

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE DE MORDENITA MESOPOROSA UTILIZANDO  
SURFACTANTE ATRAVÉS DO MÉTODO DE CONVERSÃO  
ASSISTIDA POR VAPOR**

**BIANCA PEDROSO SILVA SANTOS**

**2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
TECNOLOGIA QUÍMICA**

**SÍNTESE DE MORDENITA MESOPOROSA UTILIZANDO  
SURFACTANTE ATRAVÉS DO MÉTODO DE CONVERSÃO  
ASSISTIDA POR VAPOR**

**BIANCA PEDROSO SILVA SANTOS**

*Sob orientação*

**Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores.

Seropédica, RJ  
Junho de 2016

660.2844

S237s

T

Santos, Bianca Pedroso Silva, 1991-  
Síntese de mordenita mesoporosa  
utilizando surfactante através do método  
de conversão assistida por vapor / Bianca  
Pedroso Silva Santos. - 2016.

93 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano  
Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
2016.

Bibliografia: f. 86-93.

1. Mordenita - Síntese - Teses. 2.  
Materiais mesoporosos - Teses. 3.  
Agentes ativos de superfícies - Teses.  
4. Craqueamento catalítico - Teses. 5.  
Engenharia química - Teses. I.  
Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965- II.  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**BIANCA PEDROSO SILVA SANTOS**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração Tecnologia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/06/2016

---

Lindoal Domiciano Fernandes, D.Sc. – DEQ/UFRRJ (Orientador)

---

Maria de Fátima Vieira, D.Sc (IMA/UFRRJ)

---

Robson de Souza Monteiro, D. Sc., Catalysis Consultoria Ltda.

“É melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os fracos e covardes que nem sofrem muito e nem gozam muito, pois não conhecem vitória nem derrota”.

(Theodore Roosevelt)

*Dedico a Deus e a minha família.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por iluminar, guiar e conceder a oportunidade de concluir mais uma etapa.

Aos meus pais Pedroso e Rita e a minha irmã Bruna por todo apoio, paciência, conselhos, carinho e incentivo desde o início dessa caminhada.

Ao Prof. Lindoval por todo apoio, compreensão, dedicação, disponibilidade e pela orientação que foi essencial ao sucesso deste trabalho.

Aos amigos dos Laboratórios de catálise, de polímeros e de termodinâmica.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas contribuições.

A CAPES, pela bolsa concedida.

E também a todos os funcionários pela oportunidade de realizar este trabalho e por todos os conhecimentos adquiridos durante a realização dos testes.

## RESUMO

SANTOS, Bianca Pedroso Silva. Síntese de mordenita mesoporosa utilizando surfactante através do método de conversão assistida por vapor. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Amostras de mordenita foram preparadas através do método de conversão assistida por vapor (SAC), utilizando diferentes tipos de surfactantes: (CTABr, Brij52, Brij58, F127, P123, SDS) como direcionadores de estrutura para gerar mesoporos. Para caracterização das amostras produzidas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, dessorção de NH<sub>3</sub> à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Os resultados indicaram que as amostras utilizando CTABr apresentaram mesoporosidade significativa, confirmada pelo aumento do volume de mesoporos determinados por BJH, mantendo a estrutura da mordenita, confirmada por DRX e pelo volume de microporos. A acidez total de todas as amostras foi mantida, exceto na amostra que houve adição de grande quantidade de CTABr no qual ocorreu perda na cristalinidade. Além disto, foram avaliadas cataliticamente em uma reação de craqueamento de n-heptano a temperatura de 380°C, as amostras de mordenita mesoporosa apresentaram alta atividade catalítica e redução da taxa de desativação para essa reação.

**Palavras-Chave:** materiais mesoporosos, surfactante, mordenita, craqueamento catalítico.

## ABSTRACT

SANTOS, Bianca Pedroso Silva. Mordenite mesoporous synthesis using surfactant through steam assisted conversion method. Dissertation (Master of Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Mordenite samples were prepared by steam assisted conversion (SAC), by using different types of surfactants: (CTABr, Brij52, Brij58, F127, P123, SDS) as structure drivers for generating mesopores. For characterization of the produced samples were used the techniques of X ray diffraction (XRD), physical adsorption of N<sub>2</sub> and temperature programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD). The results indicate that the samples using CTABr showed significant mesoporosity confirmed by the increased volume of mesopores determined by BJH, maintaining the structure of mordenite as confirmed by XRD and the micropore volume. The total acidity of all samples was maintained, except in the sample that was added large amount of CTABr in which there was loss in crystallinity. Furthermore, were evaluated in a catalytic cracking reaction of n-heptane at a temperature of 380 ° C, samples of mesoporous mordenite showed high catalytic activity and decreased deactivation rate for this reaction.

**Keywords:** mesoporous materials, surfactant, mordenite, catalytic cracking.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BASF - Badische Anilin & Soda Fabrik

BET - Brunauer-Emmet-Teller

BJH - Barret, Joyner e Halenda

BRIJ52 - Polietilenoglicol-hexadecil éter, Polietileno (2) cetil éter

BRIJ58 - Polietilenoglicol-hexadecil éter, Polietileno (20) cetil éter

CMC - Concentração micelar crítica

CMT - Temperatura micelar crítica

CTABr - Brometo de cetil trimetilamônio

DGC - Método de conversão em gel seco

Ea - Energia de ativação

EDA - Etilenodiamina

F127 - Copolímero em bloco poli-(óxido de etileno)100 poli-(óxido de propileno)65 poli-(óxido de etileno)100

FAU - Faujasita

HTS - Método hidrotérmico

ICI - Imperial Chemical Industries

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MOR - Mordenita

P123 - Copolímero em bloco poli-(óxido de etileno)<sub>20</sub> poli-(óxido de propileno)<sub>70</sub> poli-(óxido de etileno)<sub>20</sub>

SAC - Método de conversão assistida por vapor

SDA - Agente Direcionador de estrutura

SDS - Dodecil sulfato de sódio

VTP - Método de transporte em fase vapor

## SUMÁRIO

<b>OBJETIVOS</b> .....	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
<b>2.1. Zeólitas</b> .....	5
2.1.1. Estrutura e Classificação .....	6
<b>2.2. Mordenita</b> .....	8
<b>2.3. Síntese de Zeólitas</b> .....	12
2.3.1. Rotas de Síntese.....	13
2.3.2. Método de Síntese HTS e DGC .....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
<b>3.1. Síntese das amostras</b> .....	26
3.1.1. Síntese de mordenita por conversão em gel seco .....	26
3.1.2. Síntese de mordenita mesoporosa utilizando <i>soft template</i> .....	32
3.1.2.1. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante não iônico ...	32
3.1.2.2. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante catiônico .....	38

3.1.2.3. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante (aniônico, catiônico, não iônico) .....	40
<b>3.2. Caracterização das amostras</b> .....	42
3.2.1. Difração de raios X.....	42
3.2.2. Adsorção de nitrogênio .....	44
3.2.3. Dessorção à temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	47
<b>3.3. Avaliação Catalítica</b> .....	48
3.3.1. Reação de craqueamento de n-heptano .....	48
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	50
<b>4.1. Amostras de mordenita</b> .....	50
4.1.1. Difractometria de raios X (XRD).....	50
4.1.2. Propriedades texturais .....	57
4.1.3. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	59
<b>4.2. Amostras de mordenita mesoporosa utilizando surfactante não iônico: BRIJ58/ F127/P123</b> .....	60
4.2.1. Difractometria de raios X (XRD).....	60
4.2.2. Propriedades texturais .....	65
4.2.3. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	68
<b>4.3. Amostras de mordenita mesoporosa utilizando surfactante catiônico: Brometo de cetil trimetilamônio (CTABr)</b> .....	69
4.3.1. Difractometria de raios X (XRD).....	69

4.3.2.	Propriedades texturais .....	71
4.3.3.	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	74
<b>4.4.</b>	<b>Avaliação Catalítica .....</b>	<b>76</b>
<b>4.5.</b>	<b>Análise do tempo de agitação de mordenita mesoporosa utilizando como direcionador de mesoporosidade surfactante catiônico .....</b>	<b>79</b>
4.5.1.	Difratometria de raios X (XRD), propriedades texturais e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	79
<b>4.6.</b>	<b>Mordenita mesoporosa utilizando CTABr variando a composição do gel de síntese.....</b>	<b>81</b>
4.6.1.	Difratometria de raios X (XRD), propriedades texturais e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	81
<b>4.7.</b>	<b>Mordenita mesoporosa utilizando diferentes direcionadores de estrutura</b>	<b>82</b>
4.7.1.	Difratometria de raios X (XRD) e propriedades texturais.....	82
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fonte e função dos precursores na síntese de zeólitas. ....	12
Tabela 2 - Surfactantes utilizados como direcionadores de mesoporosidade. ....	25
Tabela 3 - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita. ....	26
Tabela 4 - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita. ....	30
Tabela 5 - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita. ....	31
Tabela 6 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123. ....	32
Tabela 7 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123. ....	33
Tabela 8 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando P123. ....	34
Tabela 9 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123. ....	35
Tabela 10 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123. ....	36
Tabela 11 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando Brij58, F127 e P123. ....	37
Tabela 12 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando CTABr. ....	38
Tabela 13 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando CTABr. ....	39
Tabela 14 - Amostras obtidas por síntese seca utilizando BRIJ-52, SDS, F127+CTABr. .....	40
Tabela 15 - Propriedades texturais das amostras de mordenita através do método VPT. .....	57
Tabela 16 - Propriedades texturais das amostras de mordenita através do método SAC. .....	58

Tabela 17 - Resultado da acidez total por TPD-NH <sub>3</sub> para as amostras de VPT1, VPT2, VPT3, SAC1 e SAC7.....	59
Tabela 18 - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando surfactante não iônico.....	65
Tabela 19 - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando surfactante não iônico.....	66
Tabela 20 - Resultado da acidez total por TPD-NH <sub>3</sub> para as amostras de MORP3 a MOR(B1, F5, P6).....	68
Tabela 21 - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando CTABr como direcionador de mesoporosidade.....	72
Tabela 22 - Resultado da acidez total por TPD-NH <sub>3</sub> para as amostras de MORC1 e MORC2.....	74
Tabela 23 – Propriedades catalíticas para reação de craqueamento de n-heptano e acidez das amostras de mordenita. ....	77
Tabela 24 - Propriedades texturais das amostras obtidas pelo procedimento MORC3, utilizando CTABr como direcionador.....	80
Tabela 25- Resultado da acidez total por TPD-NH <sub>3</sub> para as amostras de MORC3.....	80
Tabela 26 - Propriedades texturais das amostras obtidas pelo procedimento MOR(BRIJ52/SDS/(F127+CTAB)). ....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da velocidade de reação com a utilização do catalisador.....	2
Figura 2 - Zeólita estibilita descrita por Cronsted.....	5
Figura 3 - Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	6
Figura 4 - Mordenita em agulhas até 7 mm Washington, EUA.....	9
Figura 5 - Estrutura da mordenita.....	10
Figura 6 - Representação da mordenita ilustrando o anel de 12 e 8 membros respectivamente, onde os átomos claros representam o oxigênio e os átomos escuros representam átomos de alumínio ou silício.....	10
Figura 7 - Esquema de construção para a zeólita mordenita.....	11
Figura 8 - Representação (a) molécula de surfactante; (b) molécula de surfactante em meio aquoso; (c) micela.....	16
Figura 9 - Mecanismo de formação do mesoporo – arranjo.....	17
Figura 10 - Mecanismo da formação de mesoporos utilizando surfactante.....	18
Figura 11- Representação da estrutura química do CTABr.....	19
Figura 12- Representação da estrutura química do SDS.....	20
Figura 13 - Representação da estrutura química P127.....	21
Figura 14 - Representação da estrutura química do P123.....	21
Figura 15 - Representação da estrutura química dos surfactantes Brij52 (n=2) e Brij58 (n=20).....	21
Figura 16 - Métodos para síntese de zeólitas.....	24



Figura 17 - Esquema do Método VPT. ....	27
Figura 18 - Esquema do Método SAC .....	28
Figura 19 - Rampa de calcinação usada para todas as amostras. ....	41
Figura 20 - Difratoograma de raios X da zeólita Mordenita. ....	44
Figura 21 - Isotermas de adsorção. ....	45
Figura 22 - Pré-Tratamento do TPD-NH <sub>3</sub> . ....	48
Figura 23 - Rampa utilizada na avaliação catalítica. ....	49
Figura 24 - Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos. ....	49
Figura 25 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1 pelo método VTP, obtidas com tempo de síntese 24 horas, 48 horas, 3 dias, 5 dias e 10 dias, utilizando respectivamente propilamina (VTP1), tripropilamina (VTP2) e dipropilamina (VTP3). ....	51
Figura 26 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1, experimento SAC1 com SAR=20. ....	52
Figura 27 - (a-d) Difratoogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1 pelo método SAC (SAR=10), obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel. ....	54
Figura 28 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 2 pelo método SAC. (a) SAR=20 e (b) SAR=30, obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel. ....	55
Figura 29 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas através do procedimento 3 pelo método SAC, obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel (a) e (b) SAR=20, (c) SAR=30. ....	56
Figura 30 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123. ....	60

Figura 31 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.....	61
Figura 32 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.....	62
Figura 33 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.....	63
Figura 34 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) P123 e (b) BRIJ58/F127 e P123. ....	64
Figura 35 - Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo Procedimento MORP3, utilizando surfactante não-iônico como direcionador. ....	67
Figura 36 - (a - c) Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando CTABr...	70
Figura 37 - Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo procedimento MORC1 e MORC2 respectivamente, utilizando CTABr como direcionador de mesoporosidade.....	73
Figura 38 - Dessorção de amônia à temperatura programada das amostras de MORC1 e MORC2.....	75
Figura 39 - Conversão x Tempo para as amostras de MORC1 e MORC2.....	78
Figura 40 - log(a) x log(t) para as amostras de MORC1 e MORC2.....	78
Figura 41 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MORC3, utilizando CTABr.....	79
Figura 42 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MORC4. ....	81
Figura 43 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MOR(B2/S-7,3/(CTAB+F127)), variando os direcionadores de estrutura. ....	82
Figura 44 - Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo procedimento MOR(B2/S-7,3/(CTAB+F127)), utilizando diferentes direcionadores. ..	83

## OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da síntese de mordenita utilizando diferentes tipos de surfactantes através de síntese direta em meio seco com a finalidade de obter mesoporosidade.

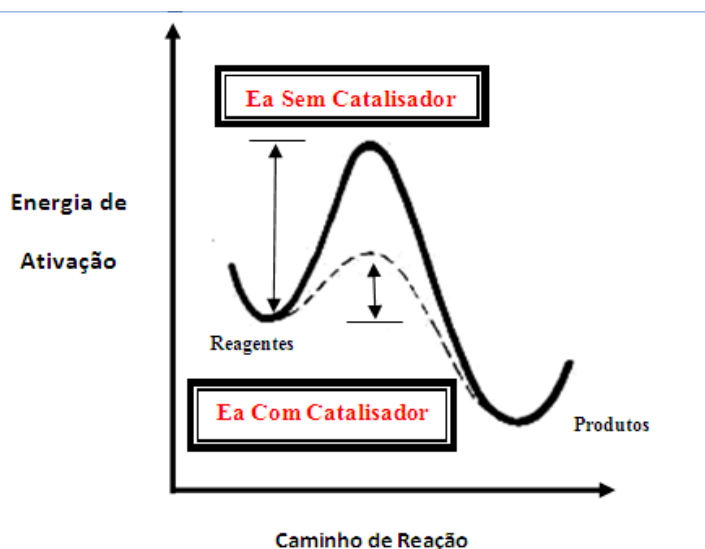
Para atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo da composição do gel de síntese.
- Estudo do efeito do tempo de síntese.
- Estudo do método de cristalização em meio seco: VPT ou SAC.
- Estudo da geração de mesoporosidade por *soft template* usando: BRIJ58, BRIJ52, CTABr, F127, P123 e SDS.
- Caracterizações do produto final através difração de raios X, adsorção e dessorção física de nitrogênio, dessorção à temperatura programada de amônia e avaliação catalítica em uma reação de craqueamento de n-heptano.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde meados do século XX, diversos pesquisadores e algumas indústrias por razões econômicas e ambientais investem no desenvolvimento de tecnologias sintéticas com propriedades que permitem obter melhorias em processos antigos, reduzindo o consumo de energia e também gerando menos resíduos tóxicos (SZOSTAK, 1989).

A cinética química é a ciência que estuda a velocidade das reações químicas e dos mecanismos de reação. Associado a esse novo paradigma que proporcione a produção de compostos estáveis, seletivos, ativos e eficiente, com menor consumo de energia e ao mesmo tempo, não agressiva ao meio ambiente o estudo da catálise torna-se fundamental. Em 1836 Berzelius criou o termo “catálise” o qual pode ser definido como um processo no qual a velocidade de uma reação é influenciada pela adição de uma substância química chamada catalisador com a finalidade de diminuir a energia de ativação ( $E_a$ ) e, então, alterar a velocidade de reação, geralmente por meio de uma diferente rota molecular. A Figura 1 apresenta a variação da velocidade de reação com a utilização do catalisador, pois, através da diminuição da energia de ativação é possível obter um produto final, sem interferir na seletividade e no rendimento (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012; FOGLER, 2009; CASTELLAN, 1983).



**Figura 1** - Variação da velocidade de reação com a utilização do catalisador.

**Fonte:** Adaptado de CASTELLAN, 1983.

Segundo Busacca e colaboradores (2011), o uso de catalisadores proporciona grandes benefícios como à redução de custos, economia de tempo e menor geração de resíduos. Os catalisadores exercem uma grande importância em particular na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas e no desenvolvimento de novos materiais (SCHMAL, 2013).

Embora muitos processos catalíticos importantes foram solucionados, a obtenção de materiais para uma determinada aplicação tem se apresentado como uma área de pesquisa de grande expansão. Associado a estes novos materiais, os sólidos porosos encontram diversas aplicações como adsorvente, suportes e catalisadores. O conhecimento da síntese de tais sólidos é de extrema importância na catálise, pois permite o controle das propriedades físico-químicas, tais como porosidade, disponibilidade de sítios ativos para reação, área superficial entre outras, que permitirá a obtenção de catalisadores mais eficientes (GOMES, 2005).

No refino do petróleo, as zeólitas são amplamente utilizadas em reações como craqueamento catalítico do gasóleo, no qual é formado por uma ampla faixa de hidrocarbonetos que podem apresentar diâmetros cinéticos maiores que 8 Å. Porém, as estruturas estáveis das zeólitas apresentam o diâmetro de poro de até 8 Å, limitando a sua aplicação (BAJPAI, 1996; GUINET; GILSON, 2002; MARTINEZ *et al.*, 2002; AUERBACH; CARRADO; DUTT, 2003).

Estas limitações de transferência de massa desempenham um papel importante em aplicações industriais utilizando zeólitas e, devido ao seu pequeno tamanho de poro muitas vezes elas sofrem de difusões lentas de reagentes / produtos em seus sistemas de canais, resultando em um baixo acesso de reagentes nos sítios ativos, e mais gravemente, o bloqueio frequente no caminho de difusão e conseqüentemente, na rápida desativação (HUA; ZHOU; SHI, 2011; ZHOU *et al.*, 2012).

Os catalisadores utilizados em craqueamento em leito fluidizado (FCC) normalmente incorporam uma matriz ativa que geralmente é uma alumina com propriedades ácidas que tem a função de realizar o craqueamento preliminar de moléculas pesadas para leves. Desta forma, o uso de uma zeólita mesoporosa seria um potencial componente para matriz ativa de catalisadores de FCC (CORMA *et al.*, 1996).

A zeólita mordenita apresenta geometria ortorrômbica, classificada como microporosa na subclasse de poros grandes é altamente sensível ao bloqueio dos poros,

pois sua estrutura é composta por um sistema de canais unidirecionados de 12 membros (12MR) interligados por canais de 8 membros (8MR). Estes canais menores têm abertura de 3,4 x 4,8 Å, cujo acesso está limitado às moléculas pequenas. Assim, moléculas de hidrocarbonetos se difundem somente em uma direção pelos canais de 12 membros, sendo, portanto muito sensíveis a bloqueios. Uma forma de diminuir esta sensibilidade a bloqueios é a geração de mesoporosidade (SIMONCIC; ARMBRUSTER, 2004; OPREA; POPESCU; BIRGHILA, 2008; SAKTHIVEL, 2009; ALY; MOUSTAFA; ABDELRAHMAN, 2012).

Várias estratégias foram utilizadas nos últimos anos para geração de mesoporos, porém até o presente momento a geração dos mesmos na zeólita mordenita é alcançada através dos tratamentos de pós-síntese. Desta forma, o desenvolvimento de uma via sintética direta em mordenita utilizando surfactantes como geradores de mesoporosidade apresenta como rota inovadora na comunidade científica. Esta síntese normalmente baseada na arranjo de micelas através de ligações moleculares, apresenta a vantagem de ser um método simples, de baixo custo, tornando-se possível investigar separadamente as propriedades estruturais (THOMAS; GOETTMANN; ANTONIETTI, 2008; ZHOU *et al.*, 2011; PAL; BHAUMIK, 2013).

Além disso, o método de conversão assistida por vapor tem sido considerado como uma técnica útil de preparação para zeólitas e materiais relacionados, permite a transformação do gel seco em pó para zeólita cristalina com um elevado rendimento na presença de vapor, envolve a minimização dos resíduos e redução do volume do reator ao ser comparado a rota convencional hidrotérmica (SAKTHIVEL *et al.*, 2009).

No presente trabalho, foram empregados diferentes tipos de surfactantes, tais como catiônico (CTABr), aniônico (SDS) e não iônicos (Brij52, Brij58, F127 e P123) com objetivo de obter amostras de mordenita apresentando mesoporosidade através de síntese direta por método de conversão assistida por vapor.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Zeólitas

Em 1756 a primeira zeólita, a estilbita (Figura 2), foi descoberta pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve, foi utilizado para nomear esta classe de minerais, que liberavam vapor d'água quando suavemente aquecidos (MACEDO, 2007).



**Figura 2** - Zeólita estilbita descrita por Cronsted.

**Fonte:** Adaptado de MIGNONI, 2012.

Segundo Mascarenhas; Oliveira; Pastore (2001) o termo peneiras moleculares é aplicado aos sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Além das zeólitas, são considerados peneiras moleculares os óxidos de alumínio e fósforo (AlPO) e derivados (SAPO, MeAPSO, ElAPSO, ElAPO). Recentemente, uma nova classe de peneiras moleculares foram descobertas, estes sólidos são denominados peneiras moleculares mesoporosas em contraposição às peneiras moleculares microporosas, e apresentam diâmetro bem definidos na faixa dos mesoporos.

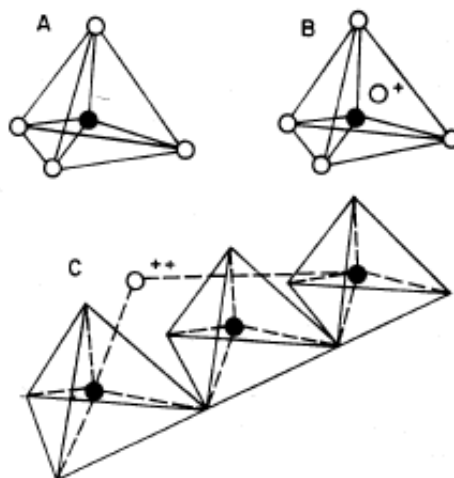
As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns, porém industrialmente as zeólitas sintéticas são mais

vantajosas por apresentarem uma composição mais uniforme e também pela possibilidade de otimizá-las para uma determinada aplicação (LETICHEVSKY, 2008).

### 2.1.1. Estrutura e Classificação

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos e sua estrutura é composta de  $TO_4$ , onde “T” (T = Si, Al) está coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A Figura 3 (a) e (b) representa as unidades estruturais básicas das zeólitas. Na letra A os átomos de oxigênio estão nos vértices do tetraedro e no centro está o átomo de silício, na letra B o tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al e na letra C o átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (LUZ, 1995).



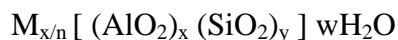
**Figura 3** - Unidades estruturais básicas das zeólitas.

