSiDeAl	363	51	6
DeAlDeSi	310	40	1

^a obtido por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

^b obtido por espectroscopia de infravermelho com adsorção de colidina a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

A quantidade de BAS (complexos Py-BAS) diminui em todas as zeólitas após desaluminação ou dessilicação. Interessantemente, os tratamentos combinados da zeólita usando desaluminação ou dessilicação (amostras DeAlDeSi e DeSiDeAl) não resultam em modificação adicional da acidez da zeólita. Ao mesmo tempo, a concentração de LAS (complexos Py-LAS) mostra pouca mudança após os tratamentos da zeólita pós-síntese.

Para a detecção da acidez superficial, foi utilizado a molécula de colidina como sonda, sendo ela maior que a da piridina, calculando a acidez superficial das amostras. A adsorção de colidina sobre as zeólitas dá origem à banda a $\sim 1634 \text{ cm}^{-1}$ com um ombro a $\sim 1649 \text{ cm}^{-1}$ resultante da interação com o BAS (FREITAS; BARROW; ZHOLOBENKO, 2018; THIBAUT-STARYK et al., 2009); duas bandas de baixa intensidade a 1619 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} são atribuídas a molécula sonda adsorvida nos

grupos Si-OH. A concentração de BAS medida a partir dos espectros de FTIR da colidina adsorvida é mostrada na Tabela 13. A dessilicação da zeólita leva a um aumento notável na concentração de BAS na superfície externa das zeólitas e nos mesoporos, enquanto a desaluminação não. Isto também é consistente com o aparecimento de defeitos na superfície dos cristalitos ZSM-5 após a dessilicação observada por outras técnicas de caracterização. Assim, a dessilicação inicial melhora visivelmente o acesso aos sítios ácidos da zeólita, provavelmente, criando mesoporos adicionais perto da superfície externa dos grandes cristais de ZSM-5. Em contraste, a desaluminação inicial, mesmo que esteja produzindo mesoporos adicionais perto da superfície externa, parece remover as espécies alumínio e os sítios ácidos associados. Deve-se notar que o número de locais ácidos “externos” acessíveis, gerados como resultado de qualquer tratamento, é bastante pequeno.

4.2.6 Espectrometria de massa por íons secundários (ToF-SIMS)

A composição da superfície dos cristais da zeólita também foi investigada usando ToF-SIMS. As intensidades dos fragmentos contendo alumínio e silício identificados são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 - Intensidades dos fragmentos contendo silício e alumínio medidos por ToF-SIMS.

Intensidade	DeSiDeAl	DeAl	DeAlDeSi	DeSi	L-ZSM-5
Total	1853354	3231369	2161594	2596925	2556801
Al⁺	28299	16283	68804	32562	24155
Si⁺	217869	147930	108492	143662	55530
SiO⁺	12665	6687	11734	8066	3329
SiHO⁺	124726	114842	112229	101198	67561
Si₂O⁺	1735	1590	1498	1438	979
Si₂OH⁺	505	748	502	523	677
Si₂O₂⁺	2057	1778	2164	1697	1260
Si₂O₃⁺	917	621	1708	918	950
Al⁺/Si⁺	0,13	0,11	0,63	0,23	0,43

A variação das intensidades dos fragmentos Al⁺ e Si⁺ fornece informações qualitativas sobre a composição química da superfície externa da zeólita. Como esperado, a desaluminação da zeólita resulta em uma grande diminuição na razão de intensidades dos fragmentos Al⁺ e Si⁺ de 0,43 na amostra L-ZSM-5 para 0,11 na

amostra DeAl. Isto corresponde à diminuição da concentração de alumínio na superfície externa da zeólita. A dessilicação resulta em uma diminuição menos significativa na razão de intensidade Al^+/Si^+ (de 0,43 em L-ZSM-5 a 0,26 em DeSi). A subsequente desaluminação da amostra de DeSi conduz a uma diminuição adicional na concentração de alumínio, enquanto algum aumento na razão de intensidade de Al^+/Si^+ foi observado após a dessilicação subsequente da amostra DeAl. A relação de intensidade Al^+/Si^+ cai de 0,23 para 0,13 em DeSiDeAl. Note-se que a variação da razão de intensidade de Al^+/Si^+ na superfície externa da zeólita observada por ToF-SIMS não se correlaciona com a acidez de Brønsted da superfície externa da zeólita medida a partir dos espectros de FTIR de colidina adsorvida. Isto é indicativo da presença de quantidades significativas de espécies de alumínio extra-estruturais na superfície externa da zeólita, que não contribuem para a acidez de Brønsted.

Os resultados demonstram que a desaluminação e dessilicação dos maiores cristais de zeólita ZSM-5 modificam principalmente a superfície externa das zeólitas, enquanto o volume da zeólita é afetado em muito menor grau por esses tratamentos. De fato, os dados de DRX (Figura 30) sugerem que os tratamentos pós-síntese dos grandes cristais de zeólita ZSM-5 não afetam significativamente a estrutura de massa da zeólita. As intensidades dos picos de DRX são quase inalteradas por desaluminação, dessilicação ou tratamentos combinados. A concentração de sítios ácidos no interior dos cristalitos da zeólita medidos pela adsorção de Py diminui ligeiramente após a desaluminação, dessilicação ou tratamentos combinados (Tabela 13). Observa-se que a quantidade de BAS e LAS é quase a mesma nas zeólitas desaluminaadas e dessilicadas. Ambos ^{27}Al e ^{29}Si RMN-MAS mostram um efeito menor de desaluminação e dessilicação conduzidas sequencialmente ou separadamente na coordenação de átomos de alumínio ou silício nas zeólitas. O RMN-MAS de ^{27}Al (Tabela 11) mostra pequenos efeitos dos diferentes tratamentos na quantidade de espécies de alumínio extra-estruturais. O RMN-MAS ^{29}Si (Tabela 12) mostra apenas um efeito muito ligeiro do tratamento pós-síntese no ambiente local das espécies de silício. As relações Si/Al medidas por FRX e RMN-MAS ^{29}Si na zeólita L-ZSM-5 e em todas as amostras dessilicadas e desaluminaadas não são afetadas pelos tratamentos. Todos estes dados sugerem um efeito muito pequeno de desaluminação, dessilicação e tratamentos combinados na estrutura da zeólita.

É importante notar que a superfície dos cristalitos da zeólita é afetado em uma extensão muito maior pelos tratamentos pós-síntese. As imagens de MEV (Figura 31)

mostram uma influência significativa da dessilicação na forma dos cristalitos das zeólitas. Ao contrário da desaluminação, a dessilicação da zeólita resulta na formação de fissuras e rachaduras na superfície externa da zeólita. A modificação dos cristalitos da zeólita ZSM-5 é ainda mais significativa nas amostras submetidas a uma combinação de dessilicação e desaluminação. Os resultados do MEV são consistentes com os dados de adsorção de nitrogênio. A dessilicação resulta no aparecimento de grandes mesoporos adicionais que são provavelmente criados pelos vazios entre os cristalitos da zeólita e na superfície externa dos cristalitos irregulares produzidos durante a dessilicação. A acidez da superfície externa das zeólitas foi avaliada usando os espectros de FTIR de colidina adsorvida, demonstrando o surgimento de BAS na superfície externa da amostra de zeólita dessilicada, que persiste mesmo após o tratamento adicional de desaluminação. Os resultados sugerem fortemente que a desaluminação usando ácido oxálico e a dessilicação com hidróxido de sódio começam na superfície externa dos grandes cristais de zeólita ZSM-5. Deve-se notar que um tratamento prolongado sob condições mais severas de desaluminação ou dessilicação pode levar à alteração da estrutura da zeólita.

4.2.7 Testes catalíticos de acilação

A acilação de anisol com ácido hexanóico representado pela Figura 7 forneceu informações adicionais sobre a acidez da superfície externa da zeólita e a reatividade dos sítios ácidos das mesmas.

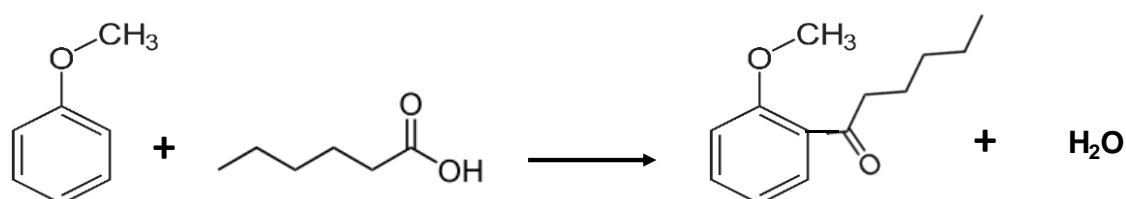


Figura 37 - Acilação do anisol com ácido hexanóico.

O grande tamanho das moléculas reagentes sugere que esta reação ocorre na superfície externa da zeólita. A seletividade para orto-isômero foi maior que 90 % em todos os experimentos e apenas vestígios de para e meta-isômeros foram detectados. A Figura 38, apresenta a conversão do anisol sobre as zeólitas.

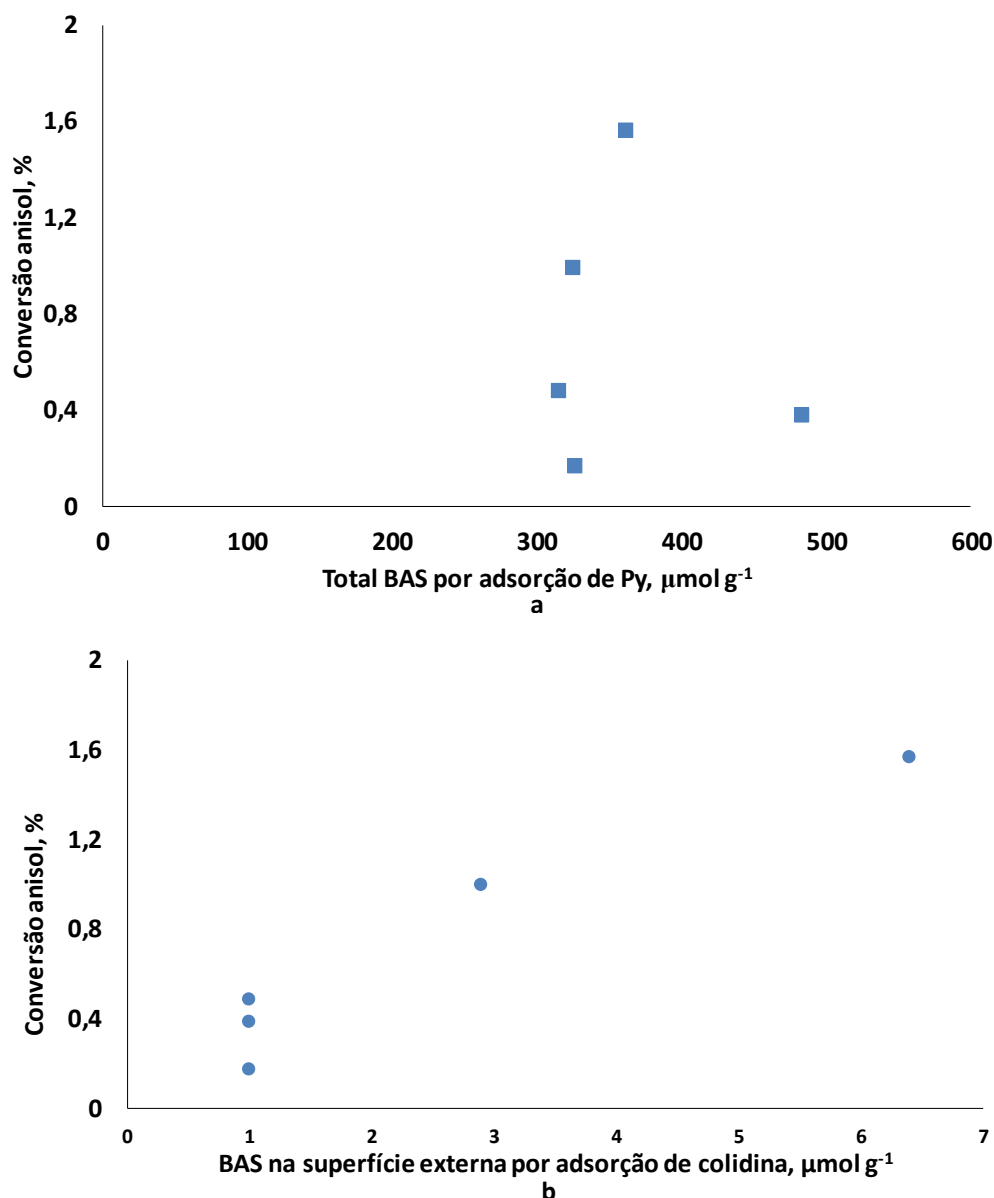


Figura 38 - Conversão de anisol sobre zeólitas em função da conversão total de sítios ácidos de Brønsted medida por adsorção de Py (a) e uma concentração de sítios de ácido de Brønsted na superfície externa da zeólita (b).

Nenhuma correlação foi encontrada entre a conversão de anisol e a quantidade total de BAS na zeólita medida pela adsorção de Py (Figura 38a), confirmando que a reação de fato ocorre na superfície externa da zeólita.

A conversão do anisol como uma função da acidez de Brønsted na superfície externa dos grandes cristais de zeólita (medida por adsorção de colidina) é mostrada na Figura 38b. Maiores conversões de anisol são observadas sobre as amostras com uma maior concentração de BAS na superfície externa dos cristalitos ZSM-5, o que é mais facilmente alcançado pela dessilicação da zeólita. É aceito que, para zeólitas com elevado teor de sílica, tal como ZSM-5 com relação Si/Al superior a 10, a força

“intrínseca” dos seus sítios ácidos de Brønsted não se altera com um aumento adicional da relação Si/Al, causado por desalinhamento. Também não há indicação de que os locais ácidos de Brønsted na superfície externa dos cristais da zeólita tenham uma resistência diferente quando comparados com os dos microporos da mesma zeólita.

4.3 Desenvolvimento de catalisadores com nanopartículas metálicas seletivamente distribuídas nos poros das zeólitas

Foram preparados três catalisadores composto de partículas de níquel suportadas em zeólitas. As zeólitas empregadas foram a zeólitas L-ZSM-5 (sintetizada a partir da sílica extraída das cinzas volantes do carvão de Candiota), a S-ZSM-5 (zeólita comercial da *Zeolyst*) e a BEA (zeólita comercial da *Zeolyst*). A obtenção dos sólidos Ni-zeólitas é descrita no tópico 3.2.4 (etapas impregnação com umidade incipiente e oxidação). Adicionalmente aplicou-se um tratamento ácido aos sólidos Ni/BEA, Ni/S-ZSM-5 e Ni/L-ZSM-5 no intuito de obter as partículas de níquel preferencialmente nos microporos das zeólitas, correspondendo respectivamente aos sólidos Ni/BEA AT, Ni/S-ZSM-5 AT e Ni/L-ZSM-5 AT, AT significando, após tratamento.

A seguir são apresentados os resultados de caracterização antes e após a impregnação com níquel, bem como depois do tratamento ácido desses sólidos. Para melhor interpretação dos resultados obtidos, algumas das caracterizações serão apresentadas em conjunto com outras, para auxiliar no esclarecimento dos fenômenos envolvidos.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de MET e MEV dos catalisadores de níquel suportados em zeólitas são mostrados na Figura 39, 40 e 41.

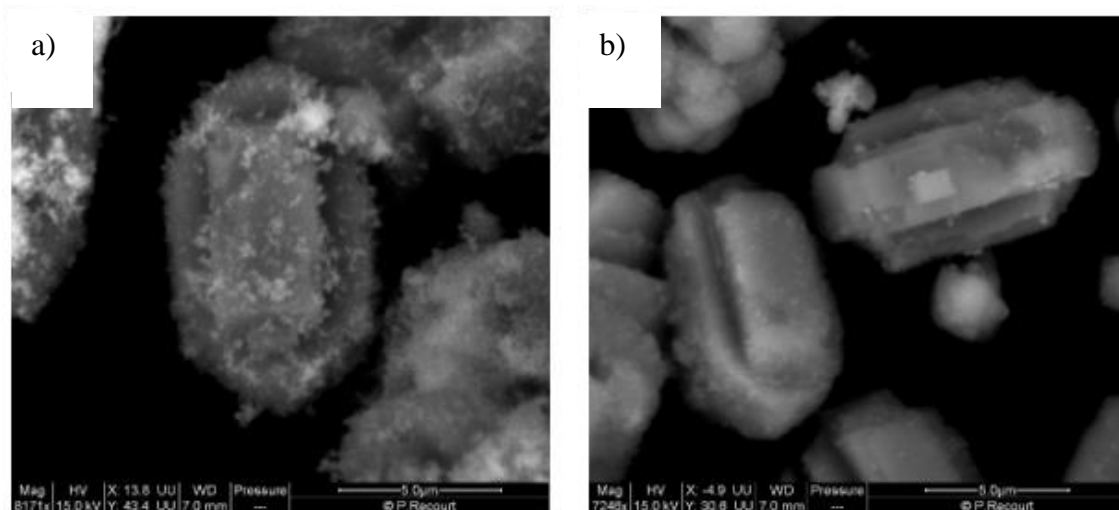


Figura 39 - Imagens de MEV para as os catalisadores a) Ni/L-ZSM-5 e b) Ni/L-ZSM-5 AT.

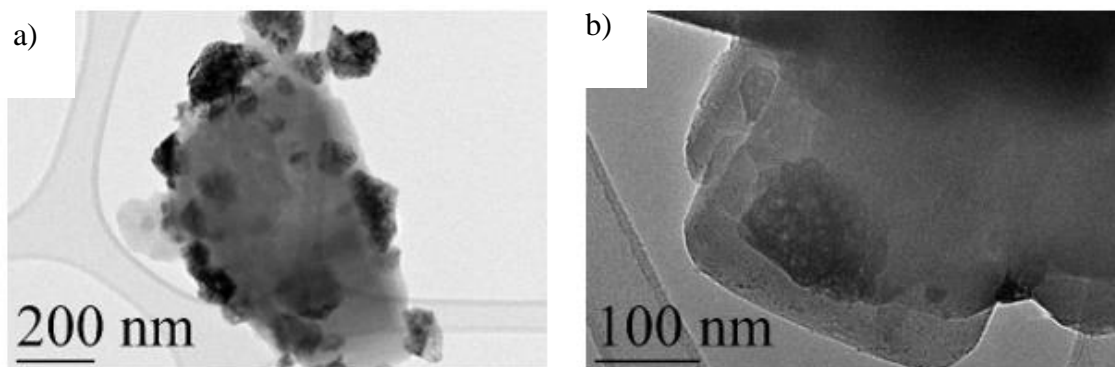


Figura 40 - Imagens de TEM para as os catalisadores a) Ni/S-ZSM-5 e b) Ni/S-ZSM-5 AT.

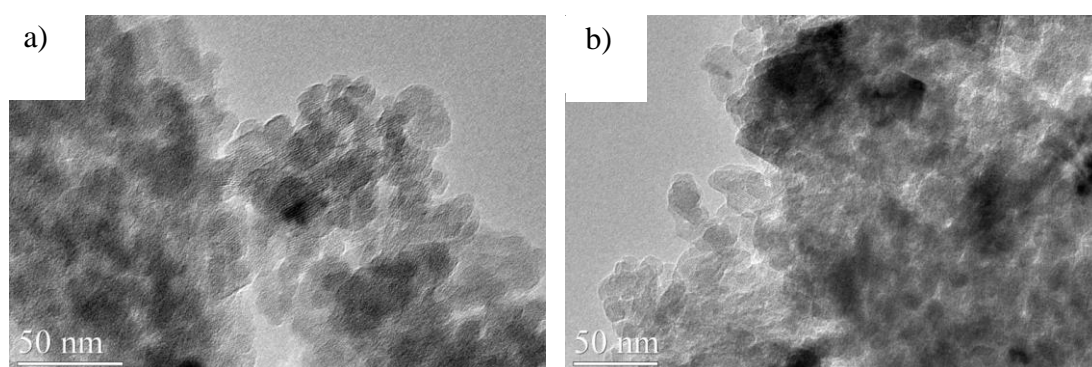


Figura 41 - Imagens de TEM para as os catalisadores a) Ni/BEA e b) Ni/BEA AT.

A zeólita L-ZSM-5 (Figura 39), exibe cristallitos relativamente grandes com morfologia tipo *coffin-shape* que é típica da zeólita ZSM-5, enquanto a zeólita

comercial S-ZSM-5 (Figura 40) contém principalmente aglomerados, constituídos por cristais individuais de zeólitas relativamente pequenos. Tanto na amostra Ni/L-ZSM-5 quando na Ni/S-ZSM-5 preparadas por impregnação com umidade incipiente, as partículas de zeólitas são cobertas por grandes aglomerados de nanopartículas de óxido de níquel (100-200 nm). Um enriquecimento significativo da superfície externa da zeólita com níquel é indicativo da sua localização preferencial fora dos cristais da zeólita. De fato, a baixa difusividade de cátions de Ni^{2+} bivalentes hidratados, limita seu acesso no interior dos microporos da zeólita durante a impregnação convencional (STAKHEEV et al., 1992).

Pela análise de TEM, há poucos aglomerados de óxido de níquel na superfície externa da amostra de Ni/BEA (Figura 41a). O níquel parece estar localizado dentro dos microporos da zeólita. O tratamento da zeólita Ni/BEA com PSSA não resulta em nenhuma modificação visível da distribuição de níquel (Figura 41b), resultados confirmados posteriormente com a análise de FRX para os catalisadores. Pela zeólita BEA ser uma nanozeólita com maior tamanho de poro, propiciando a melhor difusão do metal pelos poros, aumentando a dispersão, com tamanho de cristais de ~40 nm (próximo do tamanho das partículas de níquel).

Observa-se nas figuras Figura 39 (b), Figura 40 (b) e Figura 41 (b) que pouco aglomerado de níquel ou nanopartículas foram detectados na superfície externa dos mesmos catalisadores metálicos após o tratamento com PSSA. Isto sugere que, as nanopartículas de óxido de níquel localizadas na superfície externa da zeólita foram quase completamente removidas.

4.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à baixas temperaturas (-196 °C), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

A seguir é apresentado na Tabela 15 a caracterização dos catalisadores antes e depois do tratamento.

Tabela 15 - Caracterização dos catalisadores.

	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro}^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} decréscimo %	NiO tamanho do cristal DRX (nm)	FRX Ni (% m/m)
L-ZSM-5	460	0,07	0,13	-	-	-
Ni/L-ZSM-5	350	0,06	0,10	23	22	16,8
Ni/L-ZSM-5 AT	380	0,06	0,11	18	15	5,7
S-ZSM-5	450	0,06	0,13	-	-	-
Ni/S-ZSM-5	350	0,06	0,12	12	23	16,7
Ni/S-ZSM-5 AT	250	0,05	0,08	37	18	12,8
HBEA	710	0,45	0,19	-	-	-
Ni/BEA	560	0,37	0,15	21	19	17,5
Ni/BEA AT	550	0,41	0,15	24	20	16,3

^a valores normalizados por grama de zeólita.

O resultado observado pelas imagens de MEV e TEM (Figura 39, 38 e 39) está de acordo com os obtidos por análise de FRX, apresentados na Tabela 15, que também mostram uma diminuição significativa no teor de níquel das zeólitas após a extração com PSSA. Observa-se que a redução mais significativa no conteúdo de níquel ocorreu para a amostra L-ZSM-5. De fato, L-ZSM-5 é constituída por cristais de zeólita relativamente grandes (Figura 39). Isso explicaria uma menor concentração dos cátions de níquel e sua baixa concentração no interior dos canais da zeólita. Cristais de zeólita maiores também poderiam resultar em uma maior fração de níquel na superfície externa da zeólita na amostra impregnada e, conseqüentemente, uma maior diminuição no conteúdo de níquel após a extração com PSSA. Nota-se que, quase nenhuma diminuição no teor de níquel foi observada para a zeólita BEA. A zeólita BEA, tamanhos de poro maiores (0,76 x 0,64 nm) e uma estrutura mais aberta em comparação com a zeólita ZSM-5 (~0,55 nm). Isso poderia levar a uma maior fração de íons de níquel dentro dos

microporos da zeólita BEA em comparação com a ZSM-5. Na zeólita Ni/BEA, o níquel é distribuído uniformemente entre microporos e a superfície externa do zeólita, muito provavelmente facilitado pelo pequeno tamanho dos cristalitos.

A impregnação com níquel implica na diminuição significativa na área superficial específica das zeólitas e nos volumes meso e microporosos, conforme apresentado anteriormente na Tabela 15. É possível observar que, além das nanopartículas de NiO na superfície externa da zeólita, as amostras impregnadas também contêm níquel dentro dos microporos da zeólita. A diminuição observada no volume de microporos pode ser devido, portanto, à localização do níquel no interior da zeólita. Devido ao possível bloqueio dos poros, que pode se dar devido a presença de cátions compensadores de carga mais volumosos que o sódio provenientes da sílica extraída, havendo a diminuição no volume de microporos, no entanto, não é necessariamente diretamente proporcional à quantidade de íons de níquel localizados dentro dos cristalitos da zeólita. Após a impregnação com nitrato de níquel, a diminuição do volume microporoso é mais pronunciada em L-ZSM-5 (~23 %) e BEA (21 %) do que em S-ZSM-5 (~12 %). É importante ressaltar que a exposição subsequente do catalisador à PSSA não leva a nenhuma recuperação perceptível do volume de microporos. De fato, o PSSA extrai principalmente espécies de níquel da superfície externa da zeólita sem remover os íons de níquel dos microporos das zeólitas S-ZSM-5 e L-ZSM-5.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das zeólitas de partida (sem nenhum tratamento) e catalisadores de níquel suportados em zeólitas antes e depois da extração com PSSA são mostrados na Figura 42.

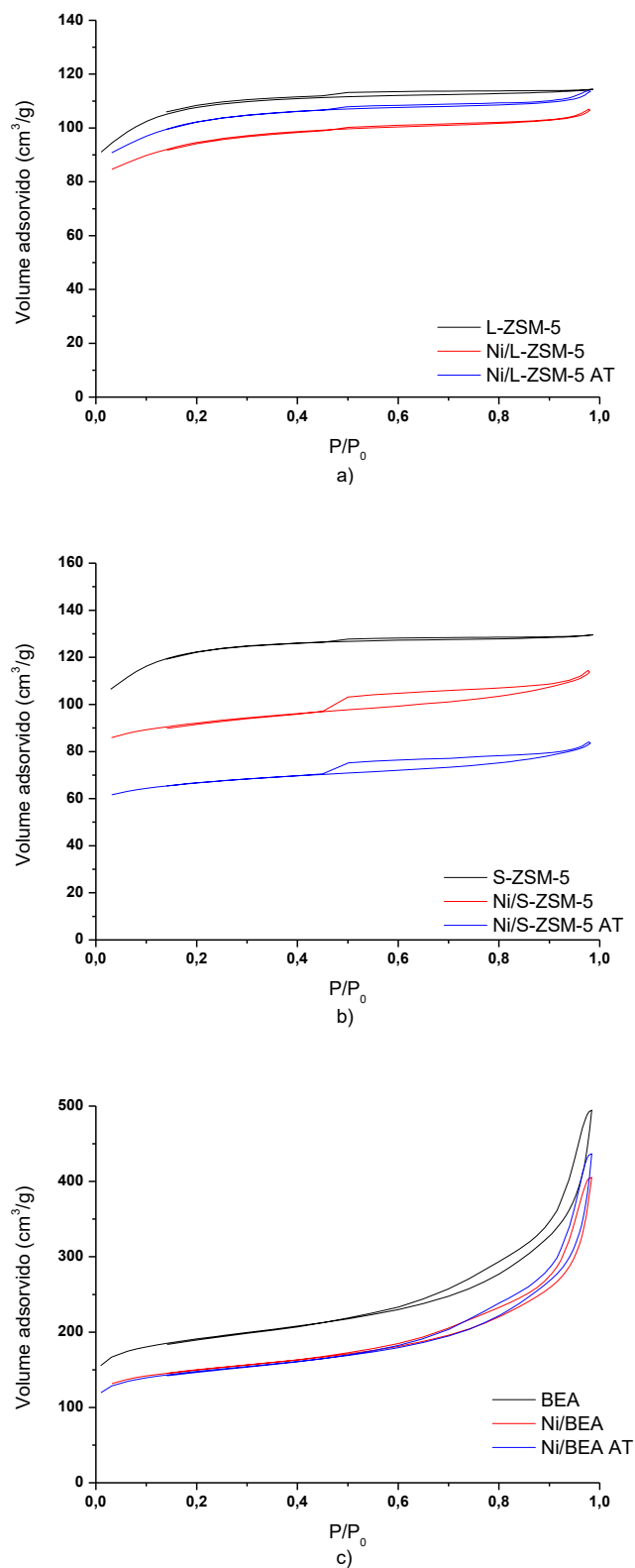


Figura 42 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas dos catalisadores de níquel suportados por diferentes zeólitas a) L-ZSM5, b) S-ZSM5 e c) BEA, antes e após o tratamento com PSSA.