- a. Átomos de Si no centro.
- b. Átomos de Al no centro.
- c. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

**Fonte:** LUZ, 1995.



Segundo Afonso e colaboradores (2004) a fórmula química por célula unitária da zeólita pode ser apresentada:



Sendo:

- M é o cátion de valência n. Nas zeólitas naturais o cátion pode ser, por exemplo, cálcio, magnésio, sódio, bário ou potássio. As zeólitas sintéticas estes cátions podem ser  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $La^{3+}$ , cátions orgânicos diversos, comumente usados como direcionadores de estrutura e geralmente são provenientes da síntese ou através de troca iônica;
- w é o número de moléculas de água;
- (x + y) representa o número total de tetraedros na célula unitária característica da zeólita. No qual célula unitária é a estrutura básica que se repete ao longo do cristal.

As zeólitas são importantes em processos de purificação, adsorção, catálise, entre outros, devido a sua estrutura básica primária tetraédrica pode levar a redes tridimensionais bastante diversificadas, com várias lacunas e espaços vazios (BRAGA; MORGON, 2007).

As estruturas dos materiais porosos são designados e classificados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) por um código de três letras maiúsculas baseado somente na estrutura, independente da composição química. Como por exemplo: FAU = Faujasita, STI = Estilbita MOR= Mordenita. (MACEDO, 2007. LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Além da classificação de acordo com a estrutura são classificados dentro da IUPAC de acordo com o tamanho (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Sendo:

- microporos (< 20 Å), Dentro desta categoria há sub classificação e estão divididos em: poros pequenos (< 4 Å), poros médios (4 – 6 Å), poros grandes (6 – 8 Å), ou ainda supergrandes (> 8 Å).
- mesoporos (20 – 500 Å) e
- macroporos (>500 Å).

Na classe microporosa estão as zeólitas que oferecem excelentes propriedades catalíticas em virtude de sua rede cristalina de alumina-silicato, porém a mesma apresenta a aplicação limitada devido ao pequeno tamanho do poro. Este fator interfere no uso na química fina, em aplicações como, por exemplo, no hidrocraqueamento em refinarias de petróleo, no qual as espécies do substrato muitas vezes são grandes para conseguir acessar a superfície interna das zeólitas.

Segundo Ciesla; Schut (1999) um dos principais aspectos de estudo destas zeólitas está relacionada ao alargamento dos poros. A classe mesoporos não se restringe à catálise de apenas pequenas moléculas, permite também melhorar as suas propriedades de difusão, além disso, tem grande potencial na tecnologia catalítica/separação aplicações nas indústrias químicas, farmacêuticas, sensores, células solares, nanoeletrodos, dispositivos ópticos, baterias, células a combustível entre outros.

## 2.2. Mordenita

O primeiro fato noticiado em relação ao mineral conhecido como mordenita foi em 1864, descoberto ao longo da costa da Baía de Fundy no Canadá e seu nome é uma referência à região de Modern, lugar de sua ocorrência. Em 1961 Meier determinou a estrutura de cristal da mordenita e em 1971 Gramlich refinou usando cristais naturais trocados com sódio (IZA, 2015).

A mordenita (MOR) apresenta como características: (OPREA, POPESCU, BIRGHILA, 2008)

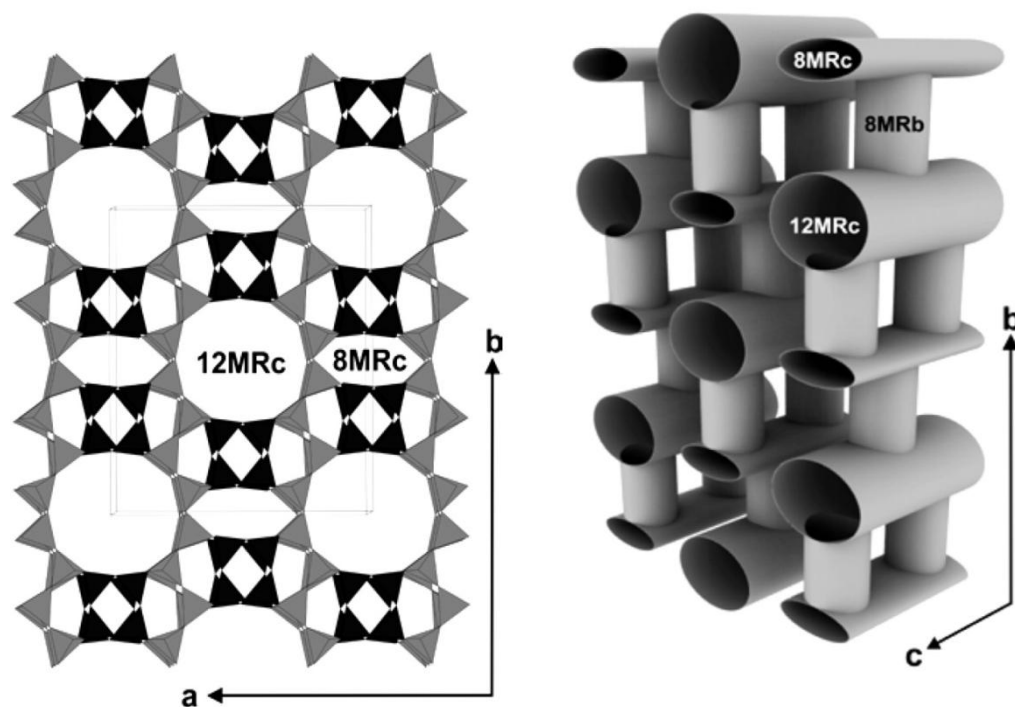
- Geometria ortorrômbica ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ),
- Sua cela unitária possui dimensões  $a = 18,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,52 \text{ \AA}$ ,
- Apresenta a composição ideal  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,
- Razão  $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$
- Classificada de acordo com a estrutura e tamanho como: MOR e microporosa respectivamente. Subclasse tamanho de poro grande ( $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$ ).
- Estrutura espacial *Cmcm*.



**Figura 4** - Mordenita em agulhas até 7 mm Washington, EUA.

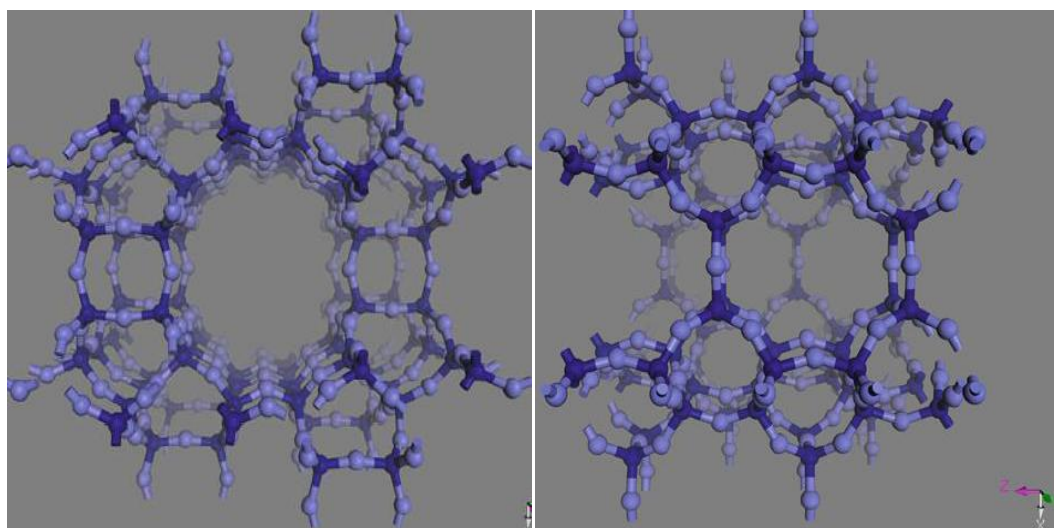
**Fonte:** IZA, 2015.

A estrutura da mordenita é composta por sistemas de canais de abertura elíptica como é apresentado na Figura 5(a), na direção [100] existem dois canais: um canal com 12 membros (12MR) com diâmetro de  $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$  e outro com 8 membros (8MR) com diâmetro de  $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$  ambos paralelo ao eixo c como é apresentado na Figura 6 a e b respectivamente. Na direção [010] há outro canal de 8 membros (8MR) que liga os dois canais anteriores com abertura de  $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$  paralelo ao eixo b, porém devido a este último canal ser estreito a difusão de moléculas grandes ocorre em somente uma dimensão, como pode ser observado na Figura 5(b), não há conexão direta entre os tubos adjacentes (12 MRc) (IZA, 2015).



**Figura 5** - Estrutura da mordenita.

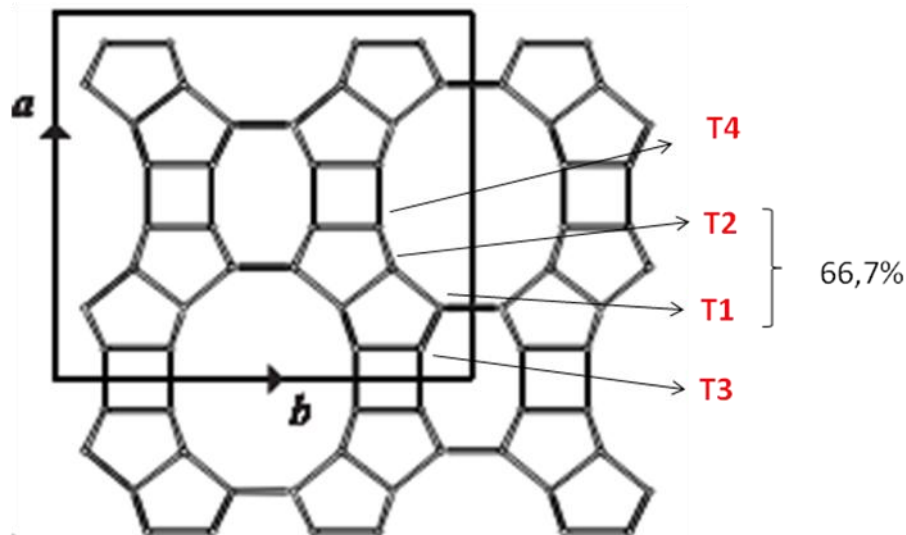
**Fonte:** SHINZATO *et al.*, 2008.



**Figura 6** - Representação da mordenita ilustrando o anel de 12 e 8 membros respectivamente, onde os átomos claros representam o oxigênio e os átomos escuros representam átomos de alumínio ou silício.

**Fonte:** NIWA; KATADA; OKUMURA, 2010.

Além disso, a mordenita apresenta quatro tipos diferentes de tetraedros cristalograficamente distintos como é apresentado na Figura 7, T1 e T2 são distribuídos igualmente, representando 66,7% do total dos tetraedros constituintes da célula unitária e o restante divididos entre T3 e T4.



**Figura 7-** Esquema de construção para a zeólita mordenita.

**Fonte:** Adaptado IZA, 2015.

Segundo Bajpai (1986); Aly; Moustafa; Abdelrahman (2012) a mordenita está sendo utilizada cada vez mais em processos como: separações de adsorção de misturas de gases ou líquidos envolvendo componentes ácidos; além de apresentar grande aplicação na indústria como catalisador em reações importantes como: hidrocrackeamento, hidroisomerização, alquilação.

Esta zeólita apresenta como vantagens: sua uniformidade, pequeno tamanho de poro, elevada área superficial interna, estrutura flexível, boa estabilidade térmica e acidez relativamente elevada. Porém sua desvantagem está relacionada com o tamanho dos canais e cavidades e a falta de interconectividade como mencionado anteriormente. Isto impõe limitações como: na difusão sobre reações, na atividade, seletividade e estabilidade, portanto, nas suas aplicações catalíticas (OPREA; POPESCU; BIRGHILA, 2008).

### 2.3. Síntese de Zeólitas

A síntese de uma zeólita envolve a combinação de uma fonte de alumínio, fonte de silício que são dissolvidos em água, pode-se adicionar no gel de síntese alguns elementos como hidróxidos, sais e também agentes orgânicos e inorgânicos para auxiliar a formação da estrutura como é apresentado na Tabela 1 (CEJKA *et al.*, 2007).

**Tabela 1** - Fonte e função dos precursores na síntese de zeólitas.

<b>Fontes</b>	<b>Funções</b>
<b>Silício</b>	Unidade de construção primária da estrutura
<b>Alumínio</b>	Origem da carga na estrutura
<b>OH<sup>-</sup></b>	Agente mineralizante da estrutura
<b>Template</b>	Direcionador de estrutura
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Solvente

**Fonte:** CEJKA *et al.*, 2007.

Na preparação do gel, diferentes materiais como fonte de silício e alumínio podem ser utilizados. Pode-se citar o metassilicato de sódio, a sílica em gel, sílica pirolizada (Aerosil 200), o tetraetilortossilicato como fonte de silício, o hidróxido de alumínio, o sulfato de alumínio, o nitrato de alumínio e o aluminato de sódio como fontes de alumínio.

O íon hidróxido (OH<sup>-</sup>) na cristalização da estrutura da zeólita tem as seguintes funções (SZOSTAK, 1989):

- Direcionar a estrutura através do controle do grau de polimerização de silicatos na solução;
- Modificar o tempo de nucleação por influenciar no transporte da fase sólida para a solução;

- Obter ganho no crescimento do cristal pela influencia do transporte entre a fase de solução e o crescimento do cristal;
- Controlar a pureza da fase influenciando a taxa de transporte das espécies de silicato de uma fase cristalina para outra.

Os solventes desempenham um papel importante, afetando no tamanho e na morfologia da estrutura da zeólita. Em alguns casos, a água interage fortemente com alguns direcionadores de estrutura, através do preenchimento das cavidades, tornando-se parte do "template" para direcionar a estrutura. Na síntese da mordenita, por exemplo, a produção do “poro largo” depende fortemente do teor de água.

Várias substâncias orgânicas e inorgânicas são utilizadas com objetivo de direcionar a estrutura, estabilizar a formação das subunidades estruturais, balancearem a carga da rede, interferir na morfologia e na pureza do cristal. Embora o mecanismo do efeito do direcionador de estrutura ainda não é completamente compreendido, sabe-se que a estrutura da zeólita cresce em torno do mesmo, assim estabilizando certas estruturas dos poros ou subunidades (CEJKA *et al.*, 2007; BEKKUM *et al.*, 2001).

### 2.3.1. Rotas de Síntese

Nos últimos anos, várias estratégias têm sido desenvolvidas para sintetizar zeólitas com a finalidade de melhorar a acessibilidade dos poros, a estabilidade e atividade catalítica.

Segundo Li; Prins; Bokhoven (2009) a geração de mesoporos resulta na diminuição da etapa de difusão intracristalina e aumento na área superficial. Estas rotas foram desenvolvidas para sintetizar tais estruturas hierárquicas, que podem ser divididas em: método sem *template* e com *template*.

No método sem “template”, também chamado de pós-síntese, a geração de mesoporosidade pode ser obtida por tratamento hidrotérmico, lixiviação com uma solução de NaOH e HCl, e extração de espécies de alumínio por hexafluorosilicato amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) e ou tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>). Apesar de alcançar facilmente a mesoporosidade desejada, a cristalinidade é significativamente reduzida utilizando este método. Pode-se citar, como exemplo, o tratamento a vapor a uma temperatura acima de

500°C no qual ocorre à hidrólise da rede Al-O-Si, e conseqüentemente a redução na cristalinidade (SU; SANCHEZ; YANG, 2011).

O “template” é descrito como uma estrutura central em torno do qual a estrutura é formada, a cavidade (mesoporo) é criada após a remoção do mesmo. Envolve essencialmente a replicação de uma estrutura para outra sob inversão estrutural e pode ser definido de forma mais geral, como agente direcionador de estrutura. A replicação da molécula sozinha é usada para geração dos poros em zeólitas microporosas (diâmetro dos poros <2 nm), porém agregados moleculares, tais como micelas são utilizadas como modelos para a formação de mesoporosos (tamanho de poro de 2-50 nm) (ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1997; THOMAS; GOETTMANN; ANTONIETTI, 2008).

Entre os métodos com “template” também chamado de síntese direta, o “hard template” foi o primeiro a ser utilizado para criar zeólitas mesoporosas e se refere a materiais com estrutura relativamente rígida, que não deveriam deformar-se durante a síntese de zeólitas. Exemplo, o carvão ativado, devido à sua inércia, rigidez, robustez, diversidade e a remoção do mesmo é realizada por combustão, porém apresenta limitação devido à incompatibilidade entre substratos e as espécies precursoras (CEJKA *et al.*, 2007).

O método chamado “soft template” tem sido estudado nos últimos anos, apresentando-se como alternativa viável na formação de mesoporosidade. É normalmente baseado na automontagem através de ligações moleculares, apresenta a vantagem de ser um método simples, de baixo custo e fácil remoção do direcionador de estrutura, porém há menor controle na morfologia e no diâmetro comparado ao “hard template” (HUA; ZHOU; SHI, 2011; PAL; BHAUMIK, 2013). A escolha do “soft template” deve ser baseada segundo alguns fatores como (SU; SANCHEZ; YANG, 2011):

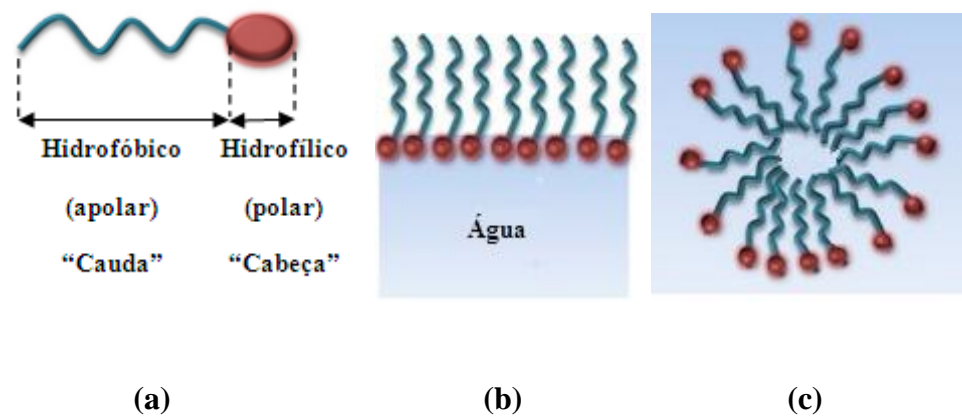
- Interação: Deve apresentar forte interação com as espécies precursoras, caso contrário poderá ocorrer à separação de fase. Normalmente, espécies à base de sílica na síntese de zeólitas sob condições alcalinas são carregados negativamente, desta forma *soft template* catiônicos são preferíveis.



- Morfologia: Em solução aquosa deve ter preferência em formar estrutura fibrilar, o que é favorável para a formação de mesoporos.
- Estabilidade: Deve ser estável em meio alcalino. Caso contrário, o *soft template* será decomposto, e não poderão ser utilizados como direcionadores para mesoporosidade de mesoescala.
- Custos: Deve apresentar baixo custo, o que é importante para a produção em larga escala de zeólitas mesoporosas na indústria.

Em comparação com os métodos pós-síntese, o método de síntese direta apresenta como vantagem a geração de mesoporos sem afetar a composição, tornando-se possível investigar separadamente os efeitos de textura e propriedades estruturais, volume dos poros, forma dos poros, e conectividade. Além disto, pode ser ajustado de forma mais controlável pela escolha adequada do *template*.

Podem-se citar como exemplo de “soft template” utilizados para geração de mesoporosidade, os surfactantes também chamados de agentes ativos de superfície ou tensoativos. Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, têm a capacidade de interagir duplamente e controlar o tamanho do poro desejado. Apresenta como característica um grupo hidrofílico (cabeça) parte polar, e um grupo hidrofóbico (cauda) parte apolar (Figura 8a). A presença destas moléculas na superfície interrompe a energia coesiva e, portanto, reduz a tensão superficial (Figura 8b). Além disso, como estas moléculas têm um peso molecular elevado e tendência de agregar no solvente forma a chamada micela (Figura 8c). Nas micelas, os grupos hidrofóbicos (cauda) são dirigidos para o interior do agregado e os grupos hidrofílicos são dirigidos para o solvente (PAL; BHAUMIK, 2013; CHÁVEZ *et al.*, 2006; TADROS, 2005).



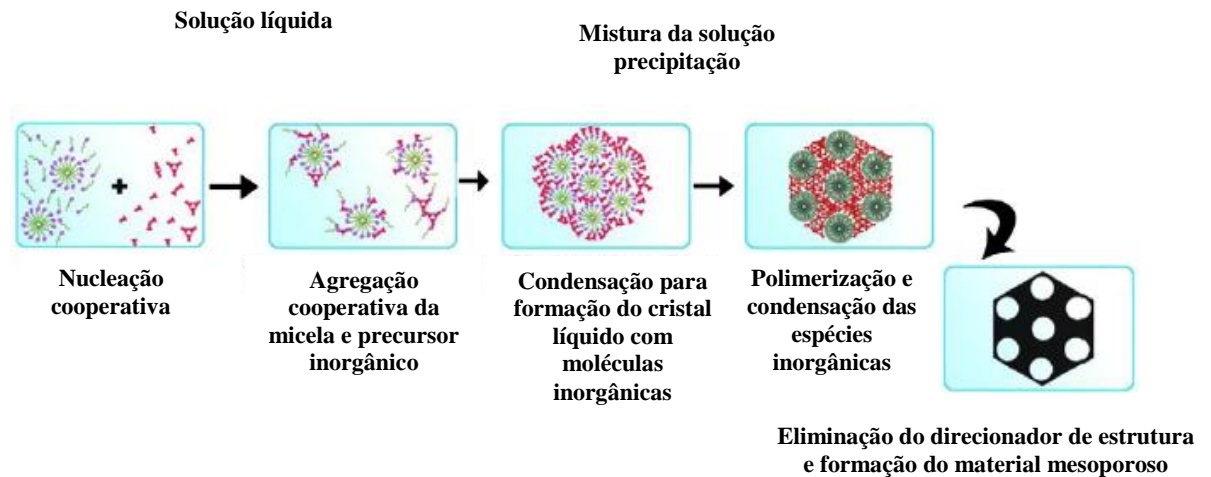
**Figura 8** - Representação (a) molécula de surfactante; (b) molécula de surfactante em meio aquoso; (c) micela.

**Fonte:** Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013.

Segundo Pal; Braumik (2013), a concentração do surfactante apresenta-se como fator determinante tanto na formação, agregação, e na forma das micelas. Em uma concentração muito baixa, o tensoativo está presente como moléculas livres dissolvidos em solução e adsorvido nas interfaces. Em uma concentração ligeiramente superior, chamada de concentração micelar crítica (CMC), as moléculas individuais formam pequenos agregados esféricos. E em concentrações mais elevadas, as micelas esféricas coalescem para formar micelas cilíndricas alongadas. Estas concentrações de transição dependem fortemente da temperatura, do comprimento da cadeia e da força vinculada ao contra íon do surfactante.

Desde 1992, o mecanismo de formação para os materiais mesoporosos vem sendo investigado. O mecanismo chamado automontagem apresenta como uma descrição mais próxima para geração do material mesoporoso em surfactante (Figura 9). O surfactante na CMC (Concentração Micelar Crítica) interage com o solvente formando a micela, com a adição das espécies inorgânicas inicia a formação da fase líquido-cristalina (mesofase). Posteriormente ocorre uma mudança contínua na densidade de cargas devido à polimerização da rede inorgânica, havendo uma mudança na morfologia até alcançar o equilíbrio no sistema. Uma posterior remoção do

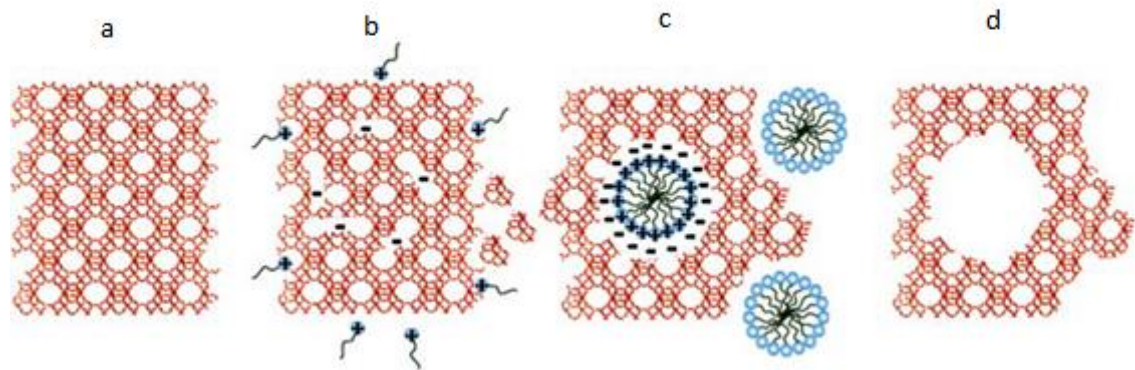
direcionador de estrutura, por exemplo, pela calcinação, elimina a fase orgânica e forma o mesoporo desejado (BUENO, 2008).