A zeólita BEA exibe uma isoterma do tipo I com uma histerese H4 a uma pressão relativa maior ($P/P_0 > 0,4$). Essa curva de histerese corresponde provavelmente ao preenchimento de espaços entre os nanocristalitos relativamente pequenos, observados também pela análise de TEM. As amostras S-ZSM-5 e L-ZSM-5 exibem isotermas do tipo I características de materiais microporosos.

Os difratogramas de Raios-X dos catalisadores estudados são mostrados na Figura 43. As curvas são deslocadas verticalmente para uma maior clareza.

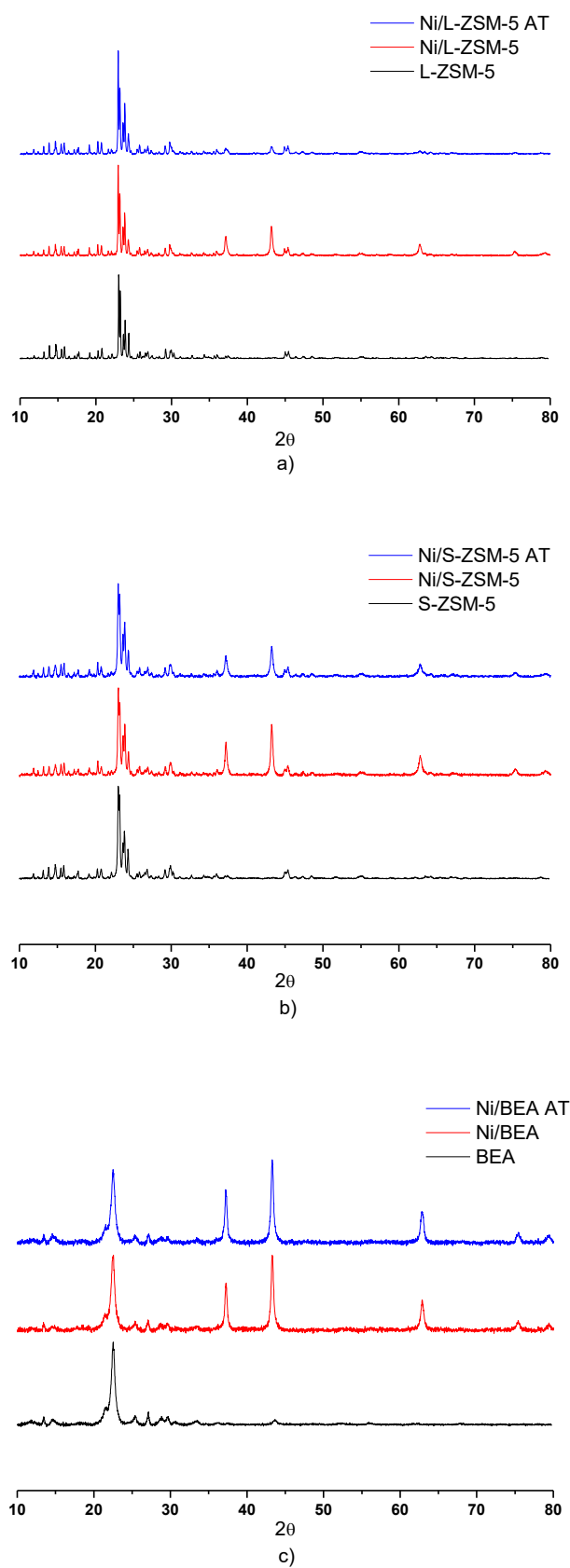


Figura 43 – Difractogramas dos catalisadores de níquel suportados por diferentes zeólitas a) L-ZSM5, b) S-ZSM5 e c) BEA, antes e após o tratamento com PSSA.

Os padrões de difração dos sólidos S-ZSM-5, L-ZSM-5 e catalisadores de níquel, apresentam picos de difração característicos da estrutura MFI. As amostras preparadas utilizando a zeólita BEA, exibem picos de difração característicos da zeólita beta, correspondendo a materiais compreendendo ~50 % do polimorfo A e ~50 % do polimorfo B (TREACY; HIGGINS, 2007). Além das zeólitas, o óxido de níquel cúbico cristalino foi identificado em todos os catalisadores de níquel suportados pelas reflexões na faixa de 2θ a $37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,9^\circ$, $75,4^\circ$, $79,3^\circ$ (JCPDS No. 78-0643). O tamanho do cristalito de NiO calculado pela equação de Scherrer (Tabela 15) através do pico em 2θ $43,3^\circ$ foi entre 15 e 22 nm. Estes tamanhos de cristalitos de NiO são muito maiores do que o diâmetro dos microporos das zeólitas. Isto sugere que, uma parte do níquel está presente como cristalitos de óxido relativamente grandes localizados na superfície externa da zeólita. Observa-se que a intensidade das reflexões de NiO diminuem consideravelmente nos catalisadores após a extração de níquel com PSSA. Isto é consistente com a diminuição do teor de níquel nos catalisadores observados por FRX (Tabela 15) e é atribuído a remoção dos cristalitos de NiO de maior tamanho da superfície externa da zeólita.

4.3.3 Redução à Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 44 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores de níquel-zeólita.

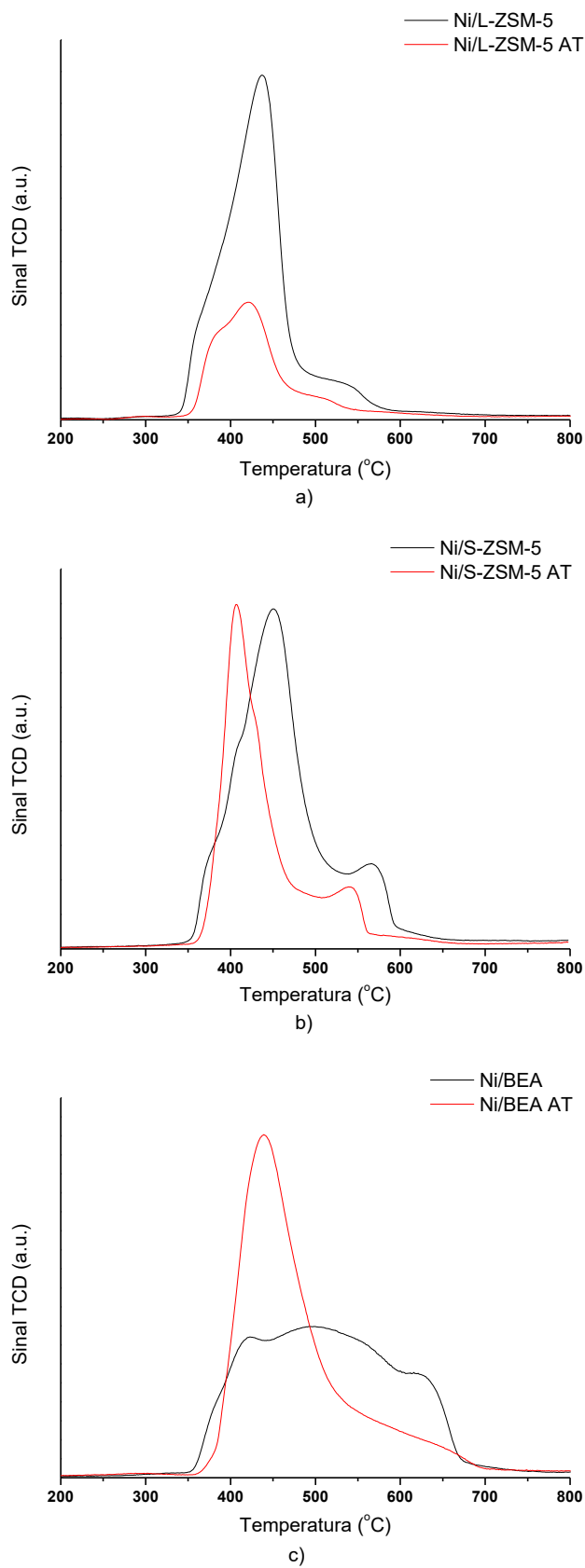


Figura 44 - Perfis de TPR de catalisadores de níquel-zeólita a) L-ZSM-5 b) S-ZSM-5 e c) BEA antes e após tratamento com PSSA.

Os perfis de TPR dos catalisadores de níquel suportados em zeólitas exibem picos de consumo de hidrogênio amplos na faixa de temperatura de 350 a 700 °C. Estudos encontrados na literatura como de Soghrati *et al.* (2018); Tomiyama *et al.*, (2003) sugerem que o NiO puro mostra um único pico de TPR a cerca de 400 °C. Assim, os picos de baixa temperatura localizados entre 400 e 500 °C podem corresponder à redução de partículas de NiO. Observa-se que, devido às limitações difusionais durante a redução, os aglomerados de óxido de níquel localizados nos poros das zeólitas podem ter uma temperatura de redução ligeiramente maior (MAIA *et al.*, 2010). Além dos picos de baixa temperatura observados a 420 - 450 °C, os perfis de TPR dos catalisadores de níquel preparados a partir das zeólitas L-ZSM-5 e S-ZSM-5, exibem picos de baixa intensidade a 520 - 550 °C. Existem duas interpretações possíveis desses picos. Primeiro, esses picos podem ser atribuídos à presença de espécies de filossilicatos de níquel, como foi sugerido em artigos publicados na literatura (CHEN *et al.*, 2015, 2016; SOGHRATI *et al.*, 2018). Mais comumente, o filossilicato de níquel não é observado pelo DRX, provavelmente devido a sua dispersão muito alta. Picos de alta temperatura de TPR também podem ser atribuídos a redução de espécies de níquel altamente dispersas (MAIA *et al.*, 2010; ROMERO *et al.*, 1996). Estas espécies de níquel dispersas podem ser íons de níquel isolados nas posições catiônicas das zeólitas ZSM-5 ou BEA ou espécies oligoméricas de níquel extremamente pequenas nos microporos da zeólita (MAIA *et al.*, 2010). Conforme se observa na Tabela 15, a variação da intensidade dos picos de TPR após a extração de níquel, correlaciona-se com a quantidade de níquel nos catalisadores.

A diminuição da intensidade dos picos de TPR após a extração de níquel é muito significativa na zeólita Ni/L-ZSM-5 (Figura 44). Isto está de acordo com a análise elementar (Tabela 15), que indica uma diminuição no teor de níquel em Ni/L-ZSM-5 de 16,8 para 5,7 % em massa. A diminuição da área do pico de TPR está, portanto, relacionado a remoção de nanopartículas de óxido de níquel da superfície externa da zeólita. Observa-se que a temperatura máxima dos picos de TPR é afetada levemente pela extração do metal com PSSA. Conforme citado anteriormente, os picos de TPR apresentados para Ni/L-ZSM-5 correspondem a nanopartículas de NiO localizadas na superfície externa da zeólita em Ni/L-ZSM-5 ou dentro dos cristais da zeólita em Ni/L-ZSM-5 AT, onde eles estão inacessíveis para as moléculas de PSSA.

Uma diminuição menos significativa na intensidade dos picos de TPR, que são deslocados para temperaturas mais baixas após a extração de níquel é observada para a

zeólita Ni/S-ZSM-5. Esta zeólita possui cristais relativamente pequenos e possivelmente uma fração maior de níquel nos microporos da mesma. A menor intensidade dos picos de TPR em Ni/S-ZSM-5 AT, corresponde a uma diminuição no teor de níquel nas amostras tratadas com ácido PSSA de 16,7 para 12,8 %. O deslocamento dos picos de TPR para a temperatura mais baixa sugere a aglomeração de espécies de níquel altamente dispersas em partículas maiores de óxido de níquel localizados nos poros da zeólita.

A Tabela 16 apresenta as caracterizações referente a acidez medidas por adsorção de Py, resultados de FRX e XPS para os catalisadores.

Tabela 16 - Acidez catalítica medida por razões de adsorção de Py, Ni/Si e Si/Al medidas por FRX e XPS.

	Número de sítios ácidos, $\mu\text{mol g}^{-1}$				Lewis (Ni ²⁺)/	FRX		XPS (razão atômica)		Extensão de redução por TPR ^b , %
	Brønsted ^a	Lewis ^a Total	Lewis (Al) _{ex}	Lewis Ni ⁺²	Ni _{tot} , %	Ni/Si	Si/Al	Ni/Si	Si/Al	
L-ZSM5	509	47	-	-		-	17,0	-	-	-
Ni/L-ZSM5	161	309	7	302	10,6	0,50	17,8	1,74	6,1	86
Ni/L-ZSM5 AT	173	332	25	307	31,6	0,14	16,9	0,28	23,1	102
S-ZSM5	668	75	-	-		-	93	-	-	-
Ni/S-ZSM5	144	320	76	244	8,6	0,51	10,6	0,43	10,3	84
Ni/S-ZSM5 AT	183	307	76	231	10,6	0,36	11,4	0,40	16,4	80
HBEA	195	239	-	-	-	-		-	-	
Ni/BEA	53	343	62	281	9,4	0,54	11,2	0,07	11,7	82
Ni/BEA AT	31	27	1	26	0,9	0,46	44,0	0,05	51,0	95

^a obtido por espectroscopia de IR com adsorção de piridina a 150 °C.