**Figura 9** - Mecanismo de formação do mesoporo – arranjo.

**Fonte:** Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013.

Um simples modelo baseado no rearranjo do cristal utilizando um surfactante catiônico como exemplo é apresentado na Figura 10. Na fase metaestável a zeólita apresenta uma considerável flexibilidade de sua estrutura, na qual esta característica é intensificada sob as condições de reação básicas, onde algumas das ligações Si-O-Si poderiam quebrar e formar defeitos estruturais. Estes locais por sua vez são carregados negativamente e atraem coulombicamente o íon carregado positivamente do cetil trimetilamônio ( $\text{CTA}^+$ ) para dentro dos cristais (Figura 10b). Quando há  $\text{CTA}^+$  suficiente no interior dos cristais, pode-se auto-montar para formar micelas, e a estrutura da zeólita flexível rearranja para acomodar as mesmas (Figura 10c). Se um número suficiente de tais micelas se formam dentro do cristal, elas podem apresentar diferentes formas e a remoção do surfactante por calcinação por exemplo permite a formação da cavidade (mesoporo). No entanto, nos materiais, os mesoporos são formados entre as paredes dos poros cristalinos no estado sólido (MARTINEZ; KUNHAO, 2015).



**Figura 10** - Mecanismo da formação de mesoporos utilizando surfactante.

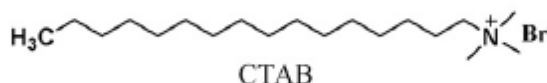
- a) Zeólita antes da formação do mesoporo
- b) Locais defeituosos carregados negativamente atraindo o  $\text{CTA}^+$  para dentro do poro da zeólita.
- c) Automontagem de micelas de  $\text{CTA}^+$ .
- d) Criação do mesoporo no cristal pela remoção do surfactante.

**Fonte:** Adaptado Martinez; Kunhao, 2015.

Os surfactantes usados com frequência podem ser classificados em iônicos; não iônicos e zwitterianos baseado no grupo hidrofílico (cabeça). Surfactantes iônicos podem ser subdividido em catiônico e aniônico:

Surfactantes catiônicos – Apresentam fórmula geral  $\text{R}^+\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{N}^+\text{X}^-$ , onde R representa os grupos substituintes, normalmente grupos alquil e o  $\text{X}^-$  íon haleto. Em água dissocia-se em cátions, são solúveis neste solvente quando apresenta um grupo alquil, porém em duas ou mais cadeias dispersam e em algumas vezes formam estrutura de bicamada. Além disso, é compatível com alguns íons inorgânicos, água dura, e com surfactante não-iônico, geralmente estável em uma variação de pH. A CMC (concentração micelar crítica) é próxima do aniônico e apresenta o mesmo tamanho da cadeia de aquil. Excelente solubilidade e alto valor de CMT (temperatura micelar crítica). Porém são tóxicos, são incompatíveis com a maior parte de surfactante aniônicos e apresentam custo relativamente elevado. Pode-se citar como exemplo o brometo de cetil trimetilamônio (CTABr), o mesmo apresenta fórmula química

$C_{19}H_{42}NBr$ , peso molecular 364,46 g/mol e a estrutura como é apresentada na Figura 11 (TADROS, 2005). O uso principal dos tensoativos catiônicos é a sua tendência para adsorver superfícies carregadas negativamente, como por exemplo, agentes anticorrosivos para o aço, dispersantes para pigmentos inorgânicos, agentes anti-estáticos para plásticos, condicionadores de cabelo e principalmente vem sido utilizado cada dia mais como agente direcionador de estrutura para formação de mesoporos



**Figura 11-** Representação da estrutura química do CTABr.

**Fonte:** Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013.

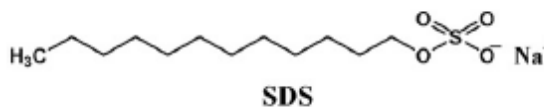
Surfactantes aniônicos em água dissociam-se em um ânion e são os mais utilizados industrialmente devido ao baixo custo. Porém ao comparar com surfactante catiônico não são tão eficientes na geração de mesoporos. A cadeia hidrofóbica é um grupo alquil linear com um comprimento de 12-16 átomos de carbono e o grupo hidrofílico é localizado no final da cadeia podendo ser carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos com é apresentada as fórmulas a seguir (TADROS, 2014):

- ✓ Carboxilates:  $C_nH_{2n+1} COO^- X^+$
- ✓ Sulfatos:  $C_nH_{2n+1} OSO_3^- X^+$
- ✓ Sulfonatos:  $C_nH_{2n+1} SO_3^- X^+$
- ✓ Fosfatos:  $C_nH_{2n+1} OPO(OH)O^- X^+$

com n sendo a 8 -16 átomos e o contra íon  $X^+$  é geralmente  $Na^+$ .

Pode-se citar como exemplo: Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Figura 12) este surfactante pertence à maior e mais importante classe de surfactantes sintéticos, que são produzidos por reação de um álcool com o ácido sulfúrico, ou seja, são ésteres de ácido sulfúrico. São comumente usados na produção de detergente, shampoo, e também como agente direcionador de estrutura. Suas propriedades dependem da natureza da cadeia alquil e o grupo sulfato, é usado extensivamente tanto para os estudos fundamentais

além como em aplicações em diferentes temperaturas na indústria. A CMC do SDS é de  $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (0,24%).



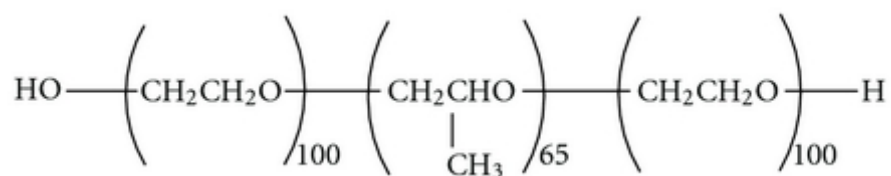
**Figura 12-** Representação da estrutura química do SDS.

**Fonte:** Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013.

Surfactantes não-iônicos não ionizam em água, porque seus componentes hidrofílicos não são dissociáveis. Eles são amplamente utilizados na indústria devido as suas características atraentes, como: baixo custo, alta disponibilidade no mercado, não são tóxicos, apresentam a capacidade de ordenar a estrutura de materiais mesoporosos, tanto a fase siliciosa e quanto a inorgânica. (ZHOU *et al.*, 2011). Atendem necessidades específicas em diversas aplicações como detergência, a estabilização da dispersão, emulsificação, lubrificação, e a formulação de produtos cosméticos e tintas, etc. Apresenta nome comercial Poloxamers, disponível a partir ICI e Pluronics, disponível a partir BASF (ALEXANDRIDIS; HATTON, 1995).

Podem-se citar como exemplo de surfactante não iônico os copolímeros em bloco: P123, F127, BRIJ52 e BRIJ58. O copolímero em bloco é um arranjo linear de blocos de composição de monômero variável. A nomenclatura para um dibloco é poli(A-bloco-B) e por um tribloco é poli(A-b-B-b-A). Um dos agentes tensoativos poliméricos tribloco mais amplamente utilizados são o "Pluronic" (BASF, Alemanha), que consiste em dois blocos de (óxido de etileno) poli(EO-b-PO) nos terminais do óxido de propileno (TADROS,2005).

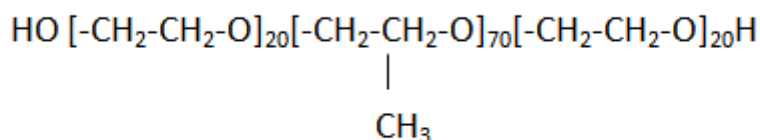
Pluronic® F-127 (PF-127) é um surfactante não iônico composto de termopolímeros poli(oxietileno-b-oxipropileno-b-oxietileno) de massa molecular 12600 g/mol (Figura 13). Apresenta grãos brancos, moles, inodoros e insípidos, sendo que designação "F" refere-se a sua forma de floco e em alta concentração formam-se micelas agregadas constituídas por um centro hidrofóbico com cadeias hidrofílicas de polioxietileno na parte externa das micelas (CHAVEZ *et al.*, 2006).



**Figura 13** - Representação da estrutura química P127.

**Fonte:** Chávez *et al.*, 2006.

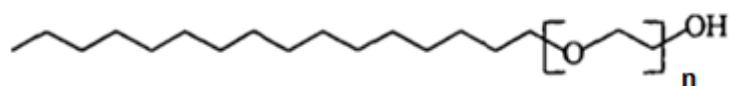
O Pluronic® P-123 é um copolímero tribloco (Figura 14) apresenta a fórmula molecular  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ . É um material branco, não tóxico, com massa molar média de 5800 g/mol, sendo que designação “P” é determinada pela sua forma de pasta (LIMA, 2010).



**Figura 14** - Representação da estrutura química do P123.

**Fonte:** Adaptado SIGMA, 2015.

O Brij 52 e 58 também pertencem a classe dos oligômeros anfifílicos, apresentam a cadeia de cetil éter (Figura 15) . Têm aparência de cera sólida e sua cor varia do branco ao amarelo pálido branco, com massa molar média de 330 e 1124 g/mol respectivamente. São agentes tensoativos não iônico normalmente usados em aplicações bioquímicas (SIGMA, 2015).



**Figura 15** - Representação da estrutura química dos surfactantes Brij52 (n=2) e Brij58 (n=20).

**Fonte:** Adaptado SIGMA, 2015

Nos copolímeros em bloco, a sua automontagem é regida pela separação de microfases ditada pela incompatibilidade mútua dos diferentes blocos, sendo um deles solúvel e outro que é insolúvel no solvente a ser utilizado, como por exemplo, a água. Este comportamento é contrariamente aos tensoativos de baixo peso molecular, que geralmente dependem da água e do efeito hidrofóbico para automontagem (SU; SANCHEZ; YANG, 2011).

Vários autores estudaram a síntese de zeólitas utilizando surfactantes para geração de mesoporosidade.

- Sakthivel e colaboradores (2009) sintetizaram a zeólita beta com vários tamanhos de partículas utilizando surfactantes CTMAX: tal como (X: Cl, Br, OH) através do método de conversão em gel seco (DGC). Foi concluído que o tamanho de partícula da zeólita beta pode ser controlado tanto pela concentração como pelo contra-ânion do surfactante. A interação do agente tensoativo com as partículas da zeólita proporciona agregação do surfactante e fornece um ambiente confinado formando zeólitas em tamanho nanométrico.
- Zhou e colaboradores (2011) estudaram a síntese direta para formação ZSM-5 mesoporosa usando copolímeros em blocos, tais como F127, P123 e Brij58. Foi verificado que a síntese apresenta formação de mesoporo e através do mesmo ocorre melhoria nas propriedades catalíticas podendo aplicar no refino de petróleo e na síntese de química fina envolvendo moléculas volumosas.
- Zhou e colaboradores (2013) sintetizaram a zeólita ZSM-5 mesoporosa usando copolímero não iônico F127 e catiônico CTABr como co-direcionadores de estrutura, utilizando método hidrotérmico. Os produtos obtidos contêm dois tipos de mesoporos, o menor de 3,3 nm em tamanho e altamente orientado e o maior de 30-50 nm de diâmetro.
- Zhao e colaboradores (2016) realizaram em seu estudo a síntese direta da zeólita Y mesoporosa pelo método hidrotérmico, usando copolímeros em bloco (Pluronic F127) como direcionadores de estrutura. Através dos



resultados obtidos pela zeólita Y mesoporosa com F127 foi apresentado dois tipos de mesoporos denominados pequenos e largos, estes últimos o volume de poro foi 0,20 cm<sup>3</sup>/g, além disso, segundo os autores o F127 além de introduzir mesoporos nas amostras da zeólita também é responsável por regular a acidez.

### 2.3.2. Método de Síntese HTS e DGC

Segundo Wei e colaboradores (2015) as peneiras moleculares são geralmente sintetizadas por síntese hidrotérmica convencional (HTS) ou por método de conversão de gel seco (DGC).

Método de conversão de gel seco (DGC) tem sido considerado como uma técnica útil de preparação para zeólitas e materiais relacionados e permite a transformação do gel seco em pó para zeólita cristalina com um elevado rendimento na presença de vapor (ZHOU *et al.*, 2012).

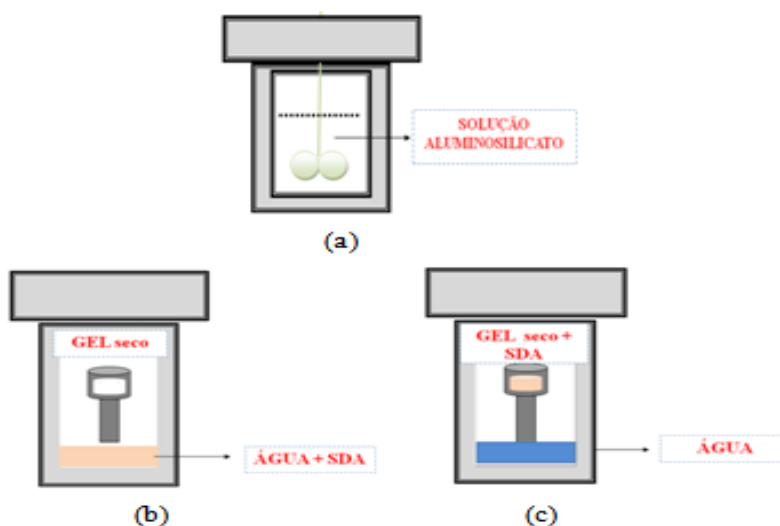
Segundo Hu e colaboradores (2008) as vantagens na aplicação do método DGC encontram-se na separação física de gel seco com água que permite o aumento do rendimento dos produtos sólidos, a redução da quantidade do *template* orgânico para diminuir o custo e a poluição, a variação da transferência de massa durante a cristalização para limitar o tamanho do cristal e para aumentar a atividade catalítica.

O método DGC ao ser comparado a rota convencional hidrotérmica apresenta como vantagens: elevado rendimento, envolve a minimização dos resíduos e redução do volume do reator. Porém, a conversão direta do gel em zeólita sob vapor de água é um processo complexo, pois o mecanismo de nucleação e o crescimento não é completamente claro e requer pesquisas (NAIK; CHIANG; THOMPSON, 2003).

O método de conversão de gel seco (DGC) é um método de síntese de zeólitas e pode ser dividido em dois tipos: método de conversão assistido por vapor (*Steam Assisted Conversion*, SAC) e método de transporte em fase vapor (*Vapor Phase Transport*, VPT). No método VPT é realizado usando hidrogel em pó (não contém direcionador orgânico estrutural) que é fisicamente separado na fase líquida, sendo durante a fase de síntese vaporizada no interior da autoclave hermeticamente fechada. Desta forma haverá o contato somente do vapor da SDA (agente direcionador de

estrutura) com o sólido. No método SAC, por outro lado, a SDA encontra-se misturado com o sólido e na fase líquida há somente a presença da água (KANG; AHN; RHEE, 2004).

As Figuras 16 (a-c) apresentam esquematicamente os métodos para síntese de zeólitas. A Figura 16 (a) apresenta o método de conversão hidrotérmica convencional (HTS) onde o hidrogel contendo todas as fontes de alumínio, sílica, sódio convertido para fase a cristalina microporosa. Os agentes orgânicos direcionadores de estrutura (SDAs) são sempre inclusos no hidrogel e a cristalização é realizada em um sistema confinado, em uma autoclave, mantendo pressão e a uma temperatura acima de 373K. As Figuras 16 (b-c) são diagramas esquemáticos de reações usando método DGC. O método VPT é apresentado na Figura 16 (b) onde a utilização SDAs voláteis como etilenodiamina (EDA), uma mistura de água e SDAs é colocada na parte inferior da autoclave e, em seguida, um gel seco, que não contém SDA, é colocado na parte superior. Depois do aquecimento, água e SDAs vaporizam e ocorre então à cristalização. Na Figura 16 (c) é apresentado o método de síntese SAC no qual uma SDA não volátil pode ser envolvido no gel seco e no fundo da autoclave somente água é utilizada (MATSUKATA *et al.*, 1999).



**Figura 16** - Métodos para síntese de zeólitas.

- (a) método síntese hidrotérmica (HTS); (b) método transporte em fase vapor (VPT);  
(c) Método de conversão assistida por vapor (SAC)

**Fonte:** Adaptado MATSUKATA *et al.*, 1999.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi feito um estudo da síntese de mordenita utilizando métodos de conversão em gel seco (DGC), partindo-se de procedimentos relatados na literatura (Matsukata *et al.*, 1999; Hu *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2006). A partir deste estudo, foram selecionados alguns procedimentos que foram adaptados para que um estudo sobre a formação de mesoporosidade por “soft template” fosse realizado.

Para o preparo das amostras de mordenita foram utilizados: sílica amorfa pirolizada (Aerosil, 200, Degussa), água deionizada, aluminato de sódio (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), tripropilamina (Sigma-Aldrich), dipropilamina (Sigma-Aldrich) e propilamina (Sigma-Aldrich).

Os surfactantes que foram testados como direcionadores de mesoporosidade são descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Surfactantes utilizados como direcionadores de mesoporosidade.

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/gmol)	Fabricante	Descrição
<b>CTABr</b>	$C_{19}H_{42}BrN$	364,65	Vetec	Brometo de cetil trimetilamônio
<b>SDS</b>	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	288,38	Vetec	Dodecil Sulfato de Sódio
<b>Brij 52</b>	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OH$	330	Sigma-Aldrich	Polietilenoglicol-hexadecil éter, Polietileno (2) cetil éter
<b>Brij 58</b>	$HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$	1124	Sigma-Aldrich	Polietilenoglicol-hexadecil éter, Polietileno (20) cetil éter
<b>F127</b>	$EO_{100}PO_{65}EO_{100}$	12600	Sigma-Aldrich	Copolímero em bloco poli-(óxido de etileno) <sub>100</sub> poli-(óxido de propileno) <sub>65</sub> poli-(óxido de etileno) <sub>100</sub>
<b>P123</b>	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	5800	Sigma-Aldrich	Copolímero em bloco poli-(óxido de etileno) <sub>20</sub> poli-(óxido de propileno) <sub>70</sub> poli-(óxido de etileno) <sub>20</sub>

### 3.1. Síntese das amostras

#### 3.1.1. Síntese de mordenita por conversão em gel seco

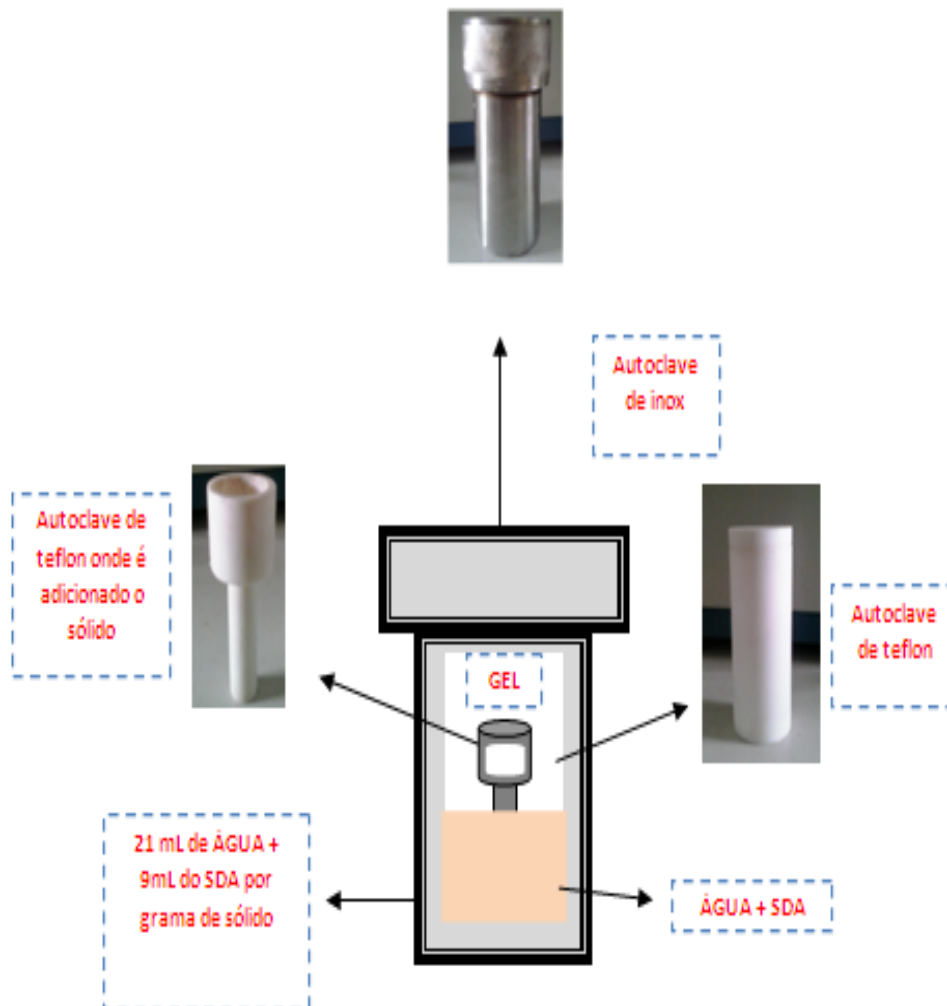
**Procedimento 1:** Este procedimento foi baseado na metodologia desenvolvida por Matsukata *et al.*(1999). Na Tabela 3 são apresentadas as composições dos géis de síntese utilizados neste procedimento. Os experimentos VPT1, VPT2, VPT3 e SAC1 divergiram somente na utilização de propilamina (VPT1), tripropilamina (VPT2), dipropilamina (VPT3) ou apenas água deionizada (SAC1) na fase líquida. No preparo destes géis hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada. Sobre esta solução foram adicionados aluminato de sódio, e posteriormente a sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação, a mistura resultante foi seca em estufa a 100°C por 24 horas. O sólido seco foi moído e dividido em partes iguais e colocado em autoclaves especiais (Figura 17 e 18), onde este não entrava em contato com o líquido. Estes autoclaves foram colocados em estufa a 175°C por determinado tempo. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 3** - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita.

Experimento	Composição Molar	Fonte de Silício	Fonte de Alumínio	Íon Hidróxido	Solvente
		Aerosil 200	Aluminato de Sódio	Hidróxido de Sódio	Água Deionizada
VPT1	20 SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,0Na <sub>2</sub> O	14,95g	2,54g	2,51g	80,00g
VPT2					
VPT3					
SAC1	10SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1,5Na <sub>2</sub> O	14,93g	5,07g	0	80,00g
SAC2					
SAC3	10SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2,0Na <sub>2</sub> O	14,20g	4,82g	0,98g	80,00g
SAC4					
SAC5	10SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,0Na <sub>2</sub> O	11,94g	4,05g	4,01g	80,00g

## MÉTODO VPT

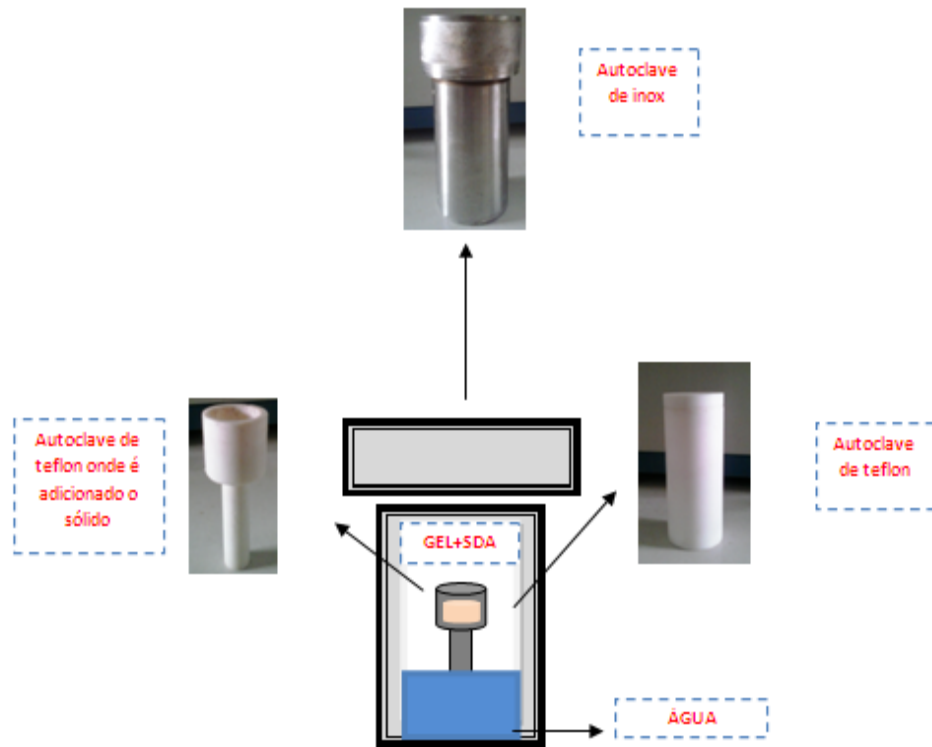
Adicionou-se 21mL de água deionizada + 9mL de (propilamina ou dipropilamina ou tripropilamina) por grama de sólido na autoclave de teflon como é apresentado na Figura 17.



**Figura 17** - Esquema do Método VPT.

## MÉTODO SAC

Foram adicionados 30 mL de água por grama de sólido na autoclave de teflon como é apresentado na Figura 18. As suspensões resultantes foram centrifugadas, lavadas com água deionizada e os sólidos obtidos secos em estufa a 100°C por 24 horas.



**Figura 18** - Esquema do Método SAC

As amostras resultantes foram nomeadas de acordo com o tempo de síntese.

**VPT1-24h: 175°C/ 24 horas**  
**VPT1-48h: 175°C/ 48 horas**  
**VPT1-3d: 175°C/ 3 dias**  
**VPT1-5d: 175°C/ 5 dias**  
**VPT1-10d: 175°C/ 10 dias**

**VPT2-24h: 175°C/ 24 horas**  
**VPT2-48h: 175°C/ 48 horas**  
**VPT2-3d: 175°C/ 3 dias**  
**VPT2-5d: 175°C/ 5 dias**  
**VPT2-10d: 175°C/ 10 dias**

**VPT3-24h: 175°C/ 24 horas**  
**VPT3-48h: 175°C/ 48 horas**  
**VPT3-3d: 175°C/ 3 dias**  
**VPT3-5d: 175°C/ 5 dias**  
**VPT3-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC1-24h: 175°C/ 24 horas**  
**SAC1-48h: 175°C/ 48 horas**  
**SAC1-3d: 175°C/ 3 dias**  
**SAC1-4d: 175°C/ 4 dias**  
**SAC1-5d: 175°C/ 5 dias**  
**SAC1-10d: 175°C/ 10 dias**

Nos experimentos SAC2 a SAC5 foi preparado um gel com a seguinte composição molar:  $10 \text{ SiO}_2$ :  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ :  $x \text{ Na}_2\text{O}$ , sendo x variado entre 1,5 a 4,0. Foram preparados géis como nos experimentos anteriores, que foram secos a 100°C por 24 horas. O sólido seco foi moído e dividido em partes iguais e colocado em autoclaves especiais (Figura 18), onde este não entrava em contato com o líquido, constituído somente de água deionizada. Estes autoclaves foram colocadas em estufa a 175°C por determinado tempo. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

As amostras resultantes foram nomeadas de acordo com o tempo de síntese.

**SAC2-48h: 175°C/ 48 horas**  
**SAC2-3d: 175°C/ 3 dias**  
**SAC2-5d: 175°C/ 5 dias**  
**SAC2-10d: 175°C/ 10 dias**  
**SAC2-20d: 175°C/ 20 dias**

**SAC3-48h: 175°C/ 48 horas**  
**SAC3-5d: 175°C/ 5 dias**  
**SAC3-10d: 175°C/ 10 dias**  
**SAC3-15d: 175°C/ 15 dias**  
**SAC3-20d: 175°C/ 20 dias**

**SAC4-24h: 175°C/ 24 horas**  
**SAC4-48h: 175°C/ 48 horas**  
**SAC4-3d: 175°C/ 3 dias**  
**SAC4-5d: 175°C/ 5 dias**  
**SAC4-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC5-24h: 175°C/ 24 horas**  
**SAC5-48h: 175°C/ 48 horas**  
**SAC5-3d: 175°C/ 3 dias**  
**SAC5-5d: 175°C/ 5 dias**  
**SAC5-10d: 175°C/ 10 dias**

Os géis SAC6 e SAC7 foram preparados como descrito na Tabela 4. Estes géis foram secos e submetido as condições de síntese pelo método de conversão assistida por vapor (SAC). Para o preparo dos géis apresentados na Tabela 4 foi feita uma solução de hidróxido de sódio em água deionizada. Sobre esta solução foram adicionados aluminato de sódio, e posteriormente a sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após agitar por 30 minutos, a mistura resultante foi seca em estufa a 100°C por 48 horas. O sólido seco foi moído e dividido em partes iguais e colocado em autoclaves especiais sem entrar em contato com o líquido, na presença de 5g de água deionizada por grama de sólido. As autoclaves foram aquecidas a 175°C por determinado tempo.

**Tabela 4** - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita.

Experimento	Composição Molar	Fonte de Silício	Fonte de Alumínio	Íon Hidróxido	Solvente
		Aerosil 200	Aluminato de Sódio	Hidróxido de Sódio	Água Deionizada
<b>SAC6</b>	20SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,0Na <sub>2</sub> O	53,64g	9,10g	16,14g	321,12g
<b>SAC7</b>	30SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,0Na <sub>2</sub> O	43,95g	8,81g	4,97g	342,27g

Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite. As amostras resultantes foram nomeadas de acordo com o tempo de síntese.

**SAC6-24h: 175°C/ 24 horas**

**SAC6-48h: 175°C/ 48 horas**

**SAC6-3d: 175°C/ 3 dias**

**SAC6-5d: 175°C/ 5 dias**

**SAC6-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC6-15d: 175°C/ 15 dias**

**SAC7-24h: 175°C/ 24 horas**

**SAC7-48h: 175°C/ 48 horas**

**SAC7-3d: 175°C/ 3 dias**

**SAC7-5d: 175°C/ 5 dias**

**SAC7-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC7-15d: 175°C/ 15 dias**



**Procedimento 3:** Este procedimento foi baseado na metodologia desenvolvida por Wang *et al.*(2006). Neste experimento foram preparados géis como descrito na Tabela 5. Para o preparo dos géis apresentados na Tabela 5 foi moído e misturado aluminato de sódio com ácido silícico e hidróxido de sódio. A mistura resultante foi dividida em 6 partes, adicionado 2g de água por grama de sólido e colocado em autoclaves especiais, onde este não entrava em contato com o líquido. As autoclaves foram aquecidas a 175°C por determinado tempo. Estes géis foram secos e submetidos às condições de síntese pelo método de conversão assistida por vapor (SAC).

**Tabela 5** - Composição do gel de síntese da zeólita mordenita.

Experimento	Composição Molar	Fonte de Silício	Fonte de Alumínio	Íon Hidróxido	Solvente
		Aerosil 200	Ácido Silícico	Hidróxido de Sódio	Água Deionizada
<b>SAC8</b>	20SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5,0Na <sub>2</sub> O	25,64g	4,35g	6,01g	0
<b>SAC9</b>	20SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5,0Na <sub>2</sub> O	19,07g	10,38g	6,35g	0
<b>SAC10</b>	30SiO <sub>2</sub> :1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5,0Na <sub>2</sub> O	28,36g	3,21g	4,43g	0

Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite. As amostras resultantes foram nomeadas de acordo com o tempo de síntese.

**SAC8-24h: 175°C/ 24 horas**

**SAC8-48h: 175°C/ 48 horas**

**SAC8-3d: 175°C/ 3 dias**

**SAC8-5d: 175°C/ 5 dias**

**SAC8-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC8-15d: 175°C/ 15 dias**

**SAC9-24h: 175°C/ 24 horas**

**SAC9-48h: 175°C/ 48 horas**

**SAC9-3d: 175°C/ 3 dias**

**SAC9-5d: 175°C/ 5 dias**

**SAC9-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC9-15d: 175°C/ 15 dias**

**SAC10-24h: 175°C/ 24 horas**

**SAC10-48h: 175°C/ 48 horas**

**SAC10-3d: 175°C/ 3 dias**

**SAC10-5d: 175°C/ 5 dias**

**SAC10-10d: 175°C/ 10 dias**

**SAC10-15d: 175°C/ 15 dias**

### 3.1.2. Síntese de mordenita mesoporosa utilizando *soft template*

#### 3.1.2.1. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante não iônico

**Procedimento MORF1 e MORP1:** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC1. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $20\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{Na}_2\text{O}$ . Para tal, foram misturados 2,51g de hidróxido de sódio (Vetec) e 2,54g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) em 80 g de água deionizada. Sobre esta solução foram adicionadas diferentes quantidades dos direcionadores de estrutura (F127 e P123) como é apresentada na Tabela 6. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 14,95g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 6** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123.

Relação			Relação		
Amostras	Molar (Si/X)	F127 <sup>(a)</sup>	Amostras	Molar (Si/X)	P123 <sup>(b)</sup>
<b>MORF1-0</b>	0	Sem adição	<b>MORP1-0</b>	0	Sem adição
<b>MORF1-220</b>	220	14,44 gramas	<b>MORP1-100</b>	100	14,44 gramas
<b>MORF1-440</b>	440	7,22 gramas	<b>MORP1-200</b>	200	7,22 gramas
<b>MORF1-870</b>	880	3,61 gramas	<b>MORP1-400</b>	400	3,61 gramas

X=surfactante

(a) Quantidade de F127 por 14,95g de  $\text{SiO}_2$ .

(b) Quantidade de P123 por 14,95g de  $\text{SiO}_2$ .

**Procedimento MORF2 e MORP2:** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC7. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $30\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{Na}_2\text{O}$ . Para tal, foram misturados 0,86g de hidróxido de sódio (Vetec) e 1,81g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) em 59,33 g de água deionizada. Sobre esta solução foram adicionadas diferentes quantidades dos direcionadores de estrutura (F127 e P123) como é apresentada na Tabela 7. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 7,61g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 48 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 7** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123.

Amostras	Relação		Amostras	Relação	
	Molar (Si/X)	F127 <sup>(a)</sup>		Molar (Si/X)	P123 <sup>(b)</sup>
<b>MORF2-0</b>	0	Sem adição	<b>MORP2-0</b>	0	Sem adição
<b>MORF2-110</b>	110	14,44 gramas	<b>MORP2-50</b>	50	14,44 gramas
<b>MORF2-220</b>	220	7,22 gramas	<b>MORP2-100</b>	100	7,22 gramas
<b>MORF2-440</b>	440	3,61 gramas	<b>MORP2-200</b>	200	3,61 gramas

X=surfactante

(a) Quantidade de F127 por 7,61g de  $\text{SiO}_2$ .

(b) Quantidade de P123 por 7,61g de  $\text{SiO}_2$ .

**Procedimento MORP3:** Este procedimento foi baseado no experimento SAC1. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $20\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{Na}_2\text{O}$ , porém alterando a ordem de adição dos reagentes e corrigido para 10 gramas. Para tal, foi adicionada uma determinada quantidade do direcionador de estrutura (P123) como é apresentado na Tabela 8, em uma mistura de 1,27g de hidróxido de sódio (Vetec) em 39,96g de água deionizada. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 1,25g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 7,48g de sílica amorfa pirolizada (aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 8** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando P123.

Amostras	Relação	
	Molar (Si/X)	P123 <sup>(a)</sup>
<b>MORP3-0</b>	0	Sem adição
<b>MORP3-200</b>	200	7,2 gramas
<b>MORP3-400</b>	400	3,6 gramas
<b>MORP3-800</b>	800	1,8 gramas
<b>MORP3-1600</b>	1600	0,9 gramas

X=surfactante

(a) Quantidade de P123 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

**Procedimento MORF3 e MORP4:** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC1. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $20\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{Na}_2\text{O}$ , porém alterando a ordem de adição dos reagentes e corrigido para 10 gramas. Para tal, foi adicionada uma determinada quantidade dos direcionadores de estrutura (F127 e P123) (Tabela 9) em uma mistura contendo 1,27g de hidróxido de sódio (Vetec) e 39,96g de água deionizada. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 1,25g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 7,48g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 9** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123.

Amostras	Relação		Amostras	Relação	
	Molar (Si/X)	F127 <sup>(a)</sup>		Molar (Si/X)	P123 <sup>(b)</sup>
<b>MORF3-0</b>	0	Sem adição	<b>MORP4-0</b>	0	Sem adição
<b>MORF3-430</b>	430	7,2 gramas	<b>MORP4-200</b>	200	7,2 gramas
<b>MORF3-870</b>	870	3,6 gramas	<b>MORP4-400</b>	400	3,6 gramas
<b>MORF3-1740</b>	1740	1,8 gramas	<b>MORP4-800</b>	800	1,8 gramas
<b>MORF3-3480</b>	3480	0,9 gramas	<b>MORP4-1600</b>	1600	0,9 gramas

X=surfactante

(a) Quantidade de F127 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

(b) Quantidade de P123 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

**Procedimento MORF4 e MORP5:** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC7. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $30\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{Na}_2\text{O}$ . Para tal, foram adicionadas diferentes quantidades dos direcionadores de estrutura (F127 e P123) como é apresentada na Tabela 10 em uma solução contendo 0,86g de hidróxido de sódio (Vetec) e 59,33 g de água deionizada. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 1,81g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 7,61g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 48 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 10** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando F127 e P123.

Amostras	Relação		Amostras	Relação	
	Molar (Si/X)	F127 <sup>(a)</sup>		Molar (Si/X)	P123 <sup>(b)</sup>
<b>MORF4-0</b>	0	Sem adição	<b>MORP5-0</b>	0	Sem adição
<b>MORF4-220</b>	220	7,2 gramas	<b>MORP5-100</b>	100	7,2 gramas
<b>MORF4-440</b>	440	3,6 gramas	<b>MORP5-200</b>	200	3,6 gramas
<b>MORF4-880</b>	880	1,8 gramas	<b>MORP5-400</b>	400	1,8 gramas
<b>MORF4-1770</b>	1770	0,9 gramas	<b>MORP5-800</b>	800	0,9 gramas

X=surfactante

(a) Quantidade de F127 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

(b) Quantidade de P123 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

**Procedimento MOR (Brij58, F127 e P123):** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC1. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $20\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{Na}_2\text{O}$ . Para tal, foi adicionada 5,4 gramas dos direcionadores de estrutura (Brij58, F127 e P123) (Tabela 11) em uma mistura contendo 1,27g de hidróxido de sódio (Vetec), 1,25g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 39,96g de água deionizada. Após agitar por 10 minutos, foram adicionados 7,48g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. O sólido resultante foi moído, dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 11** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando Brij58, F127 e P123.

<b>Amostras</b>	<b>Relação Molar (Si/X)</b>	<b>Direcionador de Estrutura</b>
<b>MORB1-34<sup>(a)</sup></b>	34	BRIJ58
<b>MORF5-398<sup>(b)</sup></b>	392	F127
<b>MORP6-180<sup>(c)</sup></b>	180	P123

X=surfactante

(a) 5,4g de BRIJ58 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

(b) 5,4g de F127 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

(c) 5,4g de P123 por 7,48g de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.1.2.2. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante catiônico

**Procedimento MORC1 e MORC2:** Estes procedimentos foram baseados no experimento SAC1. Nestes foram preparados sólidos com a seguinte composição molar:  $20\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{Na}_2\text{O}$ , a massa total foi corrigida para 15 g. Para tal, foi adicionada uma determinada quantidade do CTABr de acordo com a Tabela 12 em uma mistura de 1,88 g de hidróxido de sódio (Vetec) e 60 g de água deionizada agitando em MORC1 por 10 minutos e em MORC2 por 30 minutos. Adicionou-se 1,9 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 11,22g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200, degussa). Após 30 minutos de agitação, a mistura foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. O sólido resultante foi moído dividido em partes iguais e colocados em autoclaves especiais, na presença de 30 mL de água deionizada por grama de sólido. Os autoclaves foram aquecidos a  $175^\circ\text{C}$  por 4 dias. Após este tempo, o sólido foi suspenso em água deionizada, filtrado, lavado e seco em estufa por uma noite.

**Tabela 12** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando CTABr.

Amostras	Relação		Amostras	Relação	
	Molar (Si/X)	CTABr <sup>(a)</sup>		Molar (Si/X)	CTABr <sup>(b)</sup>
<b>MORC1-0</b>	0	Sem adição	<b>MORC2-7,2</b>	7,2	9,4 gramas
<b>MORC1-6,3</b>	6,3	10,8 gramas	<b>MORC2-8,1</b>	8,1	8.4 gramas
<b>MORC1-12,6</b>	12,6	5,4 gramas	<b>MORC2-9,2</b>	9,2	7,4 gramas
<b>MORC1-25,2</b>	25,2	2,7 gramas	<b>MORC2-10,6</b>	10,6	6,4 gramas
<b>MORC1-50,2</b>	50,2	1,35 gramas	<b>MORC2-12,6</b>	12,6	5,4 gramas

X=surfactante

(a) e (b) Quantidade de CTABr por 11,22g de  $\text{SiO}_2$ .

Foi realizado teste de reprodutibilidade, adicionando 7,4 gramas de CTABr e nomeada MORC-A e MORC-B.



**Procedimento MORC3:** Este procedimento é baseado na MORC1 e MORC2, porém foi adicionado em todas as amostras 7,4 gramas de CTABr e avaliado o tempo de agitação do direcionador com a solução de hidróxido de sódio com água deionizada como é apresentado na Tabela 13.

**Tabela 13** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando CTABr.

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de Agitação</b>
<b>MORC3-10m</b>	10 minutos
<b>MORC3-30m</b>	30 minutos
<b>MORC3-1h</b>	1 hora
<b>MORC3-2h</b>	2 horas

(a) 7,4g de CTABr por 11,22g de SiO<sub>2</sub>.

**Procedimento MORC4:** Este procedimento é baseado na MORF4 e MORP5, porém foi adicionado 7,4 gramas de CTABr, a amostra foi nomeada como MORC4.

3.1.2.3. Preparo de mordenita mesoporosa utilizando surfactante (aniônico, catiônico, não iônico)

**Procedimento MOR (BRIJ-52, SDS, F127+CTABr):** Este procedimento é baseado na MORC2 e MORC3, o preparo de mordenita mesoporosa foi realizado utilizando Surfactante Não-Iônico (BRIJ-52), Aniônico (SDS), Não-iônico+Catiônico (F127+CTABr) como apresentado na Tabela 14.

**Tabela 14** - Amostras obtidas por síntese seca utilizando BRIJ-52, SDS, F127+CTABr.

Amostras	Relação Molar ( Si/X)	Direcionador de Estrutura	Quantidade de Direcionador de Estrutura
MORB2-10	10	BRIJ52	7,4 gramas <sup>(a)</sup>
MORS-7,3	7,3	SDS	7,4 gramas <sup>(b)</sup>
MOR(F127+CTAB)	----	F127+CTAB	3 gramas de F127 e 3 gramas de CTAB <sup>(c)</sup>

X=surfactante

(a) Quantidade de BRIJ52 por 11,22g de SiO<sub>2</sub>.

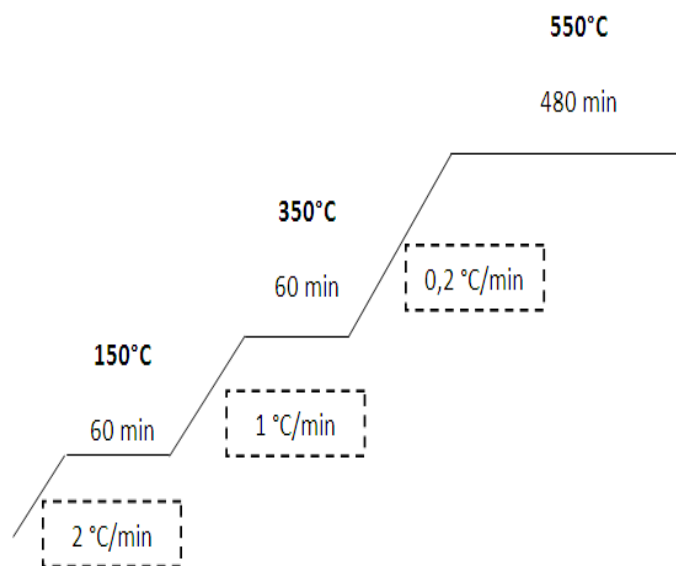
(b) Quantidade de SDS por 11,22g de SiO<sub>2</sub>.

(c) Quantidade de F127+CTABr por 11,22g de SiO<sub>2</sub>.

Todas as amostras foram submetidas a troca iônica e calcinação como é apresentado. Submeteu-se as amostras a uma troca iônica com cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), sob as seguintes condições:

- Razão molar  $\text{NH}_4^+/\text{Al}$  igual a 10;
- Suspensão de 5% em peso da amostra na solução aquosa;
- Temperatura:  $100^\circ\text{C}$  sob refluxo;
- Tempo: 2 horas.

Logo após realizou-se a centrifugação novamente das amostras e a secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. As amostras foram calcinadas a  $550^\circ\text{C}$  em condições estáticas por 12 horas com uma taxa de aquecimento de  $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figura 19).



**Figura 19** - Rampa de calcinação usada para todas as amostras.

## 3.2. Caracterização das amostras

As propriedades físico-químicas, texturais das amostras foram determinadas por várias técnicas: difração de raios X para analisar a estrutura cristalina, adsorção/dessorção física de nitrogênio para determinar a área e a porosidade, dessorção a temperatura programada de amônia, para determinação da força ácida e acidez total.

### 3.2.1. Difração de raios X

O conhecimento da estrutura e caracterização é essencial ao longo do ciclo de vida do catalisador, embora na catálise heterogênea os sítios ativos geralmente localizam-se na superfície do sólido a difração de raios X é a técnica principal para a investigação da estrutura do catalisador (PEREGO, 1998).

Atualmente, a técnica de difração de raios X é freqüentemente empregada para a determinação da estrutura cristalina e também no desenvolvimento de novos materiais. Através da determinação da estrutura cristalina é possível avaliar a fração cristalina de uma amostra parcialmente cristalizada e determinar os parâmetros da rede cristalográfica (COSTA, 2008).

Segundo Callister; Rethwisch, 2008, a técnica de difração em pó consiste uma amostra finamente pulverizada no qual a mesma é exposta a um feixe raios monocromático. Cada partícula de pó (ou grãos) é um cristal, e tendo um grande número deles com orientações aleatórias garante que algumas partículas são devidamente orientadas de modo que cada conjunto possível de planos cristalográficos será disponível para difração. Portanto, para cada conjunto de planos, pelo menos alguns cristais devem estar orientados no ângulo de Bragg ( $\theta$ ) para o feixe incidente, e assim ocorrerá difração associada a este plano no cristal, de acordo com a Equação 1.

$$\lambda = 2 d \text{ sen}(\theta)$$

**Parâmetro experimental:**

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação

### **Parâmetros da amostra:**

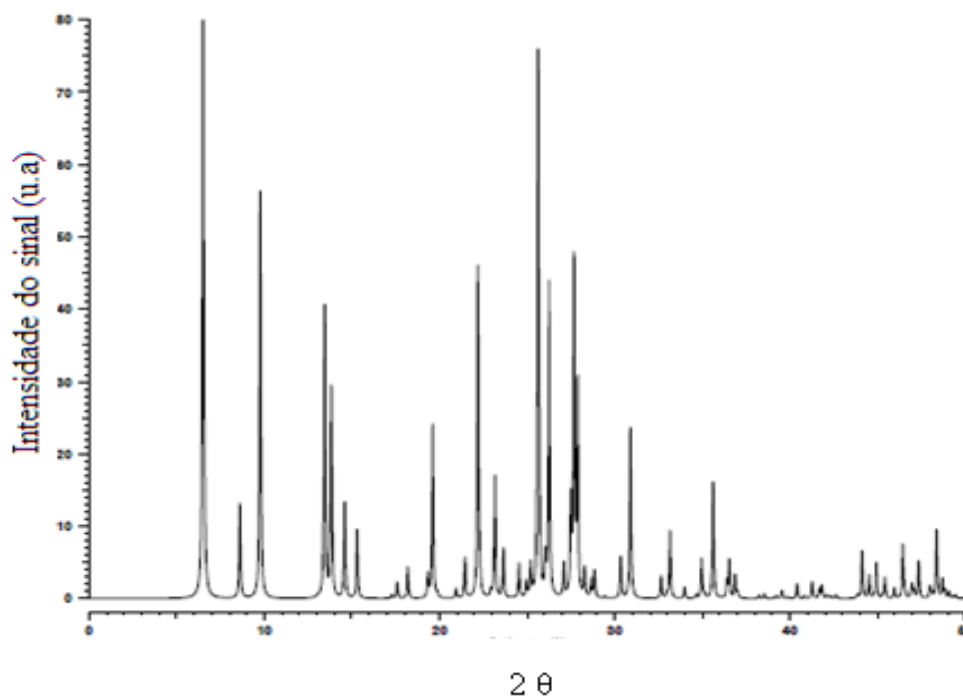
d - distância entre planos atômicos

$\theta$  - orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar os ângulos para os quais difração ocorre para amostras em pó, e permite obter informações que como: determinação dos arranjos atômicos; identificação das fases presentes na amostra, análise quantitativa de fases; determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos; orientação cristalina; identificação de distorção na rede cristalina entre outros (PEREGO, 1998).