^b calculados a partir dos perfis de TPR.

A integração dos perfis de TPR (Tabela 16), sugere uma extensão relativamente alta da redução de níquel em todos os catalisadores de zeólitas (>80 %). Isto sugere que todo o níquel nos catalisadores é redutível a uma temperatura inferior a 600 -700 °C. Isto também é indicativo de uma concentração relativamente baixa de silicatos ou aluminatos de níquel resistentes a redução. A intensidade total dos picos de TPR para Ni/BEA e Ni/BEA AT é levemente afetada pela extração do metal com PSSA (Figura 44). De fato, o níquel na zeólita BEA está amplamente localizado dentro dos poros da zeólita e a quantidade total de níquel não é afetada por esse tratamento (Tabela 15). Ao mesmo tempo, a intensidade dos picos de alta temperatura diminui e a dos picos de baixa temperatura aumenta, o que é indicativo da diminuição na concentração de íons Ni^{+2} nas posições catiônicas da zeólita BEA e na formação de maiores aglomerados de óxidos de níquel. Isto é consistente com a diminuição significativa no teor de alumínio na zeólita BEA após o tratamento com ácido. De fato, os locais de ácido de Brønsted nas zeólitas estão associados aos grupos de ponte Si-OH-Al e a diminuição observada na concentração de alumínio na BEA coincidiria com a diminuição do número de posições catiônicas. Isso favoreceria a sinterização de íons de Ni^{+2} isolados ou de espécies de níquel oligoméricos em aglomerados maiores de NiO.

O tratamento da Ni/BEA com PSSA leva a uma diminuição importante na concentração de íons de alumínio na zeólita BEA (Tabela 16). Observa-se que o teor de alumínio quase não é afetado pela extração com PSSA na ZSM-5.

O PSSA aparentemente pode seletivamente extrair íons de alumínio, pelo menos na boca do poro da zeólita, enquanto os microporos das zeólitas ZSM-5 são inacessíveis para este ácido. Observa-se que a extração de alumínio da zeólita BEA também pode ser facilitada pelo tamanho relativamente menor do cristalito da zeólita e pela presença de defeitos estruturais. Os espectros de Ni 2p XPS são apresentados na Figura 45.

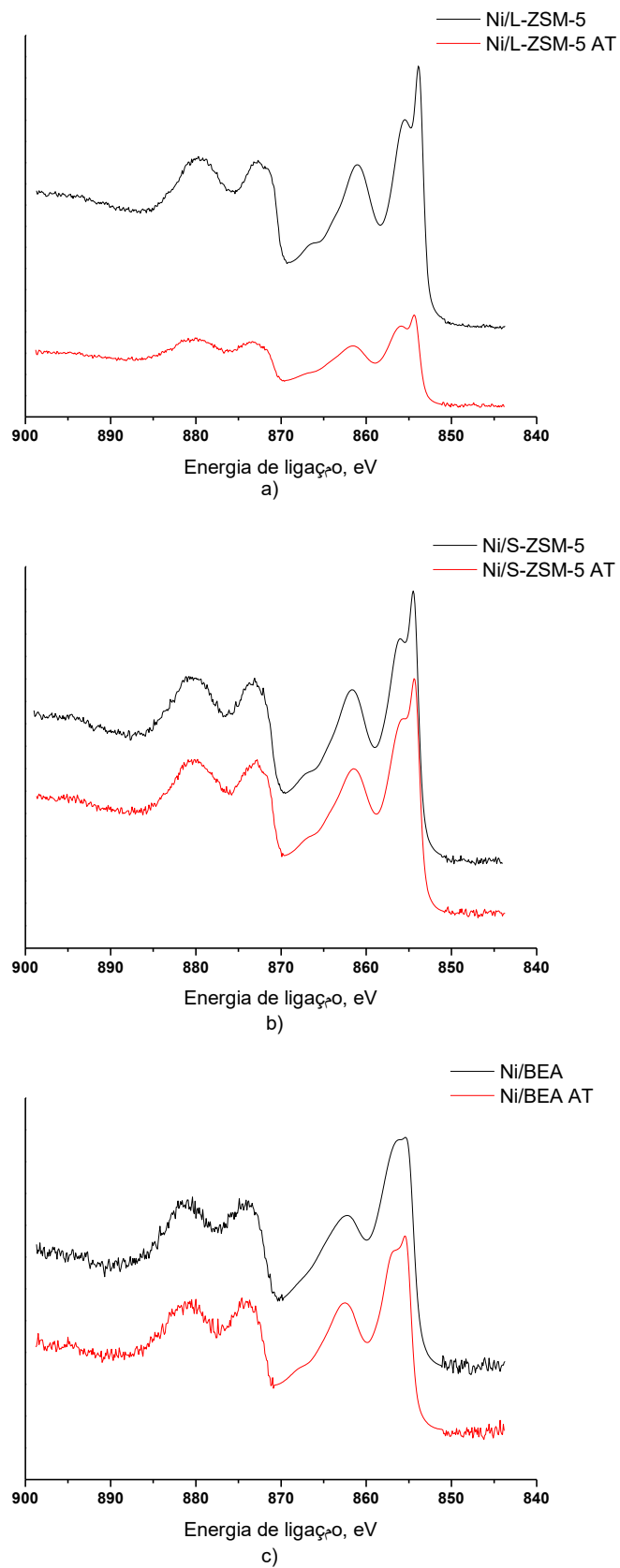


Figura 45 - Espectros Ni 2p XPS dos catalisadores níquel-zeólita a) L-ZSM-5 b) S-ZSM-5 e c) BEA antes e após o tratamento com PSSA.

O espectro XPS de níquel pode ser dividido em duas regiões de acoplamento spin-órbita, referidos como $2p_{1/2}$ ($\approx 870\text{--}885$ eV) e $2p_{3/2}$ ($\approx 845\text{--}865$ eV) (ALDERS et al., 1996; BIJU; ABDUL KHADAR, 2002; FREUND, 1992). Estes são acompanhados por bandas satélite em “agitação” $\sim 1,5$ eV e ~ 7 eV, correspondendo a um aumento em energia de ligação em relação aos picos principais. A amplitude e a localização exata dos picos principais e dos satélites dependem do estado de oxidação e coordenação do níquel (LENGLET; D’HUYSSER; JØRGENSEN, 1987). Os espectros de XPS confirmam que o níquel está presente na sua forma divalente (WROBEL et al., 1993). O ombro próximo da linha principal sugere que, nas amostras L-ZSM-5 e S-ZSM-5, o níquel está principalmente em coordenação octaédrica semelhante à do NiO. Na zeólita BEA, a coordenação do níquel pode ser mais distorcida (LENGLET; D’HUYSSER; JØRGENSEN, 1987; WROBEL et al., 1993).

Os valores das concentrações atômicas medidas por XPS são apresentados na Tabela 16. Esses dados mostram que a extração do metal utilizando PSSA resulta em uma diminuição significativa na concentração de alumínio na zeólita BEA. Os valores das razões Si/Al e Ni/Si para essas zeólitas são consistentes com os dados de FRX. Observa-se que a quantidade de níquel diminuiu apenas ligeiramente para a zeólita BEA após a extração. As razões Si/Al nas zeólitas Ni/BEA e Ni/S-ZSM-5 também estão muito próximas dos valores medidos por FRX. Por XPS uma relação muito baixa (Si/Al) foi detectada na amostra Ni/L-ZSM-5, zeólita com grandes cristais. Essa última zeólita contém uma concentração muito elevada de níquel na superfície externa da zeólita. Ambos os catalisadores Ni/ZSM-5 apresentam uma significativa desaluminação superficial, enquanto a razão Si/Al obtida por FRX permanece praticamente inalterada. Para Ni/L-ZSM-5, que possui a maior concentração de níquel na superfície externa, observa-se uma grande diminuição na concentração superficial de níquel. A amostra L-ZSM-5 possui maior tamanho de cristal, o que poderia explicar a diminuição significativa na concentração de níquel após sua extração da superfície externa da zeólita L-ZSM-5.

A acidez dos catalisadores de níquel suportados em zeólita foi avaliada por meio de adsorção de piridina (Py) monitorada por espectroscopia de FTIR. Os espectros de FTIR relevantes são mostrados na Figura 46, onde as curvas foram deslocadas verticalmente para maior clareza.

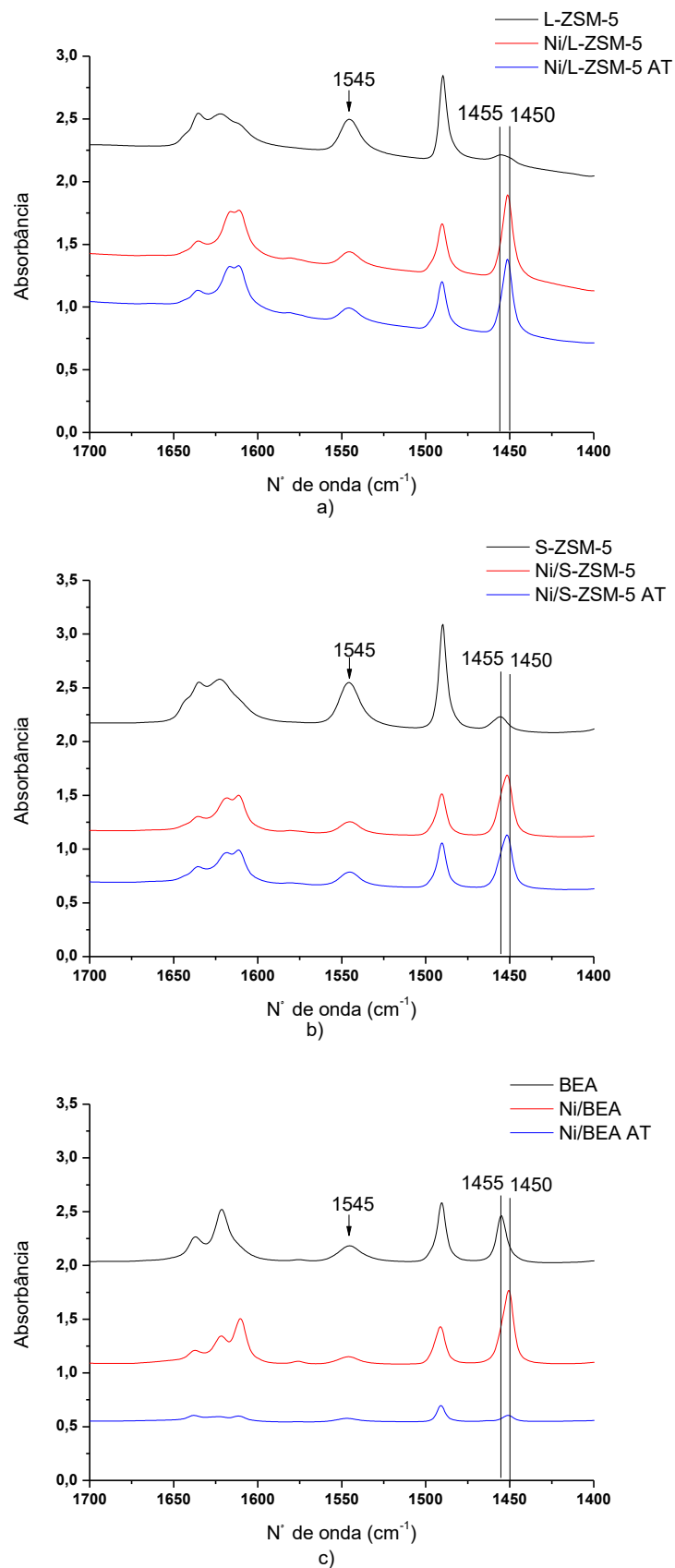


Figura 46 - Espectros de FTIR para os catalisadores a) L-ZSM-5, b) S-ZSM-5 e c) BEA observados após a adsorção de piridina.

Após a adsorção de Py, as zeólitas BEA, S-ZSM-5 e L-ZSM-5 exibem bandas características a ~ 1545 e 1456 cm^{-1} atribuídas respectivamente, ao íon piridina (PyH^+) adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted (BAS) e as moléculas de Py coordenadas para os sítios ácidos de Lewis (LAS). A Py adsorvida em LAS e BAS também exibem uma banda em $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$. A Tabela 16 mostra as concentrações de BAS e LAS calculadas a partir da intensidade das bandas FTIR em ~ 1545 e 1456 cm^{-1} . A quantidade de BAS (complexos Py-BAS) diminui significativamente em todas as zeólitas após a impregnação com os íons Ni^{+2} devido a troca iônica de níquel com os prótons dos grupos hidroxila em ponte. Ao mesmo tempo, a concentração de LAS (complexos Py-LAS) aumenta. Além disso, o pico Py-LAS muda de 1456 para 1450 cm^{-1} . Isso pode ser explicado pela adsorção de Py no LAS das zeólitas, associada com os alumínio extraestruturais e ao LAS associado aos íons de Ni^{+2} nas posições catiônicas da zeólita (Tabela 16). Exemplos de deconvolução são apresentados na Figura A. 1.

A extração do níquel com PSSA, por um lado, ocasiona uma diminuição marcante na concentração de íons Ni^{+2} na zeólita BEA. Isto é, provavelmente devido à queda na concentração de alumínio e à aglomeração de Ni^{+2} em partículas maiores de NiO. Por outro lado, a fração de íons Ni^{+2} aumenta para a S-ZSM-5 e L-ZSM-5 após a extração. De fato, a maior parte das partículas do óxido de níquel localizado na superfície externa da zeólita ZSM-5 são removidas por extração, enquanto os íons Ni^{+2} isolados dentro dos microporos da zeólita não são afetados por esse tratamento. Na BEA, a concentração de BAS cai significativamente após a extração. Estes resultados estão de acordo com a análise elementar, que demonstra que $\sim 80\%$ do alumínio foi perdido com o tratamento da amostra Ni/BEA com PSSA (Tabela 15). Tanto a amostra S-ZSM-5 como L-ZSM-5, a extração leva à remoção do níquel da zeólita, enquanto que o FTIR indica apenas um ligeiro aumento na concentração de BAS e LAS nos catalisadores extraídos, o que pode ser atribuído à perda de espécies de NiO e íons Ni^{+2} formados na superfície externa da zeólita. Ao mesmo tempo, as espécies de níquel nos poros da zeólita BEA coalescem em aglomerados de NiO relativamente maiores, levando à uma fração muito menor de íons Ni^{+2} interagindo com a Py. A quantidade de Py adsorvida sobre os íons de níquel isolados decresce significativamente na zeólita Ni/BEA (Tabela 16). Isso parece ser devido à extração de alumínio da zeólita, que resulta na diminuição da concentração dos grupos hidroxila em ponte e, conseqüentemente, à aglomeração das espécies de NiO. Além disso, foi observado um efeito muito pequeno da extração na quantidade de espécies Ni^{+2} isoladas nas zeólitas S-ZSM-5 e L-ZSM-5. De fato, o Ni^{+2} isolado

localizado nos pequenos microporos da ZSM-5 não pode ser extraído com as moléculas de PSSA.