Ao comparar os difratogramas dos padrões da literatura com os de materiais em estudo, pode-se observar que as posições dos picos são equivalentes, mas suas intensidades relativas diferem com as do material padrão. Segundo Szostak (1989) as possíveis causas para estas variações foram identificadas como resultados de tratamentos como: mudança de cátion de compensação (troca iônica); quando grandes cristais tem uma orientação preferencial no porta amostra do difratômetro de raios X; quando outros íons são incorporados substituídos dentro da estrutura cristalina (substituição isomórfica) e também na remoção do direcionador orgânico dos poros.

Foi utilizada difração de raios X para analisar a estrutura, através do método em pó. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 4 a 50° (2 $\theta$ ) com intervalos de 0,05° e tempo de aquisição de 2 segundos. As análises apresentadas neste trabalho apresentarão os picos característicos da estrutura ortorrômbica *Cmcm* da mordenita conforme mostrado na Figura 20.



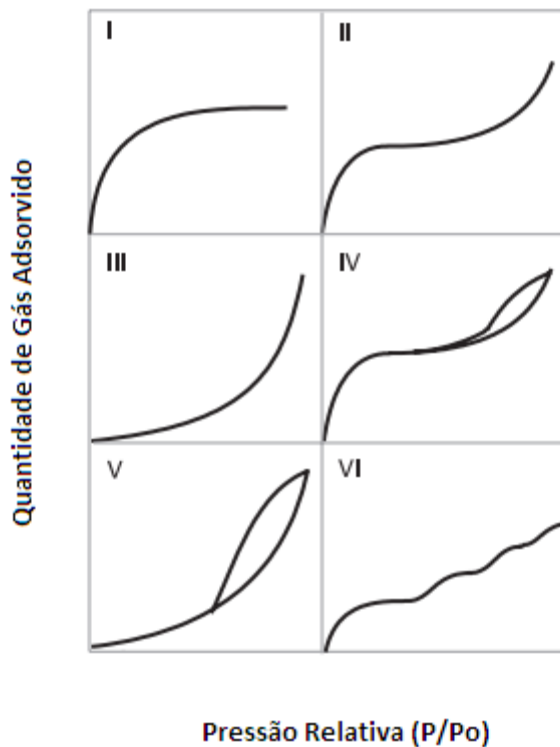
**Figura 20** - Difratoograma de raios X da zeólita Mordenita.

**Fonte:** Adaptado de TREACY; HIGGINS, 2001.

### 3.2.2. Adsorção de nitrogênio

A capacidade de adsorver determinadas moléculas é uma propriedade que tem sido utilizada na caracterização de peneiras moleculares. Adsorção é um processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de sólidos através de interações de natureza química ou física. Para investigar estas propriedades, a adsorção física de nitrogênio permite obter informações da estrutura como: a área superficial, tamanho da partícula e também distribuição de tamanho de poro com base no volume e na área.

Segundo Szostak (1989) a área superficial de um material é uma propriedade de fundamental importância para controle da velocidade de interação química entre sólidos líquidos e gases. As isotermas representam a quantidade de gás adsorvido em um sólido, a diferentes pressões, mas a uma mesma temperatura (FOGLER, 2009). Segundo Schmal (2013) as isotermas de adsorção podem ser agrupadas em seis tipos como é apresentado na Figura 21:



**Figura 21** - Isothermas de adsorção.

**Fonte:** Adaptado de Schmal, 2013.

Tipo I - Caracteriza-se pelo rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um determinado patamar. Esta isoterma é característica de sólidos microporosos ou para adsorção química. No caso de sólidos microporosos o patamar corresponde a quantidade de adsorbato necessária para o preenchimento dos microporos. No caso da quimissorção este patamar corresponde a formação de uma monocamada.

Tipo II - Caracterizada pela presença de um ponto de inflexão localizado em pressões relativas menores que 0,3. Corresponde a adsorção física em múltiplas camadas.

Tipo III - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo II, porém apresenta interação baixa entre gás e sólido.

Tipo IV - Caracterizada por um aumento da quantidade adsorvida para pressões relativas intermediárias. Este aumento da quantidade adsorvida corresponde a

condensação capilar do adsorvato nos mesoporos do sólido. Frequentemente acompanha o fenômeno de histerese.

Tipo V - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo IV, porém a interação entre sólido e gás é baixa.

Tipo VI - Adsorção camada a camada e ocorre em superfícies uniformes não porosas. Apresentando interação lateral.

Várias expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção foram desenvolvidas para adaptar às diferentes isotermas experimentais. O método mais comum para a determinação da área específica total de um sólido é o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), no qual baseia-se na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular.

O modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) é baseado em métodos de cálculo para poros cilíndricos utilizado para determinar propriedades como volume e área específica de sólidos mesoporosos, o mesmo permite a utilização tanto da curva de adsorção quanto dessorção da isoterma, porém por apresentar um estado mais estável a dessorção é preferível. A partir dos valores obtidos do volume de gás adsorvido ou desorvido e da pressão relativa, obtidos experimentalmente, e do diâmetro de poros calculado a partir da equação de Kelvin, podem-se construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. A limitação deste modelo está relacionada em não poder avaliar materiais macroporos nem microporos. Já o método t-plot é utilizado para determinar as mesmas propriedades do BJH, porém de materiais microporosos o procedimento experimental é o mesmo que o utilizado para determinar a área BET, mas requer obter medições em valores muito baixos de pressões relativas, é plotado um gráfico volume de gás adsorvido vs parâmetro t (espessura média estatística adsorvida) (VANSANT; VOORT; VRANCKEN, 1995).

A adsorção / dessorção de nitrogênio a 77k foi realizada usando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Para cada análise foram utilizados aproximadamente 0,15 g da amostra, a qual foi tratada a 300°C por 12 horas, sob vácuo. A partir das isotermas foi determinada a área específica calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume de microporos e área específica externa, pelo método t-plot e distribuição de tamanho dos mesoporos por BJH.



### 3.2.3. Dessorção à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

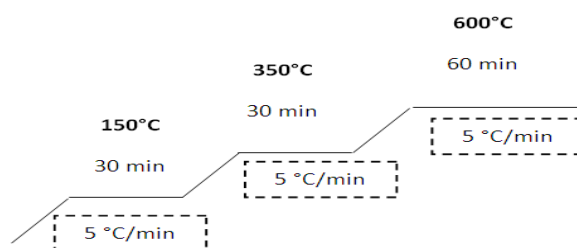
O estudo das propriedades ácidas de um sólido tem sido o objetivo de inúmeras pesquisas para investigar a força, a quantidade e estrutura dos sítios ácidos em zeólitas.

Segundo Lok; Marcus; Angell (1986) durante os últimos quinze anos, a dessorção à temperatura programada por amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) foi usado como uma ferramenta de estudo de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em um catalisador. Esta técnica consiste em submeter uma amostra a um fluxo de gás inerte, aumentando a temperatura a uma taxa linear monitorando a dessorção da espécie adsorvida em função da temperatura.

Vários estudos experimentais e teóricos têm sido dedicados à adsorção de NH<sub>3</sub>, como por exemplo, Lónyi (2001) utilizaram a técnica de Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) para estudar a acidez de amostras de zeólita H-ZSM-5 e H-mordenita. Nas curvas de TPD-NH<sub>3</sub> de H-zeólitas, picos são geralmente observadas em duas regiões de temperatura. As regiões abaixo e acima de cerca de 673 K são referidos como de baixa temperatura (LT) e de alta temperatura (HT) região, respectivamente. Os picos na região de HT pode ser atribuída a dessorção NH<sub>3</sub> a partir de sítios fortes Bronsted e Lewis, os quais são de importância catalítica.

Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) foi realizado para medição da distribuição da força e concentração de sítios ácidos no qual primeiramente 0,15 g da amostra foi pré-tratado sob fluxo de Hélio conforme na Figura 22 para remover moléculas que por ventura estejam adsorvidas na superfície do material a ser analisado. A quimissorção NH<sub>3</sub> é realizada a 100°C a partir de uma mistura de amônia em hélio (5% de amônia em base molar), que é passado sobre a amostra até a saturação. Em uma etapa posterior é passado hélio puro para a remoção da amônia fisissorvida. Este procedimento é realizado duas vezes e o cálculo da acidez total é realizado pela diferença entre as áreas obtidas nos dois picos de adsorção. Por fim, a amostra é submetida à dessorção à temperatura programada de 100 até 600°C a uma taxa de 10°C/min, sob corrente de hélio puro a 30 cm<sup>3</sup>. min<sup>-1</sup>. A quantidade de NH<sub>3</sub> desorvida em função da temperatura é medida, através de um espectrômetro de massas quadrupolo PrismaPlus modelo QMG220, e a curva é plotada, fornecendo dados que podem ser

convertidos em uma distribuição de energia de dessorção, que está relacionada com a distribuição da força ácida.



**Figura 22** - Pré-Tratamento do TPD-NH<sub>3</sub>.

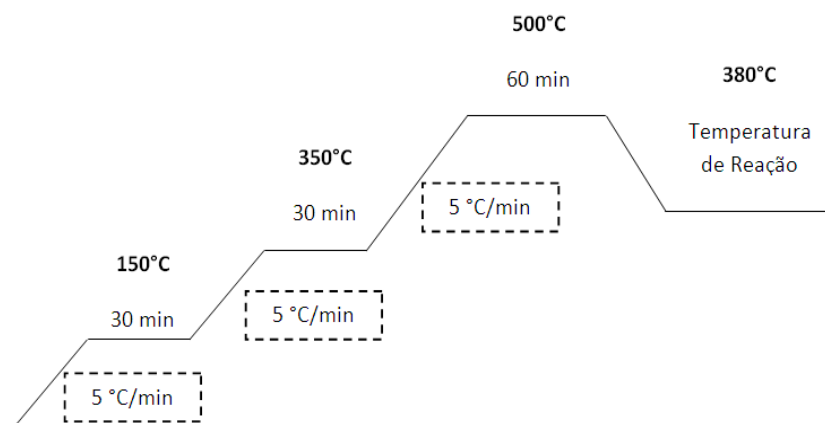
### 3.3. Avaliação Catalítica

#### 3.3.1. Reação de craqueamento de n-heptano

O teste catalítico é o responsável pela viabilidade do material em estudo numa determinada reação de interesse; somente após a realização do mesmo é correto classificar o material em estudo como catalisador. Alguns parâmetros cinéticos obtidos neste teste são: atividade, seletividade, ordem da reação, desativação, regeneração entre outros.

A análise de um teste catalítico ocorre em um reator onde é aquecido por um forno de vidro cilíndrico ligado a um programador de temperatura. A amostra é colocada nesse reator e a reação se processa sob pressão e temperatura constantes. A pressão parcial constante do reagente é obtida, normalmente, com auxílio de uma corrente de hidrogênio, utilizando um saturador mantido a certa temperatura (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

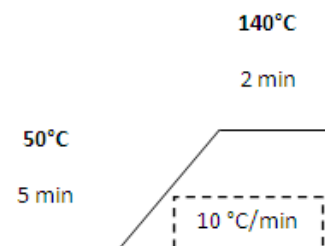
Os ensaios catalíticos foram utilizados 0,05-0,15g da amostra adicionado em um reator tubular de vidro em forma de U e submetido a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio, a uma vazão 60 e 100 mL/min mantida por um controlador de vazão mássica MKS, até a temperatura de 500°C com a finalidade de ativação e remoção de voláteis, como é apresentada na Figura 23.



**Figura 23** - Rampa utilizada na avaliação catalítica.

A alimentação do reagente foi realizada através de um saturador mantido a um banho de gelo para manter a temperatura, sendo o gás de arraste o nitrogênio. O gás saturado em 0,2% de n-heptano entra em contato com a amostra a temperatura de 380°C. A amostra resultante da reação foi analisada em linha (100°C) por um Cromatografo Varian 450-CG equipado com uma coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 5 CB de 50mx0,32mm e um detector de ionização de chama. A coluna foi aquecida segundo a programação de temperatura apresentada na Figura 24 e a temperatura do detector e do injetor foram mantidas respectivamente a 250°C e 200°C.

Para acompanhar a atividade ao longo do tempo de campanha, foram coletadas as amostras dos efluentes do reator nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos de corrida em uma válvula multiloop de 16 vias a 100°C para posterior análise.



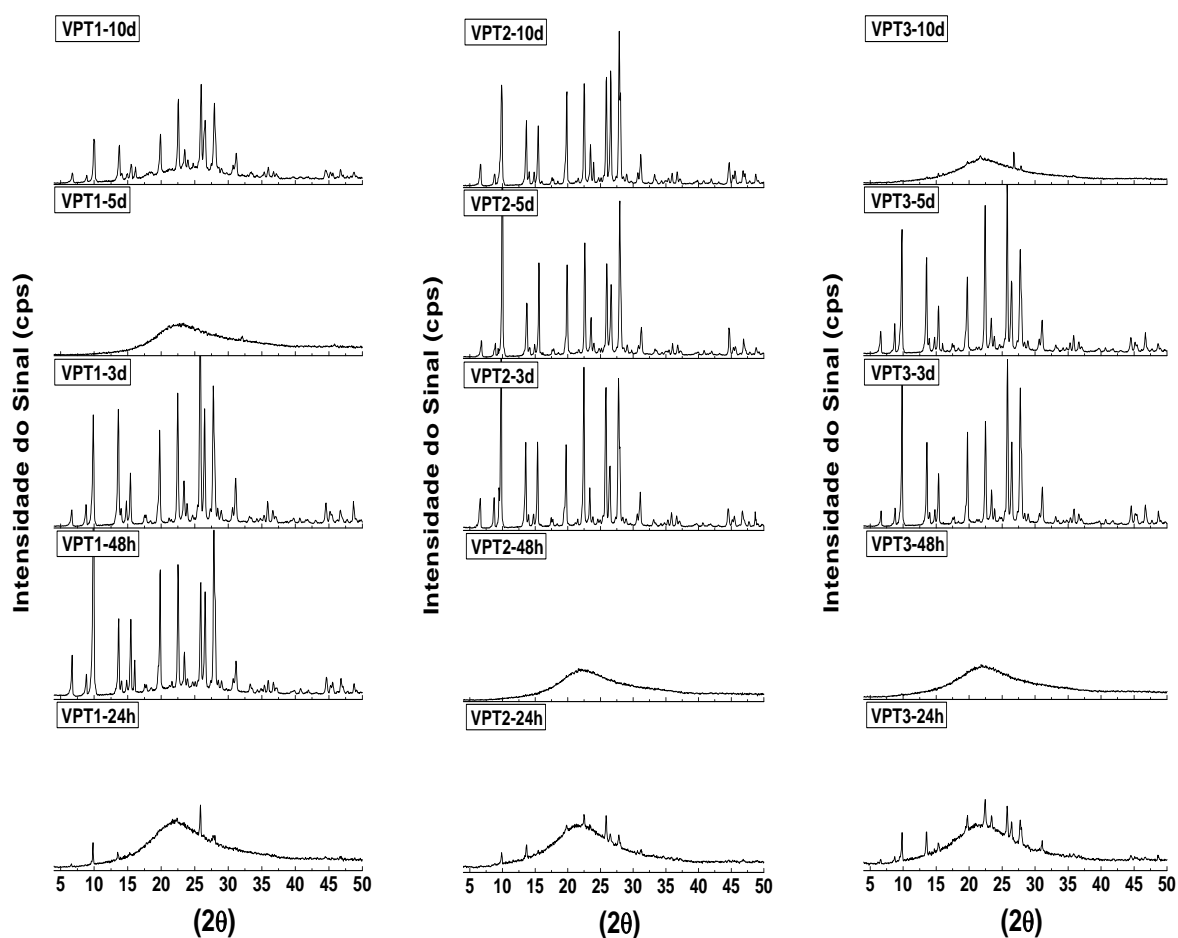
**Figura 24** - Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Amostras de mordenita**

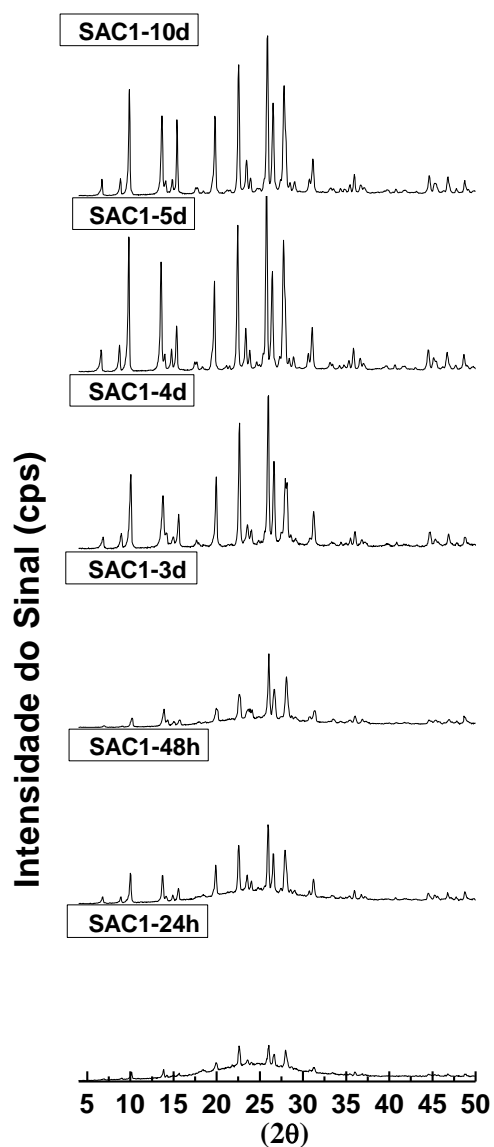
#### 4.1.1. Difratoimetria de raios X (XRD)

Nas Figuras 25-27 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de mordenita através dos procedimentos 1-3 obtidas utilizando o método VPT ou SAC, variando o tempo de síntese e a composição do gel. Os difratogramas a seguir foram comparados com o difratograma padrão da mordenita (Figuras 20). Na Figura 25 é possível observar que para as amostras obtidas com tempo de síntese de 3 e 5 dias utilizando tripropilamina e dipropilamina apresentaram a formação da estrutura da mordenita com boa cristalinidade.



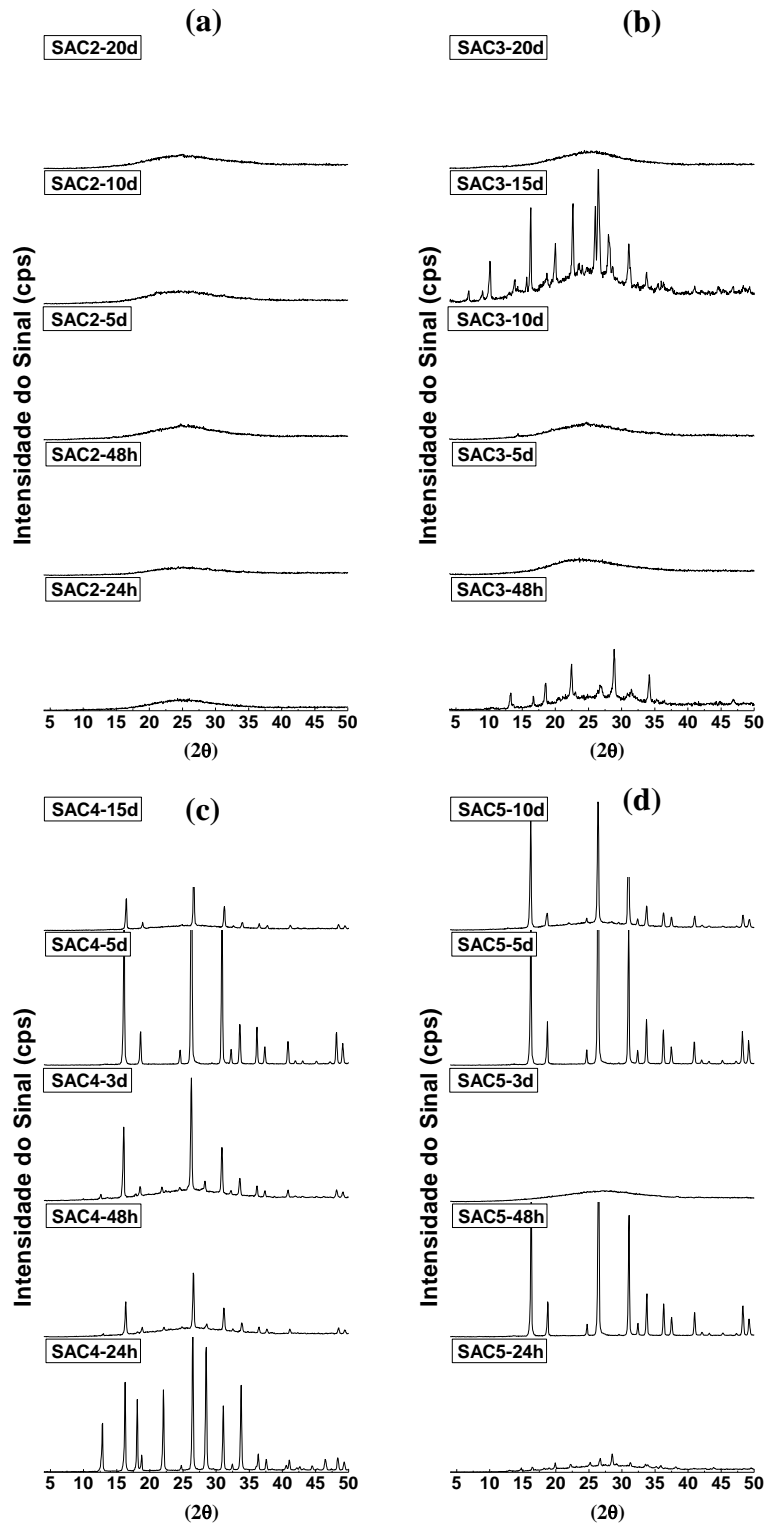
**Figura 25** - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1 pelo método VTP, obtidas com tempo de síntese 24 horas, 48 horas, 3 dias, 5 dias e 10 dias, utilizando respectivamente propilamina (VTP1), tripropilamina (VTP2) e dipropilamina (VTP3).

A Figura 26 apresenta amostras obtidas através do Procedimento 1 utilizando o método SAC (SAR=20), verificou-se através dos difratogramas de raios X a presença dos picos característicos com boa cristalinidade com o tempo de síntese a partir de 3 dias. As amostras obtidas com tempo 24 horas e 48 horas não foram favoráveis para formação da estrutura da mordenita.