Assim, os dados de concentração sugerem uma forte influência da extração com PSSA na estrutura dos catalisadores de zeólita contendo níquel introduzido por impregnação por umidade incipiente. A análise de DRX indica que a estrutura cristalina da zeólita não é alterada de forma perceptível pela impregnação e extração. Os poros maiores da zeólita BEA facilitam a migração do níquel no interior dos microporos da zeólita e a troca iônica. Consequentemente, a zeólita BEA impregnada contém uma fração maior de íons de níquel nos microporos da zeólita em comparação com as zeólitas correspondentes S-ZSM-5 e L-ZSM-5. O tratamento ácido da zeólita BEA conduz à extração seletiva de íons de alumínio dos cristalitos da zeólita. Adicionalmente, a relação Si/Al na zeólita BEA aumenta significativamente após a extração (de 11,2 para 44, Tabela 16). Assim, a concentração de BAS e LAS diminui significativamente no caso de Ni/BEA AT. Íons isolados de Ni^{+2} e espécies oligoméricas muito pequenas estão presentes no aglomerado Ni/BEA, foram-se em aglomerados maiores de NiO após a extração.

A situação é muito diferente para as zeólitas ZSM-5, que possuem microporos menores do que a BEA. Microporos menores dificultam a migração dos íons de níquel na zeólita e a troca iônica com grupos hidroxila da zeólita. Assim, as zeólitas ZSM-5, após a impregnação com nitrato de níquel, contém uma maior fração de níquel na superfície externa da zeólita, que está presente principalmente como NiO de acordo com os resultados de XPS e DRX. Uma maior fração de níquel na superfície externa da zeólita foi detectada por MEV e XPS (Tabela 16) nas amostras de L-ZSM-5 cujos cristalitos de zeólita são maiores. A impregnação com níquel também resulta numa diminuição no número de BAS devido à troca iônica parcial com Ni^{+2} , embora seja muito menor do que para a zeólita BEA. A extração de níquel com PSSA reduz fortemente a quantidade de níquel na superfície externa das zeólitas ZSM-5. A maior extensão da extração foi observada para a amostra L-ZSM-5. As moléculas de PSSA não acessam os microporos da zeólita ZSM-5, que são menores que os poros da BEA, e quase não extraem íons de alumínio. O ligeiro aumento na concentração de BAS observado após a extração, pode ser atribuído à remoção de espécies de Ni^{+2} dos locais catiônicos da zeólita localizados principalmente na superfície externa.

Para resumir, a zeólita Ni/BEA contém íons de Ni^{+2} tanto na superfície externa quanto nos microporos da zeólita, enquanto uma maior fração de níquel é localizada na

superfície externa da zeólita Ni/S-ZSM-5 e em particular da zeólita Ni/L-ZSM-5. O níquel na superfície externa das zeólitas ZSM-5 está presente principalmente na forma de “clusters” de NiO. O tratamento com PSSA realizado com a zeólita Ni/BEA leva à extração de íons de alumínio dos cristalitos de zeólita e a um significativo aumento da relação Si/Al. Devido ao número insuficiente de BAS, as espécies de níquel na zeólita BEA durante a extração, de aglomerados passaram para maiores “clusters” de NiO. As zeólitas Ni-L-ZSM-5 e Ni-S-ZSM-5 contêm maiores partículas de NiO na superfície externa e uma pequena quantidade de níquel nos microporos. A extração resulta na remoção de níquel da superfície externa da zeólita, sendo que alguns aglomerados de espécies de níquel dentro dos microporos da zeólita também podem ocorrer.

4.3.4 Testes catalíticos de hidrogenação

A fim de avaliar a atividade e a seletividade dos catalisadores preparados, foram realizados testes catalíticos utilizando reações de hidrogenação do 1,3,5-triisopropilbenzeno (TIPB) e do tolueno.

A hidrogenação do TIPB foi utilizada como reação modelo para avaliar os sítios ativos de níquel localizados na superfície externa da zeólita, tendo em vista o grande tamanho dessa molécula. O tamanho desta molécula é maior que o tamanho dos poros das zeólitas ZSM-5 e BEA. Assim, o TIPB não pode reagir nos sítios ativos dentro dos cristalitos destas duas zeólitas.

Anteriormente, o craqueamento do TIPB foi utilizado para avaliar a reatividade dos sítios ácidos de Brønsted na superfície externa das zeólitas Y e ZSM-5. Esta reação é particularmente sensível à acessibilidade dos sítios ácidos de Brønsted nos mesoporos ou na superfície externa das zeólitas. Nota-se que o craqueamento do TIPB requer temperatura relativamente alta (cerca de 300 °C). A redução do tamanho dos cristais das zeólitas HY e H-ZSM-5 (MORALES-PACHECO et al., 2011), usando zeólitas mesoporosas hierárquicas (AGHAKHANI et al., 2014; TARACH et al., 2017; VU et al., 2014; VU; TAM TRUONG; ARMBRUSTER, 2018) leva a um aumento significativo na taxa de craqueamento do TIPB. Nesta etapa do trabalho, utilizou-se a hidrogenação de TIPB conduzida a 180 °C para avaliar a localização dos sítios metálicos de níquel nas zeólitas BEA e ZSM-5. Os dados catalíticos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Desempenho catalítico na conversão de tolueno (T = 150 °C, P = 20 bar, t = 1 h) e TIPB (T = 180 °C, P = 20 bar, t = 3 h).

	Tolueno					TIPB	
	Taxa, $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}/\text{s}$	X, %	S _{metilciclohexeno} , %	S _{diciclohexil} , %	S _{fenilciclohexano} , %	Taxa, $\text{mmol/g}_{\text{cat}}/\text{s}$	X, %
Ni/BEA	11,7	29	100	0	0	1,5	82
Ni/BEA AT	17,3	43	15	76	9	0,8	45
Ni/S-ZSM-5	14,1	35	46	26	28	0,9	51
Ni/SZSM-5 AT	8,9	22	0	100	0	0,2	13
Ni/L-ZSM-5	33,0	82	98	2	0	0,4	20
Ni/L-ZSM-5 AT	22,5	56	0	81	19	0,3	17

Nas condições reacionais desse estudo, o único produto da hidrogenação do TIPB detectado foi o triisopril-ciclohexano, sendo que a maior conversão foi observada para a zeólita Ni/BEA seguida por Ni/S-ZSM-5. A concentração de sítios de níquel na superfície externa depende do tamanho do cristalito da zeólita, da dispersão do níquel, da redutibilidade e da sua distribuição entre a superfície externa e os microporos. Para os catalisadores estudados, a taxa de hidrogenação parece depender do tamanho do cristalito da zeólita. A maior taxa de hidrogenação foi obtida com as zeólitas com menores cristalitos, como a BEA e a S-ZSM-5, em contraste com o desempenho da zeólita Ni/L-ZSM-5, com cristalitos significativamente maiores. A zeólita com cristalitos menores, o níquel é distribuído de maneira mais uniforme entre a superfície externa e os microporos.

Após o tratamento dos catalisadores com PSSA, a taxa de hidrogenação decresce significativamente para os catalisadores Ni/S-ZSM-5 e Ni/BEA, enquanto para o catalisador Ni/S-ZSM-5, a taxa de reação diminui em menor grau. O catalisador Ni/BEA AT permanece como o mais ativo, enquanto o Ni/S-ZSM-5 apresenta uma atividade menor quando comparado com Ni/L-ZSM-5. Isto pode ser explicado pela presença de diferentes espécies de níquel na superfície externa das zeólitas Ni/S-ZSM-5 AT e Ni/L-ZSM-5 (óxido de níquel ou silicato de níquel/aluminato) e suas diferentes extensões de redução.

O desempenho catalítico dos materiais preparados foi também avaliado na conversão do tolueno (Tabela 17). O tolueno é uma molécula muito menor do que a do TIPB e deve provavelmente acessar os locais ativos localizados na superfície externa e no interior dos poros das zeólitas BEA e ZSM-5. O metilciclohexano foi o principal produto de conversão do tolueno obtido com todos os catalisadores de níquel suportados em zeólitas testados. A seletividade ao metilciclohexano foi próxima a 100 % no caso das zeólitas Ni/BEA e Ni/L-ZSM-5 enquanto para a zeólita Ni/S-ZSM-5 foram observadas quantidades consideráveis dos produtos de hidroalquilação do tolueno como o dimetil-diciclohexil e o dimetilfenilciclohexano (Tabela 17). Observa-se que o metilciclohexano é um produto de hidrogenação que se forma devido à presença de sítios metálicos de níquel, enquanto a produção de dimetil-diciclohexil e dimetilfenilciclohexano requer dois tipos de sítios ativos associados (ANAYA et al., 2015; BORODINA et al., 2007; KISHORE KUMAR et al., 2017), o níquel metálico e grupos ácidos OH. Na conversão do tolueno em dimetil-diciclohexil e dimetilfenilciclohexano acredita-se que o metilciclohexano ou metilciclodieno sejam intermediários importantes (LOUVAR; FRANCOY, 1970; SLAUGH; LEONARD, 1969) que migram dos locais de hidrogenação, o metal, para os sítios ácidos, onde ocorre a subsequente alquilação do tolueno. Diferentes isômeros de metilciclohexeno, metilciclodieno, dimetil-diciclohexil e dimetilfenilciclohexano também podem ser produzidos durante a reação de hidrogenação do tolueno. Os mecanismos da reação de conversão do tolueno sobre os catalisadores de níquel suportados em zeólitas são mostrados na Figura 47.

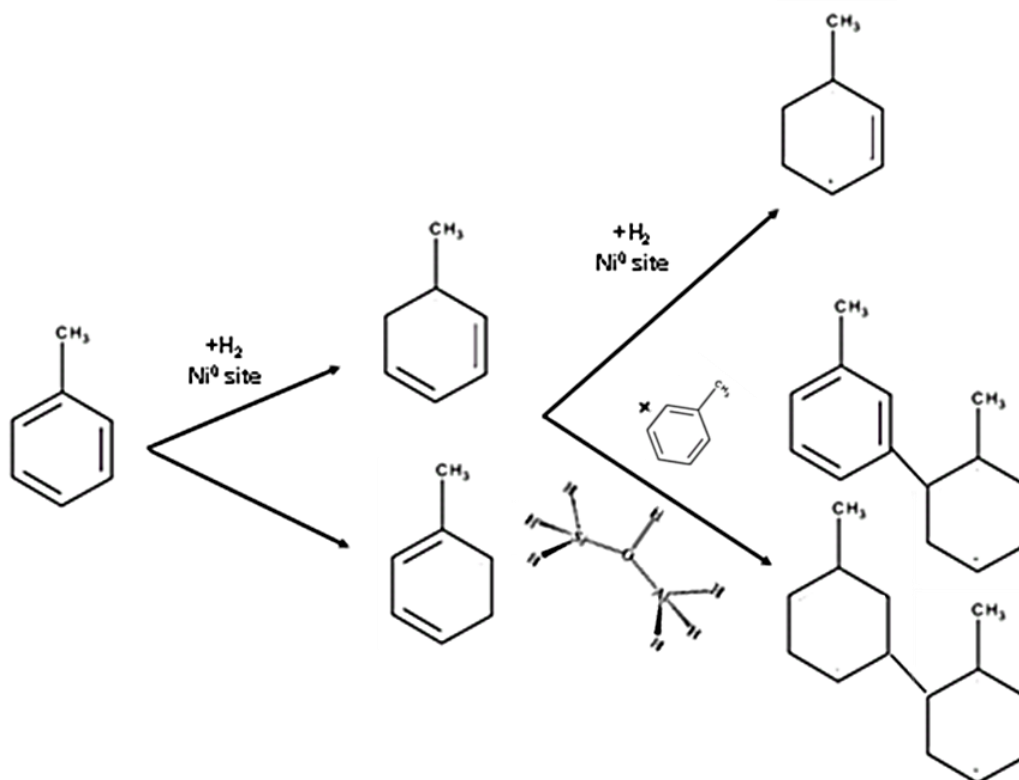


Figura 47 - Conversão de tolueno nos catalisadores de níquel suportados em zeólitas.

Os resultados catalíticos são indicativos da importância da superfície externa da zeólita e dos tamanhos dos cristalitos para a conversão do tolueno e a seletividade da reação. Os catalisadores impregnados com nitrato de níquel exibem uma maior concentração de sítios metálicos na superfície externa. Além disso, a grande distância entre os locais de hidrogenação e alquilação impede a migração do tolueno e dos intermediários de reação desde a superfície externa da zeólita para os sítios ácidos, que são preferencialmente localizados dentro dos poros da zeólita. Devido à rápida reação de hidrogenação na superfície externa e à lenta difusão, poucos intermediários da reação entram nos poros da zeólita. Esse efeito é particularmente pronunciado com catalisadores L-ZSM-5. Devido aos cristais serem maiores e a quantidade significativa de sítios metálicos de níquel na superfície externa, a seletividade em metilciclohexano está próxima a 100 %. É importante ressaltar que, de acordo com a adsorção de Py, a zeólita Ni/L-ZSM-5 ainda contém uma fração maior de sítios ácidos de Brønsted nos poros da zeólita, mas não ocorre hidroalquilação. O efeito é um pouco menos significativo quando o catalisador Ni-S-ZSM-5 em testado, devido a sua maior superfície externa e menores cristalitos. Assim, algumas moléculas intermediárias e o

tolueno ainda podem entrar nos poros da zeólita onde eles reagem sobre o níquel metálico e o BAS da zeólita levando à formação de compostos de dimerização.

A remoção do níquel na superfície externa da zeólita através da extração com PSSA leva à diminuição do número de sítios metálicos. Os sítios remanescentes de hidrogenação do metal estão localizados principalmente dentro dos poros onde há estreitos da zeólita na proximidade dos sítios ácidos de Brønsted. Essa proximidade entre os sítios metálicos e os sítios ácidos no caso dos catalisadores de níquel suportados em zeólitas após o tratamento com PSSA parece ser essencial para mudar a seletividade da conversão de tolueno para metilciclohexano através da reação de hidrogenação e da conversão do tolueno para dimetil-diciclohexil e dimetilfenilciclohexano através da reação de para hidroalquilação.

A estratégia proposta para a síntese de compósitos zeolíticos metálicos bifuncionais com sítios metálicos e sítios ácidos localizados próximos aos microporos das zeólitas pode ser estendida a outras importantes reações catalíticas que requerem catalisadores bifuncionais, como hidroisomerização esquelética, hidrocraqueamento e aromatização de hidrocarbonetos.

5. CONCLUSÕES

Os estudos conduzidos neste trabalho permitem obter o esclarecimento sobre a síntese de zeólita a partir de uma fonte alternativa, bem como a sua aplicação como suporte e catalisador para reações modelo. Pode-se concluir que:

- as cinzas volantes da combustão do carvão mineral de Candiota em leito borbulhante apresentaram um teor de SiO_2 de 63,8 % em sua composição, o que as tornam uma alternativa em potencial para o uso como fonte de silício na obtenção de zeólitas;

- com base nos resultados do planejamento experimental utilizado, os parâmetros escolhidos para a extração foram de 100 °C, 72 horas e uma concentração em NaOH de 4 mol L^{-1} , para os parâmetros escolhidos e aplicados à extração, obteve-se um rendimento em sílica de 89,1 %, sendo este rendimento um pouco maior que o predito pelo modelo calculado a partir do planejamento de experimentos de 84,1 %;

- a caracterização mostrou que sílica extraída das cinzas volantes se apresenta na forma exclusivamente de uma fase amorfa (análise de DRX) e a síntese da zeólita ZSM-5 empregando a sílica extraída das cinzas volantes do carvão de Candiota mostrou cristalinidade (análise por difração de Raios-X) e área superficial específica muito próxima a de uma zeólita ZSM-5 comercial de 460 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 450 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente (análise por adsorção e dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas);

- os tratamentos de dessilicação, desaluminação e combinação dos mesmos, dão início pela superfície externa dos cristais da zeólita ZSM-5, a dessilicação e em menor grau a desaluminação resulta no aparecimento de buracos e fissuras na superfície externa da zeólita;

- a dessilicação da zeólita resulta no aparecimento de acidez de Brønsted adicional na superfície externa da zeólita, que contribui para a taxa de acilação do anisol com ácido hexanóico;

- a extração dos íons de níquel da superfície externa da zeólita usando PSSA se mostrou eficiente para a síntese de catalisadores compostos de metal-zeólita bifuncional contendo seletivamente espécies metálicas dentro dos microporos de zeólita;

- o método empregando PSSA para extrair níquel metálico se mostrou adequado para as zeólitas ZSM-5, observando os resultados de FRX e XPS para a quantidade de níquel presente em cada catalisador após a extração, enquanto que para a zeólita BEA, o tratamento PSSA conduz a uma desaluminação considerável da sua estrutura;

- A extração de níquel da superfície externa dos catalisadores, resulta em uma grande redução na taxa de hidrogenação do TIPB, sendo de 46 % para a zeólita BEA, 75 % para a zeólita S-ZSM-5 e 15 % para L-ZSM-5;

- a seletividade da conversão do tolueno foi fortemente afetada pela distribuição do níquel entre a superfície externa e nos microporos da zeólita ZSM-5, como observado pelos resultados catalíticos. Na presença de níquel localizado na superfície externa da zeólita, o principal produto da conversão do tolueno foi o metilciclohexano;

- para catalisadores nos quais os sítios metálicos de níquel se encontram na proximidade imediata dos sítios ácidos da zeólita, a conversão de tolueno conduz a produtos de hidroalquilação.

4.3 Sugestão para trabalhos futuros

- Avaliar a extração da sílica para as cinzas provenientes da combustão da casca de arroz;
- Utilizar a síntese direta da zeólita do tipo ZSM-5 utilizando a cinza de carvão como também a de casca de arroz;
- Realizar reações de hidrogenação com os catalisadores hierárquicos;
- Avaliar outros tipos de polímeros ácidos para a extração seletiva do metal da superfície externa dos catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAKHANI, M. S.; KHODADADI, A. A.; NAJAFI, Sh.; MORTAZAVI, Y. Enhanced triisopropylbenzene cracking and suppressed coking on tailored composite of Y-zeolite/amorphous silica–alumina catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 3037–3045, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13006023>>

AL-ANI, Aqeel; MORDVINOVA, Natalie E.; LEBEDEV, Oleg I.; KHODAKOV, Andrei Y.; ZHOLOBENKO, Vladimir. Ion-exchanged zeolite P as a nanostructured catalyst for biodiesel production. **Energy Reports**, [s. l.], v. 5, p. 357–363, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.03.003>>

ALDERS, D.; VOOGT, F. C.; HIBMA, T.; SAWATZKY, G. A. Nonlocal screening effects in 2 p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100). **Physical Review B**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 7716–7719, 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.7716>>

ANAYA, Felipe; ZHANG, Lu; TAN, Qiaohua; RESASCO, Daniel E. Tuning the acid–metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of m-cresol. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 328, p. 173–185, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951715000068>>

ARCOYA, Adolfo; SEOANE, Xosé L.; MA GÓMEZ-SAINERO, Luisa. Activity of Pd/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in the hydrogenation of o-xylene. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 211, n. 1–4, p. 341–351, 2003.

AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathleen A.; DUTTA, Prabir K. **Handbook of zeolite science and technology**. 1. ed. [s.l.] : CRC Press , 2003. Disponível em: <<https://www.crcpress.com/Handbook-of-Zeolite-Science-and-Technology/Auerbach-Carrado-Dutta/p/book/9780824740207>>

AUKETT, P. N.; QUIRKE, N.; RIDDIFORD, S.; TENNISON, S. R. Methane adsorption on microporous carbons—A comparison of experiment, theory, and simulation. **Carbon**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 913–924, 1992. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622392900150>>

AUROUX, Aline. Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 205–213, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1015367708955>>

BAERLOCHER, Christian; MCCUSKER, Lyonne B.; OLSON, David H. **Atlas of Zeolite framework types**. [s.l.: s.n.].

BARRER, Richard M.; TOWNSEND, Rodney P. Transition metal ion exchange in zeolites. Part 1.—Thermodynamics of exchange of hydrated Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in ammonium mordenite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [s. l.], v. 72, p. 661, 1976. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=f19767200661>>

BARTHOMEUF, D.; MALLMANN, A. D. Basicity and Electronegativity of Zeolites. In: GROBET, P. J.; MORTIER, W. J.; VANSANT, E. F.; SCHULZ-EKLOFF, G. (Eds.). **Innovation in Zeolite Materials Science**. Studies in Surface Science and

Catalysis[s.l.] : Elsevier, 1988. v. 37p. 365–374.

BEERS, A. E. W.; NIJHUIS, T. A.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Zeolite coated structures for the acylation of aromatics. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 48, n. 1–3, p. 279–284, 2001.

BELTRAO-NUNES, Ana Paola; SENNOUR, Radia; ARUS, Vasilica Alisa; ANOMA, Sarah; PIRES, Marçal; BOUAZIZI, Nabil; ROY, René; AZZOUZ, Abdelkrim. CO2 capture by coal ash-derived zeolites- roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], p. 866–877, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.133>>

BHANDARI, Vinay M.; KO, Chang Hyun; PARK, Jung Geun; HAN, Sang-Sup; CHO, Soon-Haeng; KIM, Jong-Nam. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 61, n. 8, p. 2599–2608, 2006.

BIJU, V.; ABDUL KHADAR, M. **Electronic Structure of Nanostructured Nickel Oxide Using Ni 2p XPS Analysis**. [s.l.: s.n.]. v. 4

BOND, Geoffrey Colin. Heterogeneous catalysis: principles and applications. **SERBIULA (sistema Librum 2.0)**, [s. l.], 1987.

BONILLA, Adriana; BAUDOUIN, David; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 265, n. 2, p. 170–180, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.022>>

BORGES, Luciana Diniz; DE MACEDO, Julio Lemos. Solid-state dealumination of zeolite Y: Structural characterization and acidity analysis by calorimetric measurements. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 236, p. 85–93, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.031>>

BORODINA, I. B.; PONOMAREVA, O. A.; FAJULA, F.; BOUSQUET, J.; IVANOVA, I. I. Hydroalkylation of benzene and ethylbenzene over metal containing zeolite catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 181–188, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107003472>>

BORTOLATTO, Larissa Bento. **Síntese e caracterização de zeólita y com fontes alternativas de silício e alumínio**. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/128992?show=full>>. Acesso em: 4 fev. 2019.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. London. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/3324639?origin=crossref>>.

BRAGA, Atalualpa A. C.; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. [s. l.], v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRECK, Donald W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use D. W. Breck (Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York) John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, and Toronto. 1974. 771 pp. \$11.95. **Journal of Chromatographic Science**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 18A–18A, 1975. Disponível em: <<https://academic.oup.com/chromsci/article-lookup/doi/10.1093/chromsci/13.4.18A-c>>

CALLEJA, G.; PAU, J.; CALLES, J. A. Pure and Multicomponent Adsorption

Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 994–1003, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je9702100>>

CARDOSO, Ariela M.; HORN, Martha B.; FERRET, Lizete S.; AZEVEDO, Carla M. N.; PIRES, Marçal. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 287, p. 69–77, 2015.

CARVALHO, Alexandre; MARINOVA, Maya; BATALHA, Nuno; MARCILIO, Nilson R.; KHODAKOV, Andrei Y.; ORDOMSKY, Vitaly V. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 7, n. 21, p. 5019–5027, 2017.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n2/23.pdf>>

CHAL, Robin; GERARDIN, Corine; BULUT, Metin; DONK, Sander Van. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. [s. l.], v. 5, p. 67–81, 2011.

CHEN, Bao-Hui; CHAO, Zi-Sheng; HE, Hao; HUANG, Chen; LIU, Ya-Juan; YI, Wen-Jun; WEI, Xue-Ling; AN, Jun-Fang. Towards a full understanding of the nature of Ni(Ni^{2+}) species and hydroxyl groups over highly siliceous HZSM-5 zeolite supported nickel catalysts prepared by a deposition–precipitation method. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 2720–2739, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4DT00399C>>

CHEN, Bao-Hui; LIU, Wei; LI, An; LIU, Ya-Juan; CHAO, Zi-Sheng. A simple and convenient approach for preparing core–shell-like silica@nickel species nanoparticles: highly efficient and stable catalyst for the dehydrogenation of 1,2-cyclohexanediol to catechol. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 1023–1038, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4DT01476F>>

CHEN, Xi; SHEN, Benxian; SUN, Hui; ZHAN, Guoxiong. Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 261, p. 227–236, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.014>>

CHESTER, Arthur W.; DEROUANE, E. G. (EDS.). **Zeolite Chemistry and Catalysis**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-9678-5>>

CHOUDHARY, Vasant R.; NAYAK, Vikram S.; CHOUDHARY, Tushar V. Single-Component Sorption/Diffusion of Cyclic Compounds from Their Bulk Liquid Phase in H-ZSM-5 Zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 1812–1818, 1997.

COOK, Thomas E.; CILLEY, William A.; SAVITSKY, Anthony C.; WIERS, Brandon H. Zeolite A hydrolysis and degradation. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 344–350, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es00100a008>>

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 103, n. 3, p. 663–702, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020060i>>

DE SOUZA, M. F.; BATISTA, P. S.; REGIANI, I.; LIBORIO, J. B. L.; DE SOUZA, D. P. F. Rice hull-derived silica: applications in Portland cement and mullite whiskers. **Materials Research**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 25–30, 2000.

DIK, P. P. et al. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al₂O₃: Influence of zeolite properties. **Fuel**, [s. l.], v. 237, p. 178–190, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.012>>

ENGELHARDT, G.; MICHEL, Dieter. **High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**. [s.l: s.n.].

EPE. Balanço Energético Nacional Relatório Síntese | ano base 2017 |. [s. l.], 2018.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalysts**. New York: Wiley-VCH, 1999. v. Esp, 2004

FAN, Wei; MENEAU, Florian; BRAS, Wim; OGURA, Masaru; SANKAR, Gopinathan; OKUBO, Tatsuya. Effects of silicon sources on the formation of nanosized LTA: An in situ small angle X-ray scattering and wide angle X-ray scattering study. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 134–141, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718110600429X>>

FARNETH, W. E.; GORTE, R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 615–635, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr00035a007>>

FELICZAK-GUZIK, Agnieszka. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 259, p. 33–45, 2018.

FENG, Rui; YAN, Xinlong; HU, Xiaoyan; WANG, Yuelun; LI, Zheng; HOU, Kun; LIN, Jiawei. Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 1743–1756, 2018. a.

FENG, Wei; WAN, Zhijian; DANIELS, Jacqueline; LI, Zhikao; XIAO, Gongkui; YU, Jialin; XU, Dong; GUO, Hua; ZHANG, Dongke; MAY, Eric F.; LI, Gang (Kevin). Synthesis of high quality zeolites from coal fly ash: Mobility of hazardous elements and environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 202, p. 390–400, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.140>>

FERNANDES, Leandro. **Formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’s)**. 2014. Universidade De São Paulo, [s. l.], 2014.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de cinzas de carvão : síntese e uso**. 2004. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2004. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6643?show=full>>

FIRST, Eric L.; HASAN, M. M.Faruque; FLOUDAS, Christodoulos A. Discovery of novel zeolites for natural gas purification through combined material

screening and process optimization. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 60, p. 1767–1785, 2014.