**Figura 26** - Difratograma de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1, experimento SAC1 com SAR=20.

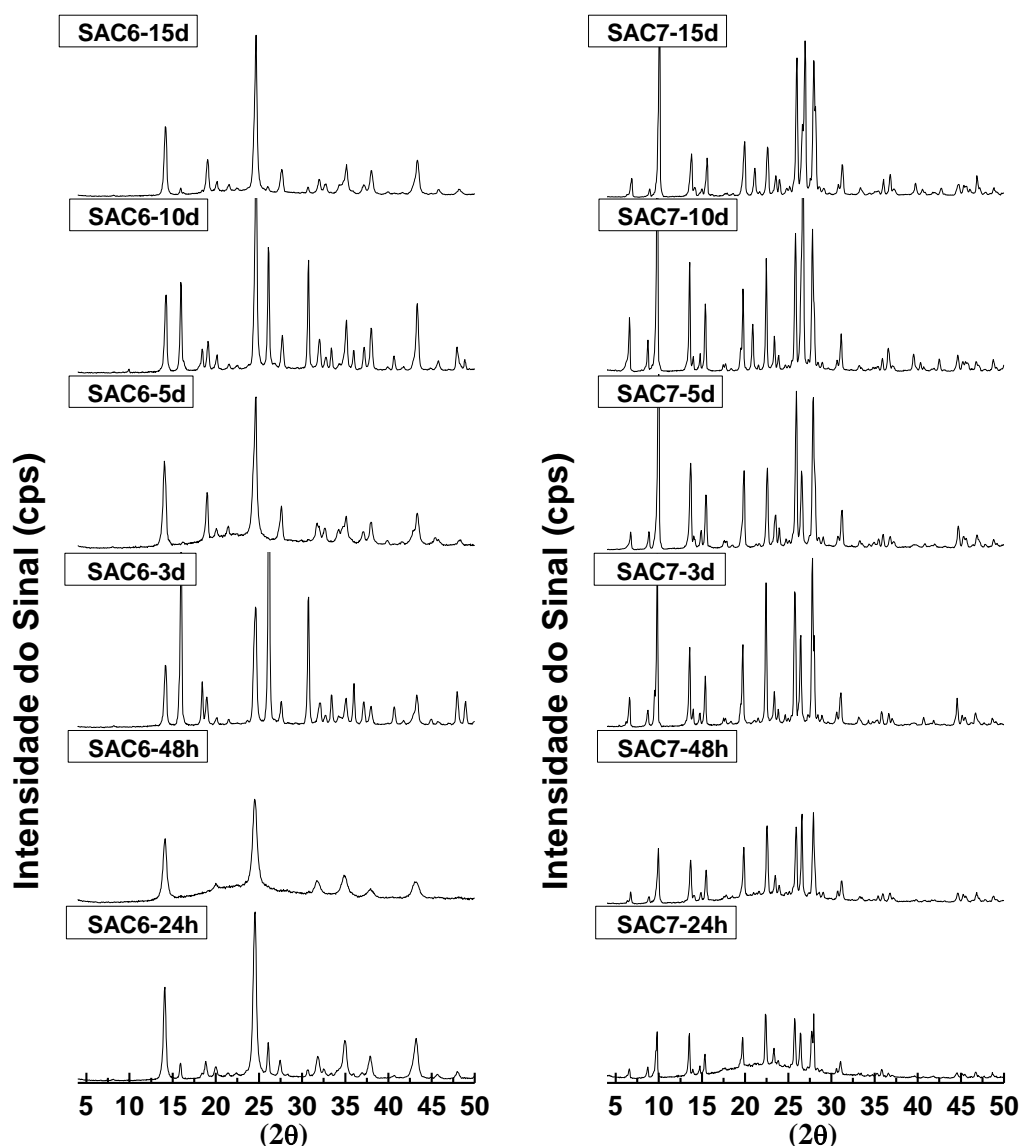
Os difratogramas de raios X apresentado na Figura 27 correspondem as amostras obtidas através do procedimento 1 utilizando o método SAC com SAR=10. Todas as amostras obtidas através do experimento SAC2 não apresentam ordenamento da rede tridimensional, indicando assim desordem na estrutura formando material amorfo. Na Figura 27b, verificou-se através do difratograma de raios X a presença dos picos característicos da zeólita mordenita nos tempos 48 horas e 15 dias, porém os picos apresentam baixa cristalinidade. Nos experimentos SAC4 e SAC5, os picos característicos apresentados nos difratogramas de raios X (Figura 27 c-d) não indicaram a formação da fase da zeólita mordenita pura, apresentando outra fase também chamada ANA. Além disso, o aumento no teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  não aumentou a cristalinidade das amostras de mordenita.



**Figura 27** - (a-d) Difratomogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 1 pelo método SAC (SAR=10), obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel.

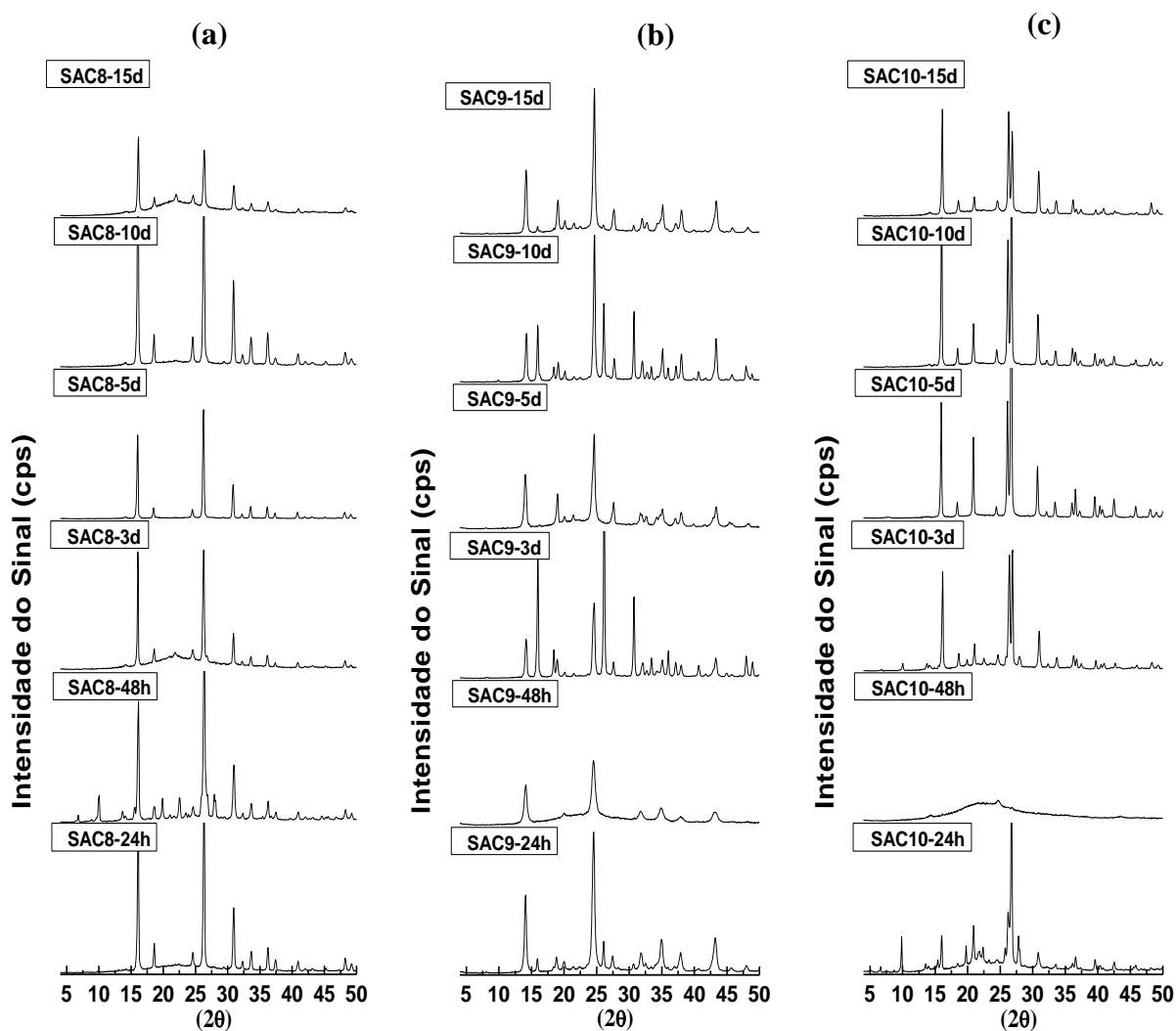


Na Figura 28 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas a partir do procedimento 2. No experimento SAC6, não foi observado todos os picos característicos da mordenita com boa intensidade, já as amostras obtidas no experimento SAC7 apresentaram ordenação na rede tridimensional em todos os tempos de síntese, variando somente a intensidade do pico, indicando que aumento na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20 (SAC6) para 30 (SAC7) respectivamente, ocasionou aumento na cristalinidade.



**Figura 28** - Difratogramas de raios X das amostras obtidas através do Procedimento 2 pelo método SAC. (a) SAR=20 e (b) SAR=30, obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas a partir do procedimento 3. Nos experimentos SAC8, SAC9 e SAC10, não apresentaram com clareza os picos esperados, indicando que as amostras eram formadas por uma mistura de fases MOR e ANA, além disso, o aumento na SAR, não ocasionou aumento significativo na cristalinidade das amostras.



**Figura 29** - Difratogramas de raios X das amostras obtidas através do procedimento 3 pelo método SAC, obtidas variando: tempo de síntese e a composição do gel (a) e (b) SAR=20, (c) SAR=30.

#### 4.1.2. Propriedades texturais

A Tabela 15 apresenta o resultado das propriedades texturais das amostras de mordenita, variando os parâmetros composição do gel, tempo de síntese empregando o método de cristalização VPT. Em função destes resultados, pode-se confirmar que em geral as amostras obtidas no tempo de 3 a 5 dias foi favorável para formação da estrutura, confirmado pela área analisada pelo método BET, no qual na literatura corresponde a 400 m<sup>2</sup>/g. Segundo Van e colaboradores (1988) o volume de microporos teórico para mordenita está na ordem de 0,21cm<sup>3</sup>/g, porém algumas amostras de mordenita apresentando boa cristalinidade, podem apresentar volume de microporos até 0,15 cm<sup>3</sup>/g ou menores, devido sua estrutura ser formada por poros monodimensionais, que são sensíveis a bloqueios de pequenas quantidades de materiais amorfos ou falhas de empilhamento da rede cristalina. Em relação ao método de transporte em fase vapor empregando os diferentes direcionadores orgânicos (dipropilamina, tripropilamina e propilamina), a adição dos mesmos na síntese não apresentou variação significativa entre eles na área e porosidade.

**Tabela 15** - Propriedades texturais das amostras de mordenita através do método VPT.

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume específico de poros (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa ( <i>t-plot</i> )	Microporos ( <i>t-plot</i> )	Mesoporos (BJH)
VPT1-48h	325	14	0,145	0,006
VPT1-3d	445	23	0,213	0,005
VPT1-10d	201	8	0,091	0,094
VPT2-3d	384	20	0,171	0,009
VPT2-5d	394	18	0,176	0,005
VPT2-10d	404	17	0,181	0,002
VPT3-3d	345	7	0,159	0,006
VPT3-5d	377	14	0,171	0,013

A tabela 16 apresenta os resultados das amostras de mordenita utilizando o método de cristalização SAC. No experimento SAC1, pode-se observar que todos os tempos de síntese apresentaram resultados de área específica calculada pelo método BET, volume de microporos calculada pelo método t, próximas os encontrados na literatura. Em relação aos demais experimentos obtidos pelo método SAC, pode-se ressaltar o experimento SAC7 com tempo de 5 dias. Desta forma conclui-se que as amostras obtidas pelo método SAC apresentaram melhores resultados frente ao método VPT, verificado tanto pelo XRD quanto pelas propriedades texturais.

**Tabela 16** - Propriedades texturais das amostras de mordenita através do método SAC.

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume específico de poros (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa ( <i>t-plot</i> )	Microporos ( <i>t-plot</i> )	Mesoporos (BJH)
<b>SAC1-24h</b>	417	20	0,186	0,011
<b>SAC1-48h</b>	421	23	0,187	0,014
<b>SAC1-3d</b>	408	17	0,183	0,007
<b>SAC1-4d</b>	435	28	0,191	0,018
<b>SAC1-5d</b>	450	20	0,201	0,008
<b>SAC1-10d</b>	407	7	0,187	0,003
<b>SAC6-3d</b>	47	4	0,025	0,003
<b>SAC6-5d</b>	8	5	0,006	0,001
<b>SAC7-3d</b>	312	4	0,144	0,002
<b>SAC7-5d</b>	415	24	0,183	0,013
<b>SAC7-10d</b>	321	20	0,141	0,012
<b>SAC7-15d</b>	299	6	0,137	0,005

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

Na Tabela 17 são apresentados os resultados de acidez por TPD-NH<sub>3</sub> das amostras de mordenita, observa-se todas as amostras que foram constatadas terem boa cristalinidade, apresentaram valores de acidez total próximos aos valores teóricos (1500 a 2000  $\mu\text{molNH}_3$ ). Diante dos resultados obtidos realizou-se os experimentos utilizando *soft template* com o tempo de síntese de 4 dias.

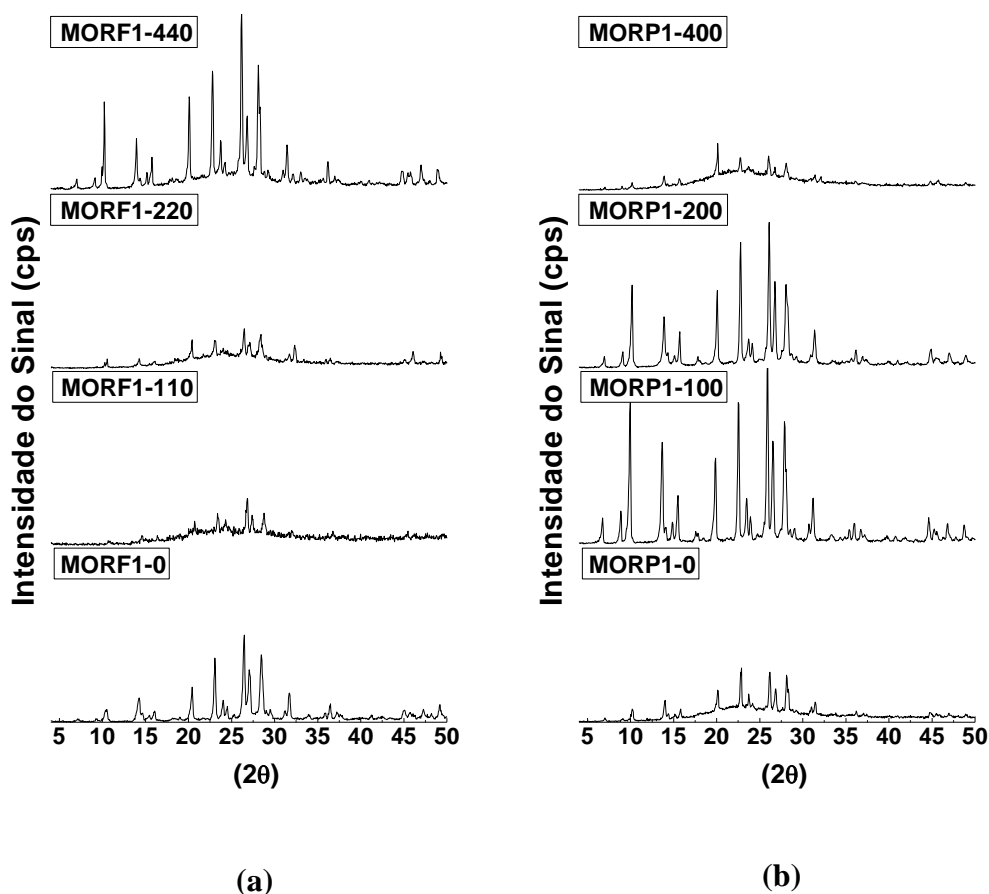
**Tabela 17** - Resultado da acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras de VPT1, VPT2, VPT3, SAC1 e SAC7.

<b>Amostras</b>	<b>Acidez Total (<math>\mu\text{molNH}_3</math>)</b>
VPT1-48h	2734
VPT1-3d	2059
VPT1-10d	591
VPT2-48h	1815
VPT2-3d	1746
VPT2-10d	1871
VPT3-3d	1320
VPT3-10d	1822
SAC1-24h	1737
SAC1-48h	1976
SAC1-3d	1678
SAC1-4d	2211
SAC1-5d	1509
SAC1-10d	2021
SAC7-5d	1619

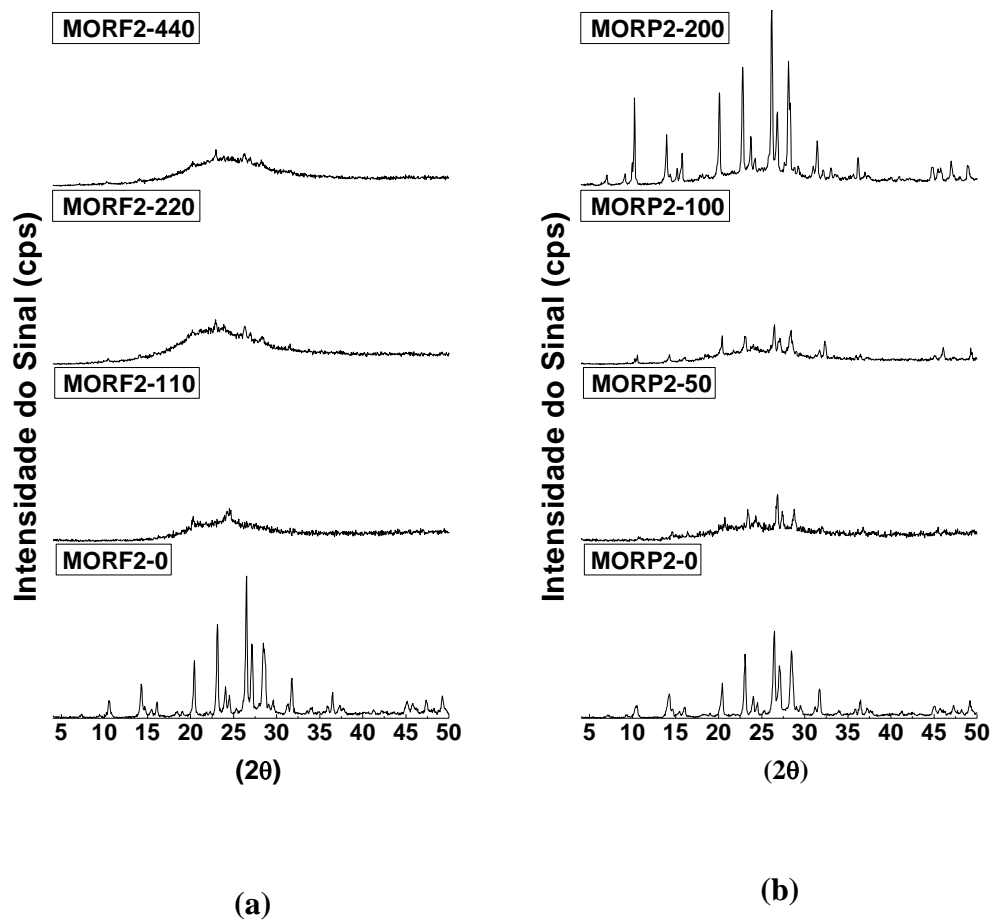
## 4.2. Amostras de mordenita mesoporosa utilizando surfactante não iônico: BRIJ58/ F127/P123

### 4.2.1. Difractometria de raios X (XRD)

Pelas Figuras 30 e 31 observa-se que as amostras obtidas utilizando as razões Si/X menores que 200 apresentaram difratogramas de raios X que indicaram redução no grau de cristalinidade. Pode-se concluir que a síntese utilizando F127/P123 afetou a sua estrutura cristalina, devido à grande quantidade de surfactante adicionada, pois a zeólita mordenita é altamente sensível ao bloqueio dos poros. Sendo assim para os próximos experimentos foram utilizadas razões Si/X maiores que 200.

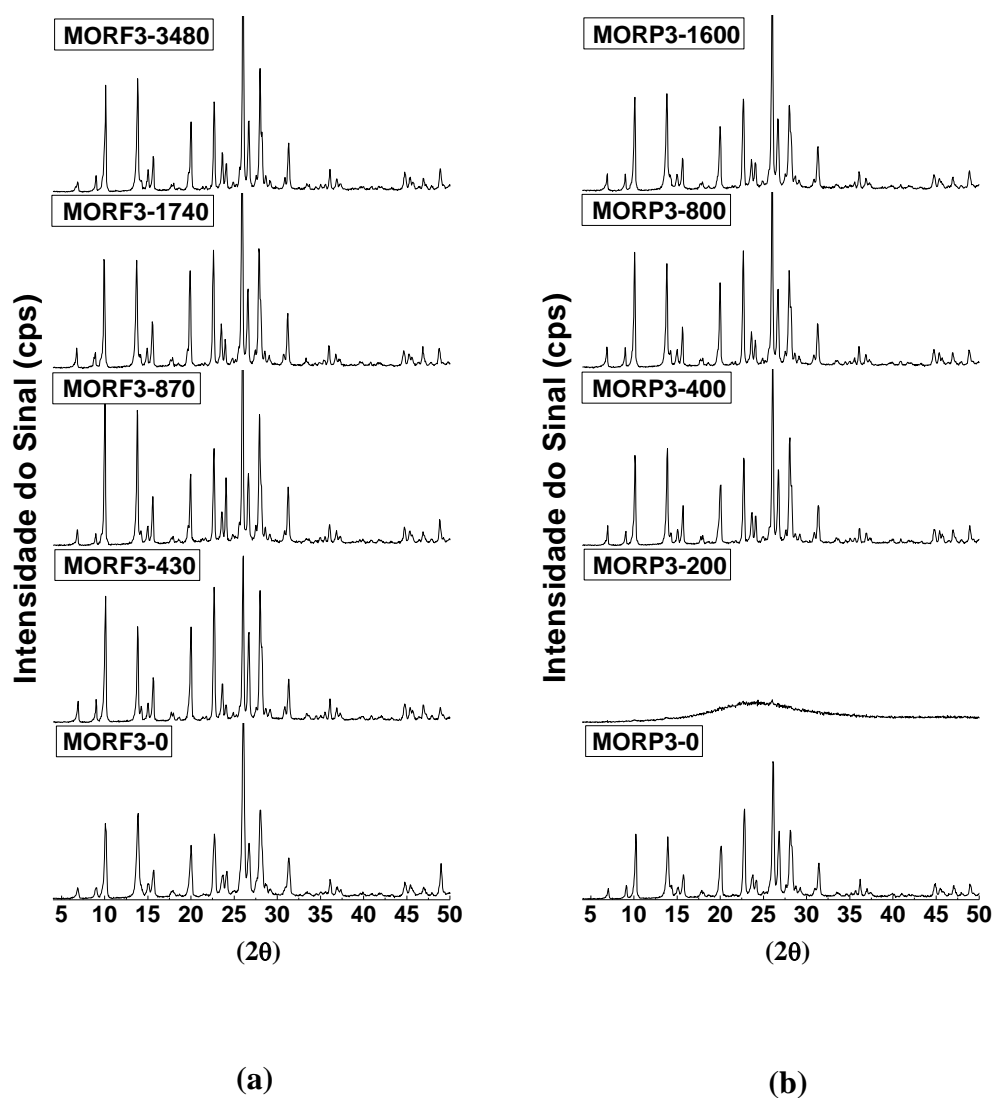


**Figura 30** - Difractogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.



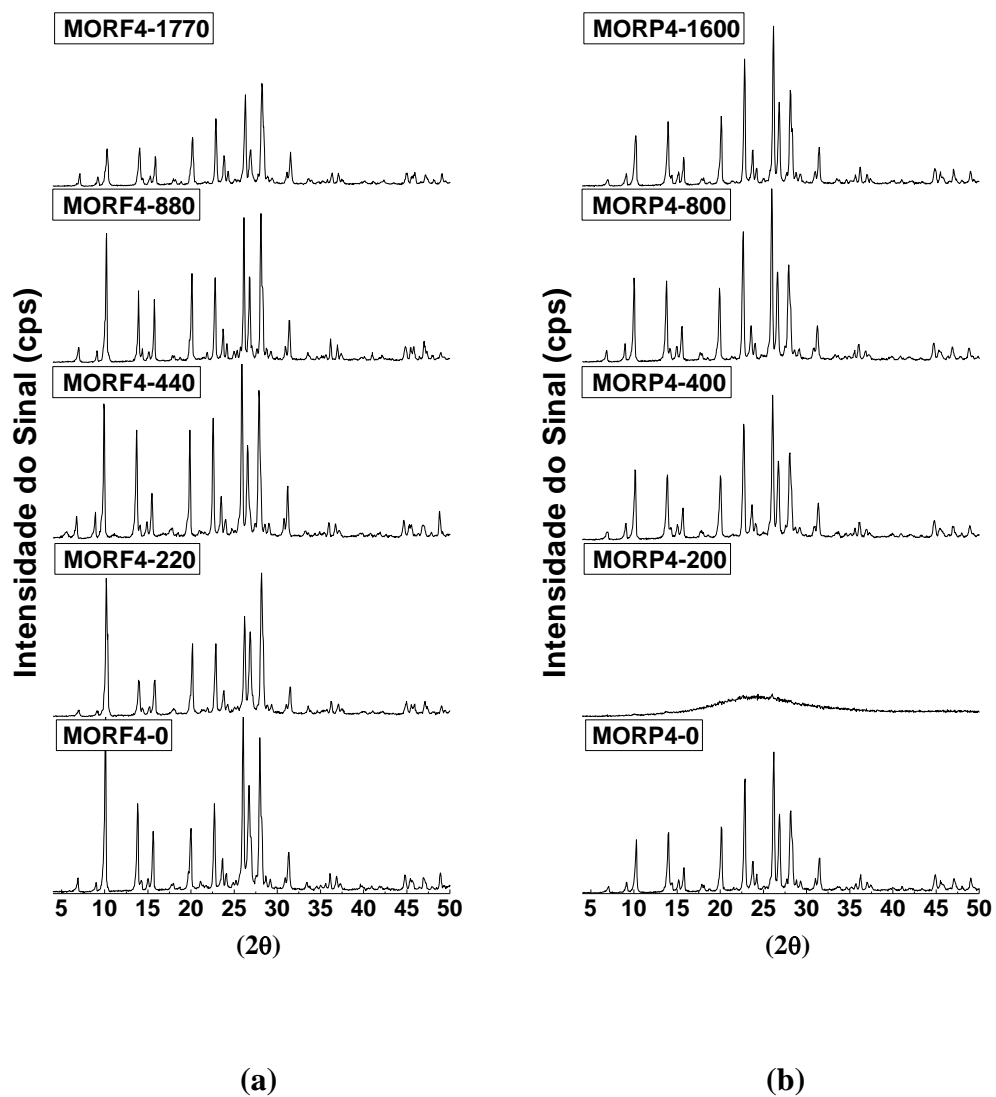
**Figura 31** - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.