FLANIGEN, Edith M. Molecular Sieve Zeolite Technology: The First Twenty-Five Years BT - Zeolites: Science and Technology. In: RIBEIRO, F.Ramôa; RODRIGUES, Alírio E.; ROLLMANN, L.Deane; NACCACHE, Claude (Eds.). Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. p. 3–34.

FLORES, Camila Gomes. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

FLORES, Camila Gomes; SCHNEIDER, Helena; MARCILIO, Nilson Romeu; FERRET, Lizete; OLIVEIRA, João Carlos Pinto. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, [s. l.], v. 70, p. 263–271, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.039>>

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

FREITAS, Cátia; BARROW, Nathan S.; ZHOLOBENKO, Vladimir. Accessibility and Location of Acid Sites in Zeolites as Probed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. **Johnson Matthey Technology Review**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 279–290, 2018.

FREUND, St Uhlenbrock and C.Scharfschwerdt and M.Neumann and G.Illing and H. J. The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 4, n. 40, p. 7973, 1992. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/4/i=40/a=009>>

FRIEDEL, Crafts; CRAFTS, J.M_. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. **Compt. rend**, [s. l.], v. 84, p. 1450–1454, 1877.

FYFE, C. A.; KOKOTAILO, G. T.; GRAHAM, J. D.; BROWNING, C.; GOBBI, G. C.; HYLAND, M.; KENNEDY, G. J.; DESCHUTTER, C. T. Demonstration of contact induced ion exchange in zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 108, n. 3, p. 522–523, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00263a036>>

GAARE, Kristin; AKPORIAYE, Duncan. Modified zeolites as catalysts in the Friedel-Crafts acylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 109, n. 2, p. 177–187, 1996.

GANSCHOW, Matthias; WARK, Michael; WÖHRLE, Dieter; SCHULZ-EKLOFF, Günter. Anchoring of Functional Dye Molecules in MCM-41 by Microwave-Assisted Hydrothermal Cocondensation. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 160–163, 2000. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-3773%2820000103%2939%3A1%3C160%3A%3AAID-ANIE160%3E3.0.CO%3B2-V>>

GARBA, Mustapha Danlami; GALADIMA, Ahmad. Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production. **Journal of Physical Science**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 153–176, 2018.

GIANNETTO P, Giuseppe. Zeolitas : características, propiedades y aplicaciones industriales. **SERBIULA (sistema Librum 2.0)**, [s. l.], 2000.

GOEL, Sarika; ZONES, Stacey I.; IGLESIA, Enrique. Encapsulation of Metal Clusters within MFI via Interzeolite Transformations and Direct Hydrothermal Syntheses and Catalytic Consequences of Their Confinement. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 43, p. 15280–15290, 2014. Disponible em: <<https://doi.org/10.1021/ja507956m>>

GRASSELLI, Robert K.; BRAZDIL, James F. (EDS.). **Solid State Chemistry in Catalysis**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1985. v. 279 Disponible em: <<http://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/bk-1985-0279>>

GROEN, Johan C.; BACH, Torkel; ZIESE, Ulrike; PAULAIME-VAN DONK, Anne M.; DE JONG, Krijn P.; MOULIJN, Jacob A.; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 127, n. 31, p. 10792–10793, 2005.

GROEN, Johan C.; JANSEN, Jacobus C.; MOULIJN, Jacob A.; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004.

GUINET, M.; GILSON, Jean-pierre. **Zeolites for Cleaner Technologies edited by**. Vol. 3 ed. London: Imperial College Press, 2002.

GUINET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Les zéolithes un nanomonde ou service de la catalyse**. France.

HAMDAN, Halimatun; MUHID, Mohd Nazlan Mohd; ENDUD, Salasiah; LISTIORINI, Endang; RAMLI, Zainab. 29Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 211, n. 1–2, p. 126–131, 1997. Disponible em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309396006114>>

HAOUAS, Mohamed; TAULELLE, Francis; MARTINEAU, Charlotte. Recent advances in application of 27Al NMR spectroscopy to materials science. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, [s. l.], v. 94–95, p. 11–36, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.01.003>>

HARTMANN, Martin; MACHOKE, Albert Gonche; SCHWIEGER, Wilhelm. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 3313–3330, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00935A>>

HE, Jingjiang; LIU, Zhenlin; YONEYAMA, Yoshiharu; NISHIYAMA, Norikazu; TSUBAKI, Noritatsu. Multiple-Functional Capsule Catalysts: A Tailor-Made Confined Reaction Environment for the Direct Synthesis of Middle Isoparaffins from Syngas. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 12, n. 32, p. 8296–8304, 2006. Disponible em: <<https://doi.org/10.1002/chem.200501295>>

HÉROGUEL, Florent; ROZMYSŁOWICZ, Bartosz; LUTERBACHER, Jeremy S. Improving Heterogeneous Catalyst Stability for Liquid-phase Biomass Conversion and Reforming. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, [s. l.], v. 69, n. 10, p. 582–591, 2015. Disponible em:

<<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0009-4293&volume=69&issue=10&spage=582>>

HUBER, George W.; CORTRIGHT, Randy D.; DUMESIC, James A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 1549–1551, 2004.

HUNGER, Michael; SCHENK, Udo; SEILER, Michael; WEITKAMP, Jens. In situ MAS NMR spectroscopy of surface compounds formed from methanol and from a toluene/methanol mixture on basic zeolite X. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 153–161, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116999004045>>

HWANG, Chien Liang; TAI, Nyan Hwa. Removal of dimethylsulfide by adsorption on ion-exchanged zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 93, n. 3–4, p. 363–367, 2010.

JACOBS, Peter A.; BEYER, Hermann K. Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 83, n. 9, p. 1174–1177, 1979. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100472a013>>

JIAO, Yilai; YANG, Xiaodan; JIANG, Chunhai; TIAN, Chong; YANG, Zhenming; ZHANG, Jinsong. Hierarchical ZSM-5/SiC nano-whisker/SiC foam composites: Preparation and application in MTP reactions. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 332, p. 70–76, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.09.002>>

JOHNSON, M. M.; NOWACK, G. P. Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 38, n. 1–3, p. 518–521, 1975.

KARGE, Hellmut G.; DONDUR, Vera; WEITKAMP, J. Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 283–288, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100154a053>>

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.; GRAYSON, M.; ECKROTH, D. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York.

KIRKBY, Scott J. Acid-Free Nitration of Benzene and Toluene in Zeolite NaZSM-5. **ISRN Physical Chemistry**, [s. l.], v. 2013, p. 1–7, 2013. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/archive/2013/164868/>>

KISHORE KUMAR, S. A.; JOHN, Mathew; PAI, Shivanand M.; GHOSH, Sayanti; NEWALKAR, Bharat L.; PANT, Kamal K. Selective hydroalkylation of benzene over palladium supported Y-Zeolite: Effect of metal acid balance. **Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 442, p. 27–38, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823117304765>>

KLINOWSKI, Jacek. Applications of solid-state NMR for the study of molecular sieves. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 283, n. 3, p. 929–965, 1993.

KNAPP, Carlos; OBUCHI, Akira; UCHISAWA, Junko Oi; KUSHIYAMA, Satoshi; AVILA, Pedro. Method for selective removal of supported platinum particles from external zeolite surfaces: characterisation of and application to a catalyst for the selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous**

Materials, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 23–31, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181199000542>>

KÜHL, Günter. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, Harry; LILLERUD, Karl Petter B. T. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials** (Eds.). **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. p. 19–20.

LENGLET, M.; D'HUYSSER, A.; JØRGENSEN, C. K. Optical spectra, x-ray photoelectron spectra and XANES of divalent nickel in mixed spinels NiFe_{2-x}Cr_xO₄. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 61–65, 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002016930084373X>>

LI, Junjie; LIU, Min; GUO, Xinwen; ZENG, Shu; XU, Shutao; WEI, Yingxu; LIU, Zhongmin; SONG, Chunshan. Influence of Al Coordinates on Hierarchical Structure and T Atoms Redistribution during Base Leaching of ZSM-5. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 45, p. 15375–15384, 2018.

LI, Shenhui; ZHENG, Anmin; SU, Yongchao; ZHANG, Hailu; CHEN, Lei; YANG, Jun; YE, Chaohui; DENG, Feng. Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 129, n. 36, p. 11161–11171, 2007.

LINDFORS, Lars Peter; SALMI, Tapio. **Kinetics of Toluene Hydrogenation on a Supported Ni Catalyst** 1993.

LIU, Lianchi; LIU, Yi; ZYBIN, Sergey V; SUN, Huai; GODDARD, William a. ReaxFF-1g: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. **The journal of physical chemistry. A**, [s. l.], v. 115, n. 40, p. 11016–22, 2011.

LIU, Yong; WANG, Guodong; WANG, Lu; LI, Xianlong; LUO, Qiong; NA, Ping. Zeolite P synthesis based on fly ash and its removal of Cu(II) and Ni(II) ions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], n. li, p. #pagerange#, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.032>>

LOUVAR, James J.; FRANCOY, Alfonso. Hydroalkylation**Hydrogenation-alkylation combination process. of aromatic compounds. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 62–68, 1970. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951770901958>>

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. [s. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001. a.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001. b. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600027&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

LUZ, Adão Benvindo Da. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro.

MAIA, A. J.; LOUIS, B.; LAM, Y. L.; PEREIRA, M. M. Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 269, n. 1, p. 103–109, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.10.021>>

MASALSKA, Aleksandra. Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 294, n. 2, p. 260–272, 2005.

MASSIOT, Dominique; FAYON, Franck; CAPRON, Mickael; KING, Ian; LE CALVÉ, Stéphanie; ALONSO, Bruno; DURAND, Jean Olivier; BUJOLI, Bruno; GAN, Zhehong; HOATSON, Gina. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. **Magnetic Resonance in Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 70–76, 2002.

MISSENGUE, Roland Na M.; LOSCH, Pit; SEDRES, Grant; MUSYOKA, Nicholas M.; FATOBA, Ojo O.; LOUIS, Benoit; PALE, Patrick; PETRIK, Leslie F. Transformation of South African coal fly ash into ZSM-5 zeolite and its application as an MTO catalyst. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 78–86, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.04.012>>

MORAES, Cristiane Gomes. **Desenvolvimento De Processo De Zeólita a Utilizando O Caulim Da Amazônia E Aplicação Na Adsorção De Cu +2**. 2014. Universidade Federal do Pará, [s. l.], 2014.

MORALES-PACHECO, P.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BUCIO, L.; ALVAREZ, F.; SEDRAN, U.; FALCO, M. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 166, n. 1, p. 25–38, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110004529>>

MULLER, Júlia Marina. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminação para desidratação de álcoois**. 2013. Universidade de Brasília, [s. l.], 2013.

OCCELLI, Mario L.; ROBSON, Harry E.; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. DIVISION OF COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY.; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. MEETING (196TH: 1988: LOS ANGELES, Calif. .. **Zeolite synthesis (ACS Symposium Series)**. [s.l.] : American Chemical Society, 1989.

OECD. **Factbook 2015-2016: Economic, Environmental and Social Statistics**. [s.l: s.n.].

OLAH, G. A.; MOLNAR, A.; PRAKASH, G. K. S. **Hydrocarbon Chemistry, 2 Volume Set**. [s.l.] : Wiley, 2017. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=SkozDwAAQBAJ>>

PARIENTE, Joaquín Pérez; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Manuel. **Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 178 Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-98905-1>>

PAUKSHTIS, Evgenii A.; YURCHENKO, E. N. Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy. **Russian Chemical Reviews**, [s. l.], v. 52, n. 3, p. 242–258, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1070%2Frc1983v052n03abeh002812>>

PEDROLO, Débora Regina Strossi. **Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral visando à aplicação em adsorção de SO₂**. 2017. [s. l.], 2017.

PEDROLO, Débora Regina Strossi; QUINES, Luci Kelin; SOUZA, Guilherme De; MARCILIO, Nilson Romeu. Synthesis of zeolites from Brazilian coal ash and its application in SO₂ adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 4788–4794, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717304530>>

PERON, Deizi V.; ZHOLOBENKO, Vladimir L.; DE LA ROCHA, Melissa Rodrigues; OBERSON DE SOUZA, Michèle; FERIS, Liliana A.; MARCILIO, Nilson R.; ORDOMSKY, Vitaly V.; KHODAKOV, Andrei Y. Nickel–zeolite composite catalysts with metal nanoparticles selectively encapsulated in the zeolite micropores. **Journal of Materials Science**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-018-03250-5>>

PERRE, Stijn Van Der; ASSCHE, Tom Van; BOZBIYIK, Belgin; LANNOEYE, Jeroen; VOS, Dirk E. De; BARON, Gino V.; DENAYER, Joeri F. M. Adsorptive characterization of the ZIF-68 metal-organic framework: A complex structure with amphiphilic properties. **Langmuir**, [s. l.], v. 30, n. 28, p. 8416–8424, 2014.

PETERSON, Michael. **PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**. 2008. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2008.

PETKOWICZ, Diego Ivan. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: aplicação em fotocatalise**. 2009a. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2009. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/16779>>

PETKOWICZ, Diego Ivan. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: aplicação em fotocatalise**. 2009b. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2009.

PÖPPL, Andreas; RUDOLF, Thomas; MICHEL, Dieter. A Pulsed Electron Nuclear Double Resonance Study of the Lewis Acid Site–Nitric Oxide Complex in Zeolite H-ZSM-5. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 120, n. 19, p. 4879–4880, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja9741685>>

REMY, M. J.; STANICA, D.; PONCELET, G.; FEIJEN, E. J. P.; GROBET, P. J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Dealuminated H–Y Zeolites: Relation between Physicochemical Properties and Catalytic Activity in Heptane and Decane Isomerization. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 100, n. 30, p. 12440–12447, 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp953006x>>

RHIMI, Baker; MHAMDI, Mourad; KALEVARU, Venkata Narayana; MARTIN, Andreas. Synergy between vanadium and molybdenum in bimetallic ZSM-5 supported catalysts for ethylene ammoxidation. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 70, p. 65866–65878, 2016.

RODHE, Geraldo Mario; MACHADO, Claudomiro de Souza. Quantificação Das Cinzas De Carvão Fóssil Produzidas No Brasil. [s. l.], p. 44, 2016. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2014/06/BT-111.pdf%0Awww.cientec.rs.gov.br>>

ROMERO, M. D.; DE LUCAS, A.; CALLES, J. A.; RODRÍGUEZ, A. Bifunctional catalyst NiHZSM-5: effects of the nickel incorporation method. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 146, n. 2, p. 425–441, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X96001469>>

SACHSE, Alexander; WUTTKE, Caroline; DÍAZ, Urbano; DE SOUZA, Michèle Oberson. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 217, p. 81–86, 2015.

SACHSE, Alexander; WUTTKE, Caroline; LISSNER, Elízio; OBERSON DE SOUZA, Michèle. Ordered Mesoporous ZSM-5 Employing an Imidazolium-Based Ionic Liquid. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 20, n. 46, p. 14996–14999, 2014.

SAEYS, Mark; REYNIERS, Marie Françoise; THYBAUT, Joris W.; NEUROCK, Matthew; MARIN, Guy B. First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 236, n. 1, p. 129–138, 2005.

SAMIOS, S.; STUBOS, A. K.; KANELLOPOULOS, N. K.; CRACKNELL, R. F.; PAPADOPOULOS, G. K.; NICHOLSON, D. Determination of Micropore Size Distribution from Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Experimental CO₂ Isotherm Data. **Langmuir**, [s. l.], v. 13, n. 10, p. 2795–2802, 1997. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la962111a>>

SAMIOS, S.; STUBOS, A. K.; PAPADOPOULOS, G. K.; KANELLOPOULOS, N. K.; RIGAS, F. The Structure of Adsorbed CO₂ in Slitlike Micropores at Low and High Temperature and the Resulting Micropore Size Distribution Based on GCMC Simulations. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 224, n. 2, p. 272–290, 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979799966833>>

SAMOSON, A.; LIPPMAA, E. Excitation phenomena and line intensities in high-resolution NMR powder spectra of half-integer quadrupolar nuclei. **The American Physical Society**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 6567–6570, 1983.

SAN YOU, Young; KIM, Jong-Ho; SEO, Gon. Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particle sizes. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 70, n. 3, p. 365–371, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000001300>>

SARTORI, Giovanni; MAGGI, Raimondo. Update 1 of: Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 111, n. 5, p. PR181-PR214, 2011.

SAZAMA, Petr; TABOR, Edyta; KLEIN, Petr; WICHTERLOVA, Blanka; SKLENAK, Stepan; MOKRZYCKI, Lukas; PASHKKOVA, Veronika; OGURA, Masaru; DEDECEK, Jiri. Al-rich beta zeolites. Distribution of Al atoms in the framework and related protonic and metal-ion species. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 333, p. 102–114, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.010>>

SCHALLMOSER, S.; IKUNO, T.; WAGENHOFER, M. F.; KOLVENBACH, R.; HALLER, G. L.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J. A. Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 316, p. 93–102, 2014.

SCHERZER, JULIUS. The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites. In: [s.l: s.n.]. p. 157–200.

SCHWANKE, Anderson Joel; BALZER, Rosana; PERGHER, Sibebe. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. **Handbook of Ecomaterials**, [s. l.], p. 1–21, 2017.

SERRANO, D. P.; GARCÍA, R. A.; OTERO, D. Friedel-Crafts acylation of anisole over hybrid zeolitic-mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 359, n. 1–2, p. 69–78, 2009.

SHANNON, R. D.; GARDNER, K. H.; STALEY, R. H.; BERGERET, G.; GALLETZOT, P.; AUROUX, A. The nature of the nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 89, n. 22, p. 4778–4788, 1985. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100268a025>>

SHEN, Jianyi; AUROUX, A. The determination of acidity in fluid cracking catalysts (FCCs) from adsorption microcalorimetry of probe molecules. In: OCCELLI, M. B. T. *Studies in Surface Science and Catalysis (Ed.)*. **Fluid Catalytic Cracking VI**. [s.l.] : Elsevier, 2004. v. 149p. 35–70.

SHERMAN, John D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, [s. l.], v. 96, p. 3471–3478, 1999.

SILAGHI, Marius Christian; CHIZALLET, Céline; RAYBAUD, Pascal. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 191, p. 82–96, 2014.

SIVALINGAM, Sivamani; SEN, Sujit. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 455, p. 903–910, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.222>>

SLAUGH, Lynn H.; LEONARD, John A. Hydrodimerization of benzene to phenylcyclohexane over supported transition metal catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 385–396, 1969. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951769904473>>

SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. **Solid state chemistry: an introduction**. [s.l.] : Taylor & Francis CRC Press, 2005. Disponível em: <<http://oro.open.ac.uk/2499/>>

SMIT, Berend; MAESEN, Theo L. M. Towards a molecular understanding of shape selectivity. **Nature**, [s. l.], v. 451, n. 7179, p. 671–678, 2008.

SOGHRATI, Elmira; ONG, Theodore Kay Chen; POH, Chee Kok; KAWI, Sibudjing; BORGNA, Armando. Zeolite-supported nickel phyllosilicate catalyst for CO hydrogenolysis of cyclic ethers and polyols. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 235, p. 130–142, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318303825>>

SPOSITO, Garrison; HOLTZCLAW, Kenneth M.; CHARLET, Laurent; JOUANY, Claire; PAGE, A. L. Sodium-Calcium and Sodium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite in Perchlorate and Chloride Background Ionic Media. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 51, 1983. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/47/1/SS0470010051>>

SPOSITO, Garrison; HOLTZCLAW, Kenneth M.; JOHNSTON, Cliff T.; LEVESQUE-MADORE, C. S. Thermodynamics of Sodium-Copper Exchange on Wyoming Bentonite at 298°K. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 1079, 1981. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/45/6/SS0450061079>>

STAKHEEV, A.Yu.; KHODAKOV, A.Yu.; KUSTOV, L. M.; KAZANSKY, V. B.; MINACHEV, Kh. M. Localization of polyvalent cations in pentasil catalysts modified by metal oxides. **Zeolites**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 866–869, 1992. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014424499290064V>>

STRUIJK, J.; SCHOLTEN, J. J. F. Selectivity to cyclohexenes in the liquid phase hydrogenation of benzene and toluene over ruthenium catalysts, as influenced by reaction modifiers. **Applied Catalysis A, General**, [s. l.], v. 82, n. 2, p. 277–287, 1992.

SUBRAMANIAN, Vijayanand; ZHOLOBENKO, Vladimir L.; CHENG, Kang; LANCELOT, Christine; HEYTE, Svetlana; THURIOT, Joelle; PAUL, Sébastien; ORDOMSKY, Vitaly V.; KHODAKOV, Andrei Y. The role of steric effects and acidity in the direct synthesis of iso-paraffins from syngas on cobalt zeolite catalysts. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 380–389, 2016.

SULIKOWSKI, Bogdan; KLINOWSKI, Jacek. Dealumination of zeolites with silicon tetrachloride vapour. Part 6.-Zeolites Li, Na-X and Li, Na-Y. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [s. l.], v. 86, n. 1, p. 199–204, 1990.

SUN, Hongman; PENG, Peng; WANG, Youhe; LI, Chencan; SUBHAN, Fazle; BAI, Peng; XING, Wei; ZHANG, Zhongdong; LIU, Zhaoyong; YAN, Zifeng. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication–dealumination. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 1513–1525, 2017.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves : Principles of Synthesis and Identification**. [s.l.] : Springer Netherlands, 1989. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9789401095297>>. Acesso em: 4 fev. 2019.

TANABE, Kozo; HÖLDERICH, Wolfgang F. Industrial application of solid acid–base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 181, n. 2, p. 399–434, 1999. a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98003974>>

TANABE, Kozo; HÖLDERICH, Wolfgang F. Industrial application of solid acid–base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 181, n. 2, p. 399–434, 1999. b.

TARACH, Karolina A.; GÓRA-MAREK, Kinga; MARTINEZ-TRIGUERO, Joaquin; MELIÁN-CABRERA, Ignacio. Acidity and accessibility studies of desilicated ZSM-5 zeolites in terms of their effectiveness as catalysts in acid-catalyzed cracking processes. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 858–873, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CY02609E>>

THIBAUT-STARYK, Frédéric; STAN, Irina; ABELLÓ, Sònia; BONILLA, Adriana; THOMAS, Karine; FERNANDEZ, Christian; GILSON, Jean Pierre; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites - The accessibility index. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 264, n. 1, p. 11–14, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.006>>

THOMAS, Sir John Meurig. Solid Acid Catalysts. **Scientific American**, [s. l.], v. 266, n. 4, p. 112–118, 1992. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/scientificamerican0492-112>>

TOMIYAMA, Satoshi; TAKAHASHI, Ryoji; SATO, Satoshi; SODESAWA, Toshiaki; YOSHIDA, Satoshi. Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂-reforming of CH₄. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 241, n. 1, p. 349–361, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02004933>>

TOWNSEND, Rodney P.; COKER, Eric N. Ion exchange in zeolites. In: **Studies**

in **Surface Science and Catalysis**. [s.l: s.n.]. p. 467–524.

TOWNSEND, Rodney P.; COKER, Eric N. Ion exchange in zeolites. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. B. T. **Studies in Surface Science and Catalysis** (Eds.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. [s.l.] : Elsevier, 2001. b. v. 137p. 467–524.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 5. ed. [s.l.] : Elsevier, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444530677X54707>>

TRIANTAFILLIDIS, Costas S.; VLESSIDIS, Athanasios G.; EVMIRIDIS, Nicholaos P. Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 307–319, 2000.

TUSTIN, G. C.; RULE, M. The Oxyiodination of Aromatic Compounds over Zeolite KX: The Case of Naphthalene. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 147, n. 1, p. 186–198, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951784711298>>

VALKENBERG, M. H.; DECASTRO, C.; HÖLDERICH, W. F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 215, n. 1–2, p. 185–190, 2001.

VAN KONINGSVELD, H. Localization of non-framework species in MFI. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 134, n. 1–3, p. 89–95, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116998000259>>

VERMEIREN, W.; GILSON, J. P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 52, n. 9, p. 1131–1161, 2009.

VITALE, Gerardo; MOLERO, Hebert; HERNANDEZ, Eumir; AQUINO, Samuel; BIRSS, Viola; PEREIRA-ALMAO, Pedro. One-pot preparation and characterization of bifunctional Ni-containing ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 452, p. 75–87, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.026>>

VU, Hoan; BENTRUP, Ursula; HUNGER, Michael; KRAEHNERT, Ralph; ARMBRUSTER, Udo; MARTIN, Andreas. **Direct synthesis of nanosized-ZSM-5/SBA-15 analog composites from preformed ZSM-5 precursors for improved catalytic performance as cracking catalyst**. [s.l: s.n.]. v. 49

VU, Hoan; TAM TRUONG, Thanh; ARMBRUSTER, Udo. **Enhanced cracking of bulky hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 materials: a comparative study**. [s.l: s.n.].

WANG, Cheng-chien; HUNG, Chi-yuan; HUANG, Lin-hsiang. **HYDROGENATION CATALYST AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR** 2017.

WEI, Ying; PARMENTIER, Tanja E.; DE JONG, Krijn P.; ZEČEVIĆ, Jovana. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015. a.

WEI, Ying; PARMENTIER, Tanja E.; JONG, Krijn P. De; ZEC, Jovana. Chem Soc Rev Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. [s. l.], p.

7234–7261, 2015. b.

WEISSENBERGER, Tobias; REIPRICH, Bastian; MACHOKE, Albert Gonche; KLÜHSPIES, Katharina; BAUER, Jürgen; DOTZEL, Ralf; CASCI, John L.; SCHWIEGER, Wilhelm. Hierarchical MFI type zeolites with intracrystalline macropores: the effect of the macropore size on the deactivation behaviour in the MTO reaction. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], 2019.

WEISZ, Paul B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. **Advances in Catalysis**, [s. l.], v. 13, n. C, p. 137–190, 1962.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. [s. l.], v. 131, p. 175–188, 2000.

WROBEL, G.; SOHIER, M. P.; D'HUYSSER, A.; BONNELLE, J. P.; MARCQ, J. P. Hydrogenation catalysts based on nickel and rare earth oxides: Part II: XRD, electron microscopy and XPS studies of the cerium-nickel-oxygen-hydrogen system. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 73–93, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X9380139H>>

WU, E. L.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; ROHRMAN, A. C.; KOKOTAILO, G. T. ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 83, n. 21, p. 2777–2781, 1979. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100484a019>>

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 219–224, 2001.

YANG, Guohui; TSUBAKI, Noritatsu; SHAMOTO, Jun; YONEYAMA, Yoshiharu; ZHANG, Yi. Confinement effect and synergistic function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ capsule catalyst for one-step controlled synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 23, p. 8129–8136, 2010.

YUCEL, Hayrettin; RUTHVEN, Douglas M. Diffusion in 5A zeolite. Study of the effect of crystal size. **J. Chem. Soc. {,} Faraday Trans. 1**, [s. l.], v. 76, n. 0, p. 71–83, 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/F19807600071>>

YUREKLI, Yilmaz. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 309, p. 53–64, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.064>>

ZEFIROV, Nikolai S.; ZAKHAROV, Alexandre N. Catalysis by topologically anchored metal complexes. Liquid-phase hydroxylation of benzene by H₂O₂ in the presence of zeolite-supported Fe(II) phthalocyanine. **Canadian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 76, n. 6, p. 955–959, 1998. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/v98-091>>

ZEN, Barbara Potrich. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

ZHANG, Qinghong; CHENG, Kang; KANG, Jincan; DENG, Weiping; WANG, Ye. Fischer-tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 1251–1264, 2014.

APÊNDICE A

Figura A. 1 - Frações de Py adsorvido em diferentes tipos de LAS utilizando a deconvolução espectral do a) Ni/S-ZSM5, b) Ni/S-ZSM5 AT, c) Ni/L-ZSM5, d) Ni/L-ZSM5 AT, e) Ni/BEA and f) Ni/BEA AT.