Pelas Figuras 32-34 observa-se que a utilização dos surfactantes não-iônicos em razões superiores a 200, não afeta a cristalinidade da mordenita. Semelhantemente à literatura, o difratograma da mordenita empregando F127, P123 ou BRIJ58 apresenta os vários picos característicos dessa zeólita, que se assemelham muito ao perfil reportado na literatura (Figura 20).

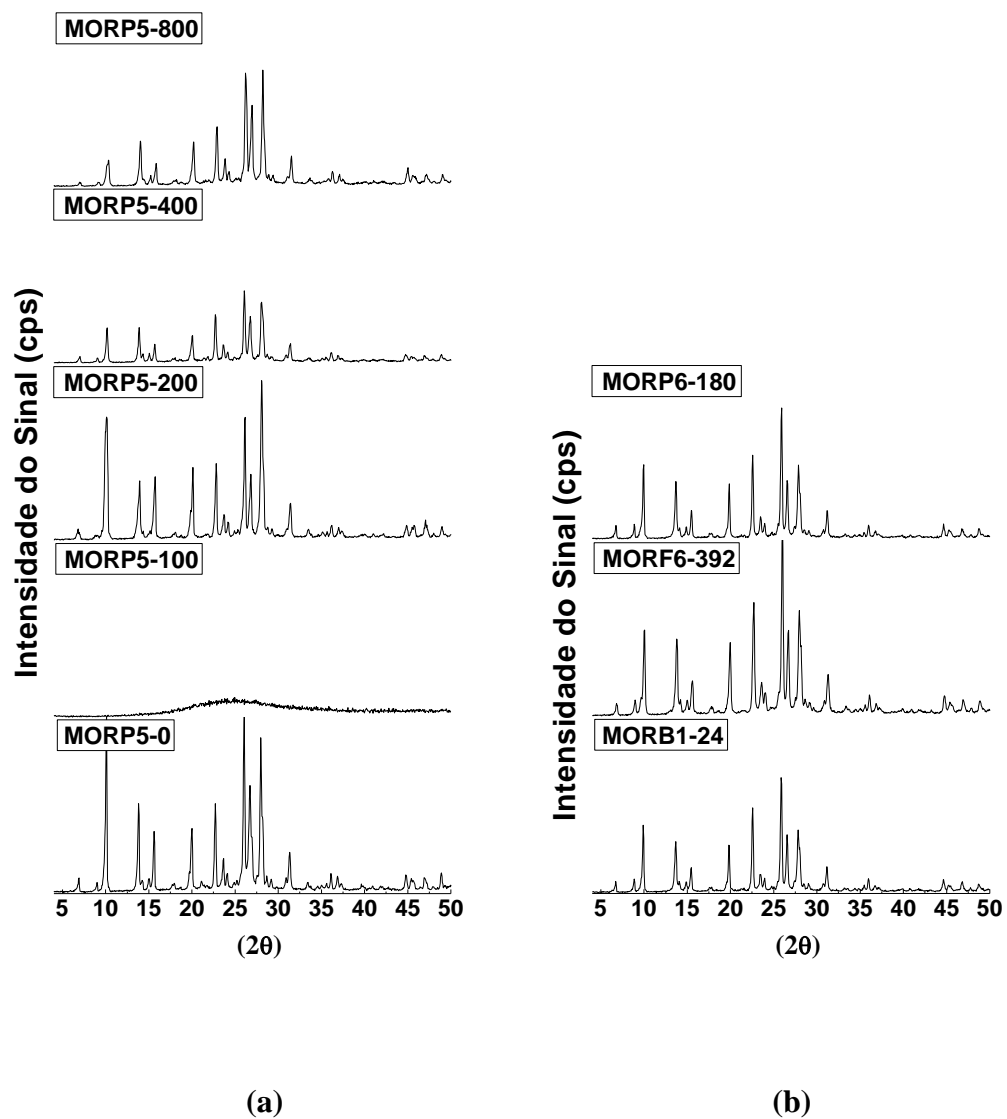


**Figura 32** - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.





**Figura 33** - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) F127 e (b) P123.



**Figura 34** - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas utilizando surfactantes não iônicos: (a) P123 e (b) BRIJ58/F127 e P123.

#### 4.2.2. Propriedades texturais

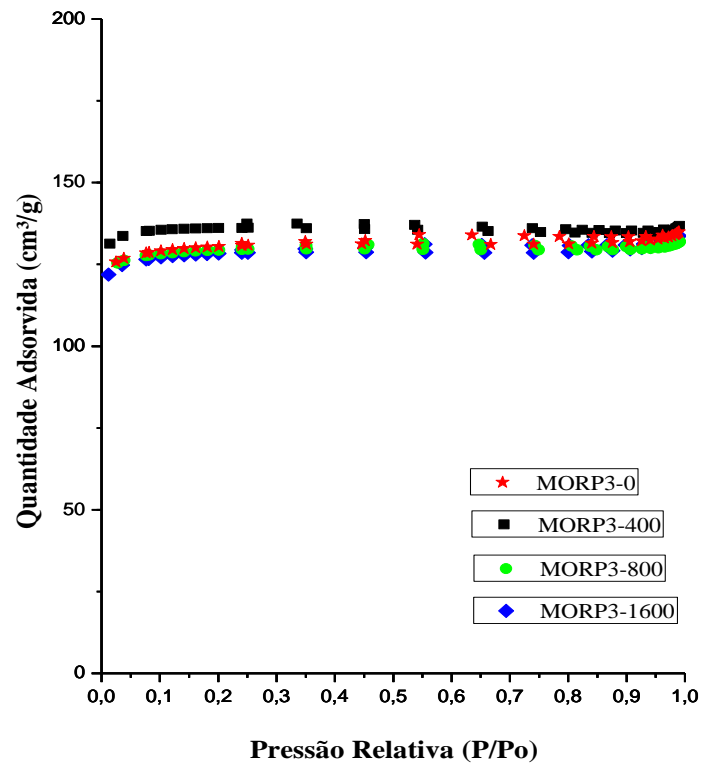
Através da Tabela 18 e 19 é possível verificar aumento na área específica calculada pelo método BET e volumes de microporos em níveis compatíveis com amostras de mordenita com boa cristalinidade, porém não observa-se a formação de mesoporos em níveis significativos, indicando que os surfactantes F127/P123 e BRIJ58, não são promissores como geradores de mesoporosidade na zeólita mordenita. Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na Figura 35.

**Tabela 18** - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando surfactante não iônico.

Amostra	Área		Volume específico	
	Específica		de poros	
	(m <sup>2</sup> /g)		(cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
		( <i>t</i> -plot)	( <i>t</i> -plot)	(BJH)
<b>MORP3-0</b>	431	28	0,189	0,016
<b>MORP3-400</b>	448	13	0,204	0,003
<b>MORP3-800</b>	427	24	0,180	0,011
<b>MORP3-1600</b>	424	18	0,187	0,016
<b>MORF3-0</b>	436	24	0,193	0,012
<b>MORF3-430</b>	429	23	0,191	0,010
<b>MORF3-870</b>	269	17	0,118	0,020
<b>MORF3-1740</b>	427	28	0,187	0,012
<b>MORF3-3480</b>	431	23	0,191	0,009
<b>MORP4-0</b>	422	26	0,185	0,014
<b>MORP4-400</b>	415	21	0,184	0,011
<b>MORP4-800</b>	406	14	0,184	0,004
<b>MORP4-1600</b>	427	22	0,189	0,010

**Tabela 19** - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando surfactante não iônico.

Amostra	Área		Volume específico	
	Específica		de poros	
	(m <sup>2</sup> /g)		(cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
		( <i>t-plot</i> )	( <i>t-plot</i> )	(BJH)
<b>MORP4-1600</b>	427	22	0,189	0,010
<b>MORF4-0</b>	345	19	0,153	0,026
<b>MORF4-220</b>	365	15	0,165	0,010
<b>MORF4-440</b>	386	18	0,172	0,009
<b>MORF4-880</b>	378	16	0,169	0,008
<b>MORF4-1770</b>	407	18	0,164	0,006
<b>MORP5-0</b>	350	19	0,155	0,020
<b>MORP5-200</b>	428	21	0,180	0,012
<b>MORP5-400</b>	270	13	0,120	0,018
<b>MORP5-800</b>	374	14	0,159	0,014
<b>MORB1-34</b>	406	17	0,182	0,011
<b>MORF5-392</b>	408	24	0,180	0,014
<b>MORP6-180</b>	414	23	0,183	0,014



**Figura 35** - Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo Procedimento MORP3, utilizando surfactante não-iônico como direcionador.

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

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de acidez total determinados por TPD/NH<sub>3</sub> das amostras de mordenita obtidas utilizando surfactante não iônico BRIJ58/F127 e P123, a acidez teórica calculada supondo que cada átomo de alumínio origina um sítio ácido é aproximadamente 1050 μmolAl/gcat (SAR=30//MORF4 e MORP5), 1534 μmolAl/gcat (SAR=20//MORP3, MORF3, MORP4, MPRB1, MORF5, e MORP6). Observa-se que todas as amostras apresentaram valores de acidez total relativamente maior do que a acidez teórica.

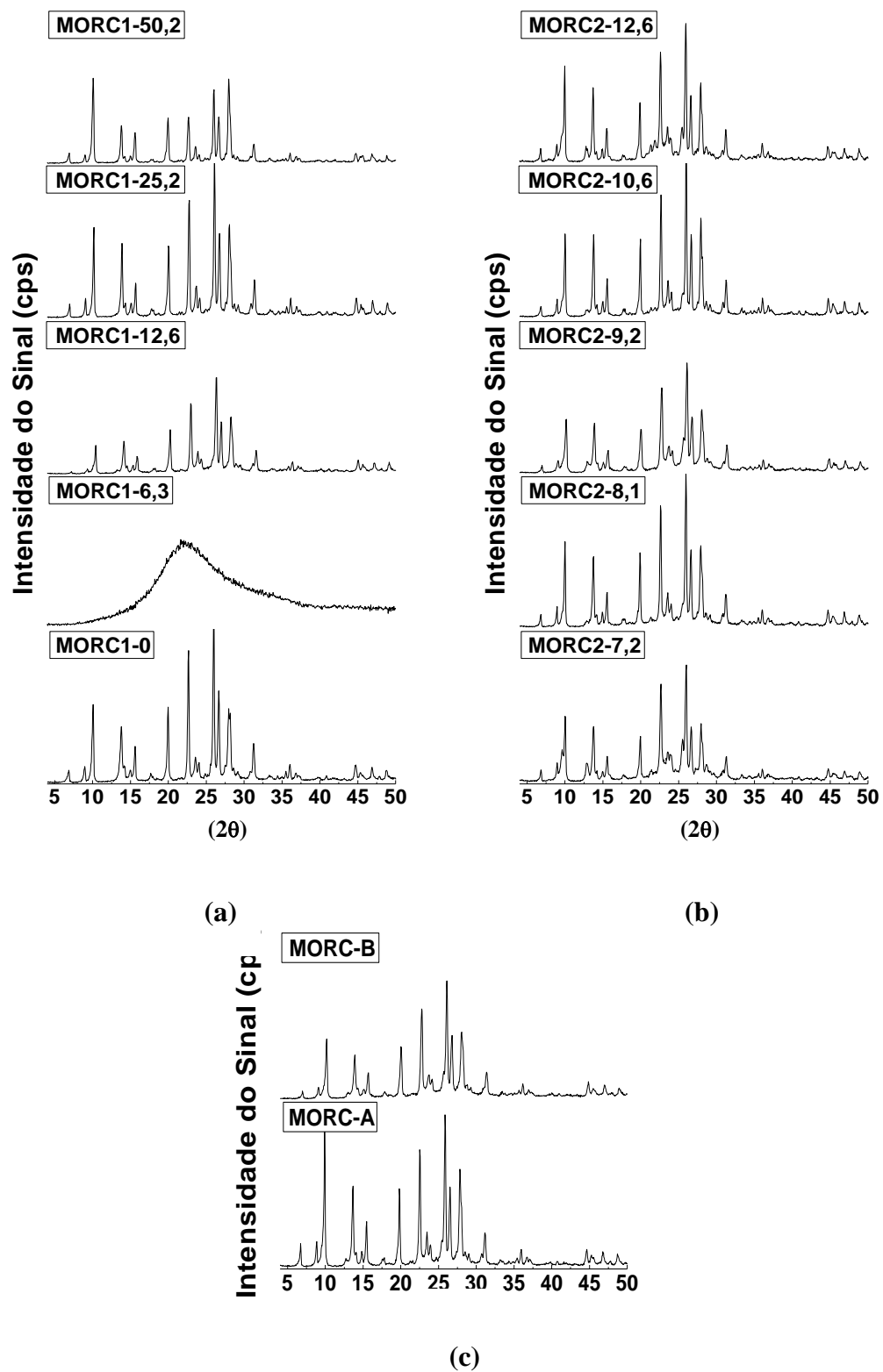
**Tabela 20** - Resultado da acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras de MORP3 a MOR(B1, F5, P6).

<b>Amostras</b>	<b>Acidez Total (μmolNH<sub>3</sub>)</b>	<b>Amostras</b>	<b>Acidez Total (μmolNH<sub>3</sub>)</b>
<b>MORP3-0</b>	1703	<b>MORF3-0</b>	2337
<b>MORP3-200</b>	2067	<b>MORF3-430</b>	2080
<b>MORP3-400</b>	1910	<b>MORF3-870</b>	2366
<b>MORP3-800</b>	3321	<b>MORF3-1740</b>	2041
<b>MORP3-1600</b>	1850	<b>MORF3-3480</b>	1818
<b>MORP4-0</b>	3171	<b>MORF4-0</b>	1857
<b>MORP4-400</b>	2176	<b>MORF4-440</b>	1672
<b>MORP4-800</b>	2536	<b>MORF4-880</b>	1651
<b>MORP4-1600</b>	1887	<b>MORF4-1770</b>	1943
<b>MORP5-0</b>	1817	<b>MORB1-34</b>	2415
<b>MORP5-200</b>	1521	<b>MORF5-392</b>	2179
<b>MORP5-400</b>	1712	<b>MORP6-180</b>	2428
<b>MORP5-800</b>	1642		

### **4.3. Amostras de mordenita mesoporosa utilizando surfactante catiônico: Brometo de cetil trimetilamônio (CTABr)**

#### 4.3.1. Difractometria de raios X (XRD)

A Figura 36 (a-c) são apresentadas os difratogramas de raios X das amostras de mordenita obtidas através do método SAC, utilizando brometo de cetil trimetilamônio (CTABr) como direcionador de mesoporosidade tipo *soft template*. Nestes experimentos o direcionador foi adicionado antes da fonte de silício e alumínio, além disso, foi variada a quantidade de direcionador e o tempo de agitação. Observa-se nos difratogramas de raios X que as amostras obtidas apresentaram os picos característicos e com aumento na quantidade de CTABr ocorre uma ligeira perda na cristalinidade. No segundo Procedimento (MORC) foi realizado teste de reprodutibilidade fixando o tempo de 30 minutos de agitação e a quantidade de direcionador de estrutura CTABr em 7,4 gramas. Os resultados de XRD apresentaram os picos característicos, confirmado a formação pelo perfil reportado na literatura (Figura 20).



**Figura 36** - (a - c) Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando CTABr.

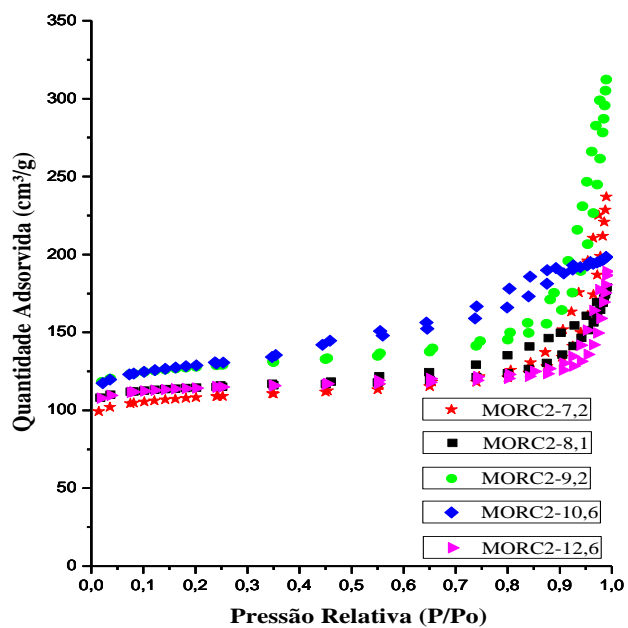
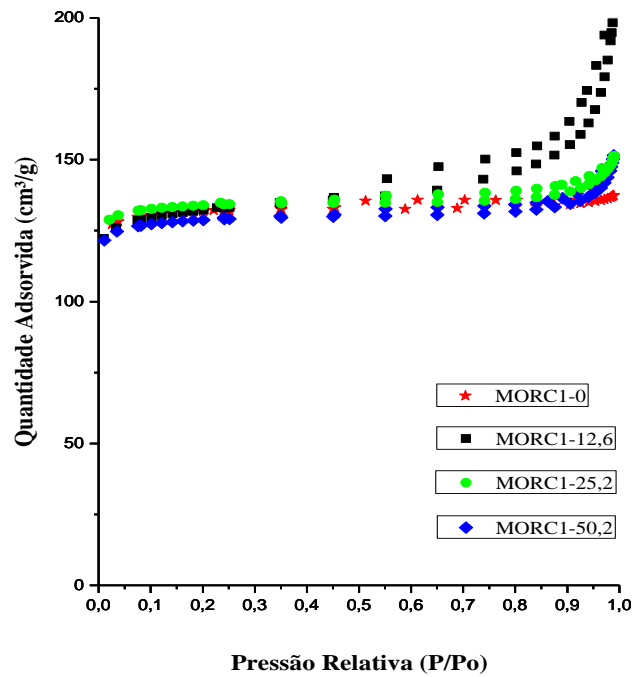


#### 4.3.2. Propriedades texturais

Pela Tabela 21 observa-se que as amostras obtidas pelo procedimento MORC1 apresentam um ligeiro aumento do volume de mesoporos com o aumento na quantidade de CTABr utilizada. Nas séries das amostras obtidas utilizando o procedimento MORC2, pode-se observar a formação de uma quantidade significativa de mesoporos com aumento da quantidade de direcionador, por outro lado com aumento contínuo observa-se uma diminuição do volume de microporos, indicando que estas amostras apresentam uma perda significativa na cristalinidade. Isto confirma os resultados dos difratogramas de raios X. A Figura 37 apresenta as isotermas correspondente ao procedimento MORC1 e MORC2, na amostra mordenita sem adição do polímero (MORC1-0) observa-se isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos; variando a quantidade de CTABr as amostras apresentam isoterma do tipo IV o qual é tipicamente de materiais mesoporosos com condensação capilar em uma pressão relativa entre 0,7 e 0,9, sugerindo tamanho de mesoporo largo (Tabela 21). Notavelmente, MORC2-9,2 apresentou um volume de mesoporos muito mais elevado do que a de MORC1-0, cerca de dez vezes superior. Nas isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas realizando teste de reprodutibilidade apresentam evidências de formação da estrutura mesoporosa bem ordenada, além disso, observa-se uma linearidade entre os resultados obtidos em MORC2-9,2.

**Tabela 21** - Propriedades texturais das amostras obtidas utilizando CTABr como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área		Volume específico	
	Específica		de poros	
	(m <sup>2</sup> /g)		(cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
		( <i>t-plot</i> )	( <i>t-plot</i> )	(BJH)
MORC1-0	436	28	0,191	0,018
MORC1-12,6	439	56	0,180	0,132
MORC1-25,2	426	32	0,185	0,046
MORC1-50,2	443	28	0,195	0,036
MORC2-7,2	361	57	0,142	0,222
MORC2-8,1	380	40	0,159	0,116
MORC2-9,2	422	66	0,167	0,183
MORC2-10,6	414	39	0,157	0,151
MORC2-12,6	379	41	0,173	0,153
MORC-A	439	44	0,185	0,158
MORC-B	421	50	0,173	0,200



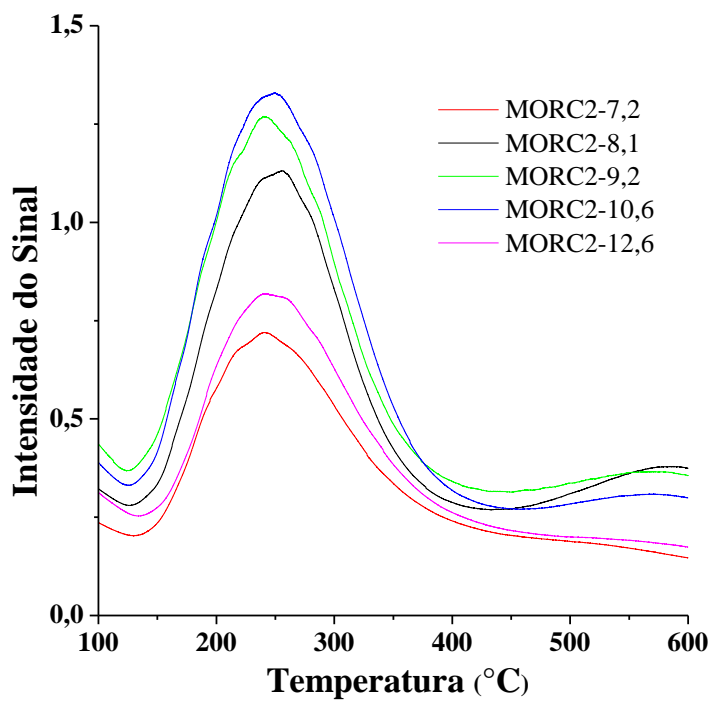
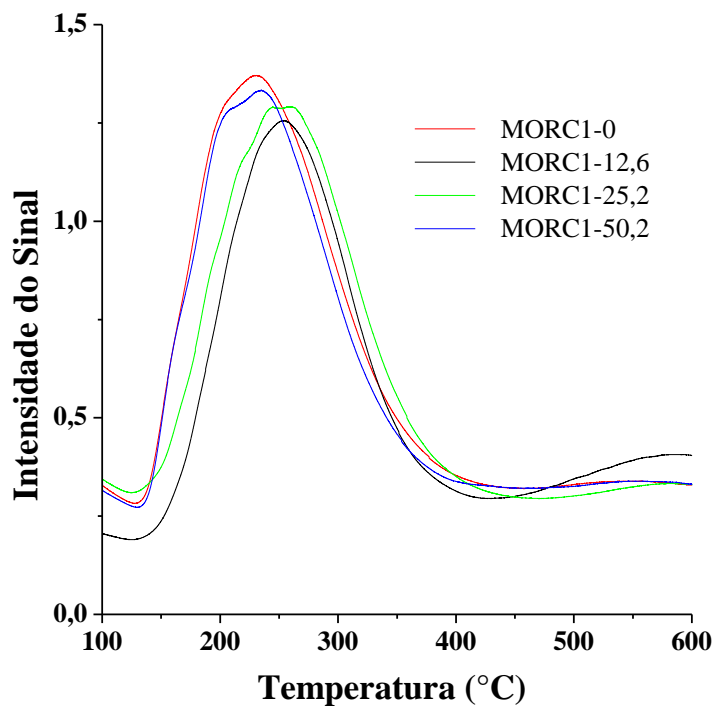
**Figura 37** - Isothermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo procedimento MORC1 e MORC2 respectivamente, utilizando CTABr como direcionador de mesoporosidade.

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

Na Tabela 22 são apresentados os resultados de acidez total determinados por TPD/NH<sub>3</sub> das amostras de mordenita obtidas utilizando CTABr. Pode-se verificar que o número de sítios ácidos totais na amostra MORC2-7,2, no qual foi adicionado uma grande quantidade de CTABr, foi ligeiramente menor comparado a acidez teórica (1534  $\mu\text{molAl/gcat}$ ), este resultado era esperado devido à redução na cristalinidade como verificado na análise de difratometria de raios X. Na Figura 38 o pico de dessorção a baixa temperatura (100°C-400°C) foi atribuído a sítios ácidos fracos, e alta temperatura o pico de dessorção (400°C-600°C) deveu-se aos sítios ácidos fortes. Este último pico não foi observado de forma clara, porém o gráfico apresentou um prolongamento da curva na região de formação do pico característico, pode-se supor que há a presença de sítios fortes nesta região, mas, com uma intensidade menor do que a esperada.

**Tabela 22** - Resultado da acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras de MORC1 e MORC2.

<b>Amostras</b>	<b>Acidez Total (<math>\mu\text{molNH}_3</math>)</b>
<b>MORC1-0</b>	2211
<b>MORC1-12,6</b>	2271
<b>MORC1-25,2</b>	1965
<b>MORC1-50,2</b>	2259
<b>MORC2-7,2</b>	1091
<b>MORC2-8,1</b>	1852
<b>MORC2-9,2</b>	1775
<b>MORC2-10,6</b>	1944
<b>MORC2-12,6</b>	1121



**Figura 38** - Dessorção de amônia à temperatura programada das amostras de MORC1 e MORC2.

#### 4.4. Avaliação Catalítica

Todas as amostras de zeólita mordenita utilizando CTABr como direcionador de mesoporosidade foram submetidas à avaliação catalítica utilizando a reação de craqueamento de n-heptano. A atividade de todas as amostras ao longo da corrida sofre redução devido à formação de coque, ocasionando bloqueio dos sítios ativos e/ou dos poros.

Na Tabela 23 é apresentado o comportamento das amostras obtidas através dos procedimentos MORC1 e MORC2 com relação às propriedades catalíticas. As amostras utilizando o gerador de mesoporosidade apresentaram atividade catalítica superior à amostra na qual não há adição do “template” e uma significativa redução na taxa de desativação foi observada em todas as amostras com a adição brometo de cetil trimetilamônio. As amostras MORC1-25,2 e MORC2-7,2 que foram ligeiramente menos ativas, podendo ser justificadas pela acidez destas serem inferiores às demais utilizando o gerador de mesoporosidade.

Entre os dois procedimentos, as amostras com maior quantidade de “template” foram mais ativas (Figura 39 e 40), destacando-se MORC2-9,2, que apresentou atividade catalítica aproximadamente 7 vezes superior a MORC1-0. Foram realizados testes com as amostras obtidas pelo procedimento MORC2 alterando o tempo espacial. Através dos resultados obtidos pode-se observar redução na atividade catalítica e na taxa de desativação em todas as amostras frente a MORC2, utilizando velocidade espacial de  $9,62 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ .

Através do procedimento MORC4, no qual a composição do gel apresenta SAR de 30, variando a vazão e a massa, ocorre diminuição da taxa de desativação e da atividade catalítica.

De forma geral, a partir dos resultados obtidos, a síntese direta de mordenita mesoporosa em meio seco utilizando CTABr como gerador de mesoporosidade, produzindo material com alta atividade catalítica e redução da taxa de desativação na reação de n-heptano. Apesar desta reação ser composta de uma molécula pequena, através dos resultados obtidos pode-se concluir que a aplicação da mordenita mesoporosa na reação de n-heptano ocasionou uma melhora tanto no acesso de

reagentes nos sítios ativos quanto no caminho de difusão, sugerindo ainda uma possibilidade de aplicação em frações de craqueamento de óleos pesados.

**Tabela 23** – Propriedades catalíticas para reação de craqueamento de n-heptano e acidez das amostras de mordenita.

Amostra	Quantidade de CTABr (g)	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ( $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )*	Conversão (%)	Acidez Total ( $\mu\text{molNH}_3$ )
MORC1-0 <sup>(a)</sup>	0	1,52	8,26	37	2211
MORC1-12,6 <sup>(a)</sup>	5,4	0,73	8,77	28	2271
MORC1-25,2 <sup>(a)</sup>	2,7	0,23	6,76	27	1965
MORC1-50,2 <sup>(a)</sup>	1,35	0,07	7,37	33	2259
MORC2-7,2 <sup>(a)</sup>	9,4	0,59	2,48	14	1091
MORC2-8,1 <sup>(a)</sup>	8,4	0,61	27,89	80	1852
MORC2-9,2 <sup>(a)</sup>	7,4	0,82	60,19	87	1775
MORC2-10,6 <sup>(a)</sup>	6,4	0,03	8,68	40	1944
MORC2-12,6 <sup>(a)</sup>	5,4	0,16	16,39	50	1121
MORC2-7,2 <sup>(b)</sup>	9,4	0,22	13,63	17	1091
MORC2-8,1 <sup>(b)</sup>	8,4	0,12	11,24	12	1852
MORC2-10,6 <sup>(b)</sup>	6,4	0,13	7,38	9	1944
MORC2-12,6 <sup>(b)</sup>	5,4	0,25	5,65	7	1121
MORC4 <sup>(a)</sup>	7,4	0,74	8,44	37	1939
MORC4 <sup>(b)</sup>	7,4	0,09	6,93	8	1939
MORC-A <sup>(a)</sup>	7,4	0,06	14,00	55	--
MORC-A <sup>(b)</sup>	7,4	0,16	26,13	25	--

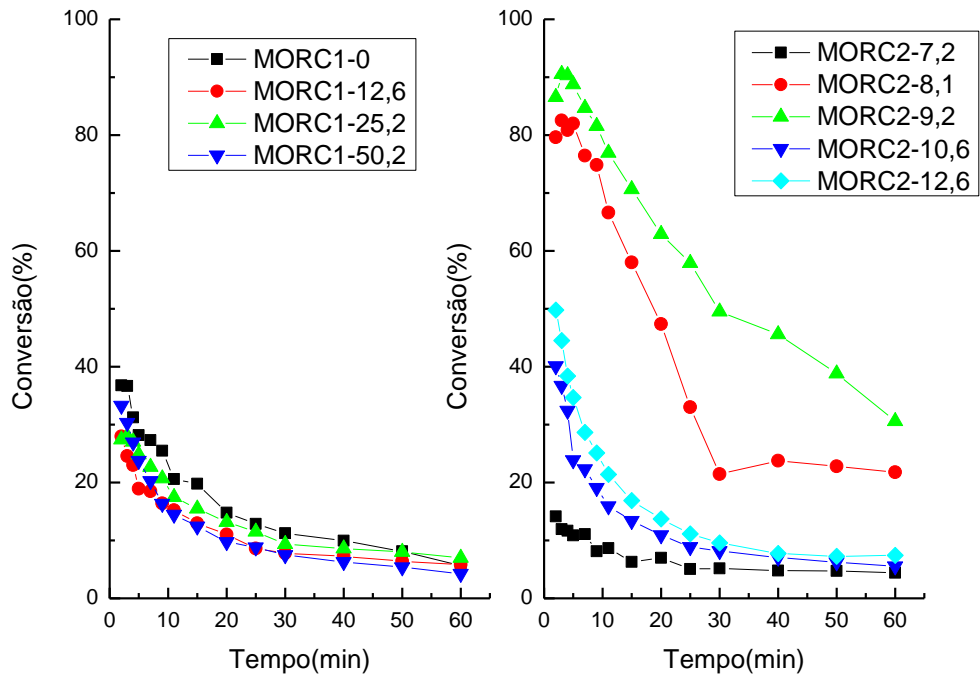
\*\*De acordo com a equação de Voorhies ( $a = c \times t^{-n}$ ).

\*\*Atividade calculada para um reator diferencial ( $a = xF_{a0}/m_{\text{cat}}$ ).

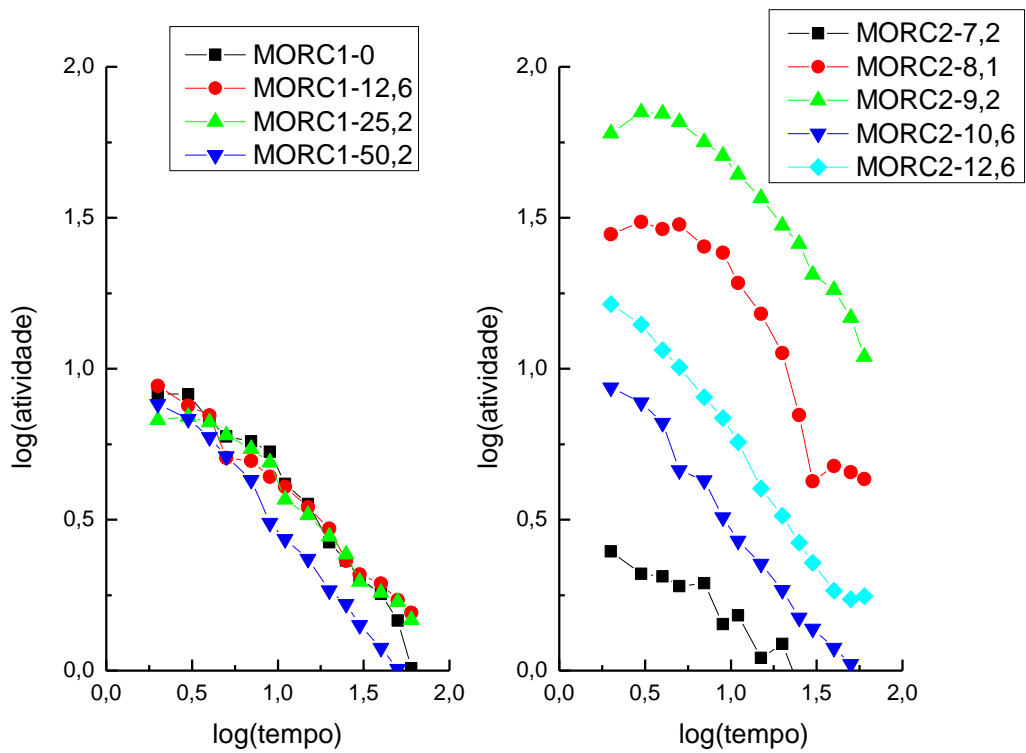
(a)Vazão=60mL/min e 0,10-0,15g.

(b)Vazão=100mL/min e 0,05g.

Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.



**Figura 39** - Conversão x Tempo para as amostras de MORC1 e MORC2.



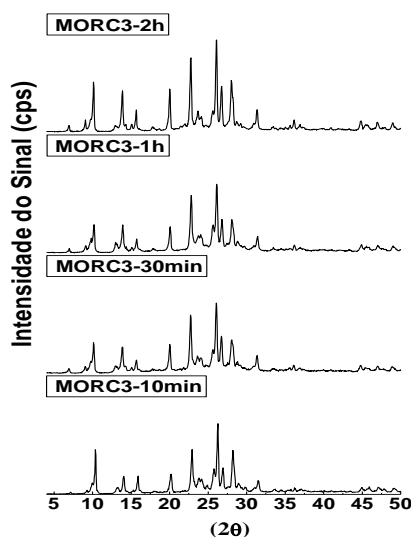
**Figura 40** -  $\log(a)$  x  $\log(t)$  para as amostras de MORC1 e MORC2.



#### 4.5. Análise do tempo de agitação de mordenita mesoporosa utilizando como direcionador de mesoporosidade surfactante catiônico

##### 4.5.1. Difratoimetria de raios X (XRD), propriedades texturais e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

A Figura 41 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de mordenita utilizando CTABr obtidas através dos procedimentos MORC3. Neste primeiro procedimento o parâmetro alterado foi o tempo de agitação do surfactante. Desta forma pode-se observar que todas as amostras apresentaram difratogramas de raios X típicos da mordenita, variando somente a intensidade. Nesta síntese ainda pode-se observar uma considerável formação de mesoporos. Sob outra perspectiva o aumento no tempo de agitação sucede uma pequena diminuição na área, indicando assim uma ligeira perda na cristalinidade como verificado pelo difratograma obtido. Pelos resultados obtidos na Tabela 24, é possível verificar o aumento no volume de mesoporos com o aumento no tempo de agitação, exceto na amostra com o tempo de agitação de 2 horas. Na Tabela 25 são apresentados os resultados da acidez total, verificando valores próximos a acidez teórica calculada, que é de aproximadamente 1500  $\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}$ .



**Figura 41** - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MORC3, utilizando CTABr.

**Tabela 24** - Propriedades texturais das amostras obtidas pelo procedimento MORC3, utilizando CTABr como direcionador.

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume específico de poros (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
	<i>(t-plot)</i>		<i>(t-plot)</i>	(BJH)
<b>MORC3-10min</b>	420	61	0,1679	0,1880
<b>MORC3-30min</b>	409	54	0,1659	0,2510
<b>MORC3-1h</b>	396	64	0,1556	0,2658
<b>MORC3-2h</b>	394	34	0,1668	0,1242

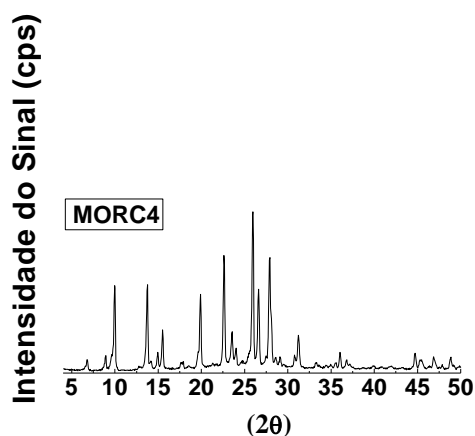
**Tabela 25**- Resultado da acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras de MORC3.

Amostras	Acidez Total (μmolNH <sub>3</sub> )
<b>MORC3-10min</b>	1624
<b>MORC3-30min</b>	1658
<b>MORC3-1hora</b>	1609
<b>MORC3-2horas</b>	1922

#### 4.6. Mordenita mesoporosa utilizando CTABr variando a composição do gel de síntese

##### 4.6.1. Difractometria de raios X (XRD), propriedades texturais e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

A Figura 42 apresenta o difratograma de raios X típicos da amostra de mordenita utilizando CTABr obtidas através do procedimento de HU *et al.*, (2008). Neste procedimento o parâmetro alterado foi à composição do gel de síntese. Comparando com a MORC2, foi verificada somente variação na intensidade dos picos. Através da adsorção e dessorção de nitrogênio, a área específica BET foi 415 m<sup>2</sup>/g, condizente com a encontrada na literatura que é 400 m<sup>2</sup>/g. Os resultados obtidos para os volume de microporos (*t-plot*) e mesoporos foram 0,161 e 0,104 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Através dos resultados obtidos é possível verificar o aumento no volume de mesoporos comparados a amostra SAC1-4d. A acidez total 1939 μmolNH<sub>3</sub> foi maior, comparada a acidez teórica que é de aproximadamente 1500 μmolNH<sub>3</sub>/gcat.

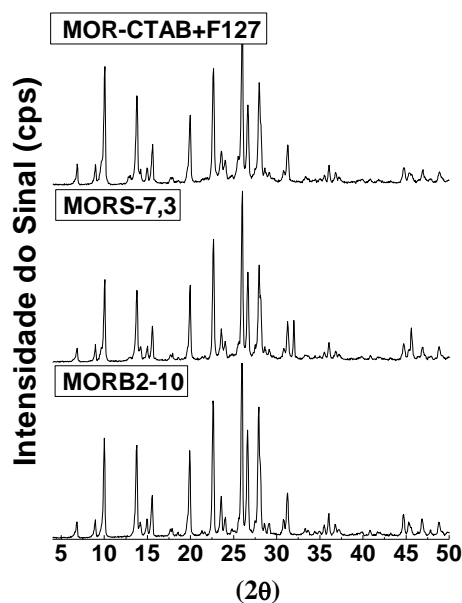


**Figura 42** - Difratograma de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MORC4.

## 4.7. Mordenita mesoporosa utilizando diferentes direcionadores de estrutura

### 4.7.1. Difractometria de raios X (XRD) e propriedades texturais

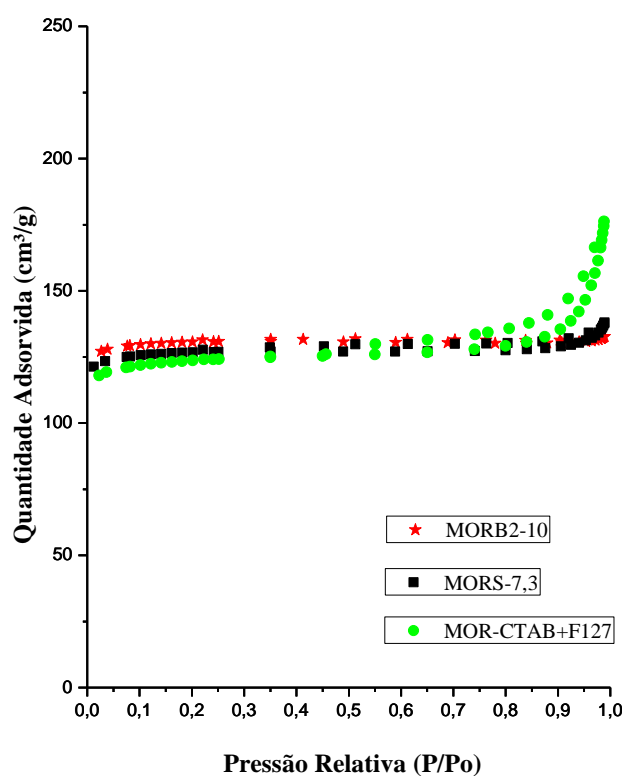
O difratograma de raios X das amostras obtidas no procedimento MOR(B2/S7,3/( CTAB+F127) é apresentado na Figura 43, onde neste procedimento foi realizado teste com outros surfactantes como: BRIJ52 (surfactante iônico), SDS (dodecil sulfato de sódio- surfactante aniônico) e uma mistura de (CTABr com F127) como direcionador de mesoporosidade tipo *soft template*. Foi verificada a presença dos picos característicos da mordenita em todas as amostras, porém através da análise das propriedades texturais como volume de mesoporos, não foi apresentado nas amostras em níveis significativos (Tabela 26), somente foi verificado que a adição de CTABr com F127 na síntese aumenta a mesoporosidade da amostra (Figura 44).



**Figura 43** - Difractograma de raios X das amostras obtidas pelo procedimento MOR(B2/S-7,3/( CTAB+F127), variando os direcionadores de estrutura.

**Tabela 26** - Propriedades texturais das amostras obtidas pelo procedimento MOR(BRIJ52/SDS/(F127+CTAB)).

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume específico de poros (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa (t-plot)	Microporos (t-plot)	Mesoporos (BJH)
	MORB2-10	431	20	0,1928
MORS-7,3	418	23	0,1853	0,0251
MOR (CTAB+F127)	409	37	0,1740	0,0951



**Figura 44** - Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de mordenita, obtidas pelo procedimento MOR(B2/S-7,3/(CTAB+F127)), utilizando diferentes direcionadores.

## 5. CONCLUSÕES

Seguindo a metodologia de estudo proposta, no presente trabalho foram obtidas amostras de mordenita pelo método VPT e SAC, variando a composição e o tempo de síntese. Observou-se a formação de mordenita com alto grau de cristalinidade usando o método SAC com tempo de 3 a 5 dias. Um novo método de síntese direta foi desenvolvido para a zeólita mordenita usando diferentes surfactantes para geração de mesoporos. Entre os surfactantes utilizados pode-se concluir que apesar dos não iônicos e aniônicos melhorarem as propriedades texturais e acidez, não foram promissores para geração de mesoporos. Desta forma foi verificado que a adição de surfactante catiônico CTABr (brometo de cetil trimetilamônio) apresentou um aumento de aproximadamente dez vezes no volume de mesoporo (MORC-B)  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  comparado a mordenita convencional (SAC1-4d)  $0,018 \text{ cm}^3/\text{g}$ , permitindo melhorar as propriedades de difusão, além disso têm grande potencial na tecnologia catalítica/separação aplicações nas indústrias químicas, os quais reduzem a formação de coque, aumento a atividade catalítica e rendimento. De acordo com a análise de TPD-NH<sub>3</sub> para as amostras variando a quantidade de CTABr, houve diminuição na acidez comparado a mordenita convencional, pois o aumento da mesoporidade provavelmente reduziu as zonas cristalinas. Através da avaliação catalítica pela reação n-heptado foi observado uma aumento na atividade catalítica e redução significativa na taxa de desativação nas amostras de mordenita mesoporosa, indicando assim possibilidades de aplicação da mordenita em reações envolvendo craqueamento de frações pesadas de petróleo.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar síntese para geração de mesoporos utilizando CTABr com outras zeólitas.
- Realizar teste catalítico com cadeias maiores do que n-heptano como reagentes na reação de craqueamento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, p. 315-319, 2004. ISSN 0100-4042. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000200024&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000200024&nrm=iso) >.

ALEXANDRIDIS, P.; ALAN HATTON, T. Poly(ethylene oxide)璦poly(propylene oxide)璦poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 96, n. 1-2, p. 1-46, 3/10/ 1995. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579403028X> >.

ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 6, p. 757-760, 11// 2012. ISSN 0921-8831. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883111001701> >.

ASSOCIATION, I. I. Z. Structura databases. 2016. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/> >. Acesso em: 25/02/2016.

AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTT, P. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: 2003.

BAJPAI, P. K. Synthesis of mordenite type zeolite. **Zeolites**, v. 6, n. 1, p. 2-8, 1986. ISSN 0144-2449.

BEKKUM, H. V. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. . Amsterdam: Elsevier, 2001.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.



BUENO, M. R. P. **Materiais nanoestruturados sintéticos tipo esmectitas: sua síntese, caracterização e aplicação em nanocompósitos de polietileno** 2008. 187 (Mestrado). UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

BUSACCA, C. A. et al. The Growing Impact of Catalysis in the Pharmaceutical Industry. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 353, n. 11-12, p. 1825-1864, 2011. ISSN 1615-4169. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.201100488> >.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering An Integrated Approach**. 3. JOHN WILEY & SONS, INC., 2008.

CASTELLAN, G. W. **Physical Chemistry** 1983. 1038.

CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CHÁVEZ, E. et al. Applications of thermo-reversible pluronic F-127 gels in pharmaceutical formulations. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 3, p. 339-358, 2006.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 131-149, 2// 1999. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181198002492> >.

CORMA, A. et al. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 159, n. 2, p. 375-382, 4// 1996. ISSN 0021-9517. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951796901001> >.

COSTA, M. J. F. **Síntese e Caracterização de Materiais Nanoporosos para Pirólise Catalítica de Óleos Pesados**. 2008. 124 (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4 p. 840-871, 2012.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3. New Delhi: 2009. 967.

GOMES, E. L. **Síntese de Peneiras Moleculares Contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica**. 2005. 375 (Doutorado). Engenharia Química-Catálise, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 153-161, 12/27/ 2005. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181105003768> >.

GUINET, M.; GILSON, J.-P. **Zeolites for Cleaner Technologies**. London: 2002. 390.

HU, D. et al. Synthesis of ultrafine zeolites by dry-gel conversion without any organic additive. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 12, p. 3553-3561, 12/1/ 2008. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540808000238> >.

HUA, Z. L.; ZHOU, J.; SHI, J. L. Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances. **Chem. Commun**, v. 47, p. 10536–10547, 2011.

JUNKES, J. A. **Síntese IN SITU de Zeólita ZSM-5 sobre Substratos Biomórficos**. 2007. 63 (Mestrado). Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

KANG, K. K.; AHN, W. S.; RHEE, H. K. Transformation of hexagonal mesoporous materials into zeolytically ordered structure: Dry gel transformation. In: E. VAN STEEN, I. M. C. e CALLANAN, L. H. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 154, Part A, 2004. p.497-505. ISBN 0167-2991.

KIPKEMBOI, P. et al. Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 17, p. 5398-5402, 2001. ISSN 0743-7463.

LETICHEVSKY, S. **Síntese e Caracterização das Zeólitas Mordenita, Ferrierita e ZSM-5 Nanocristalinas**. 2008. 144 (Doutorado). Departamento de Química da PUC-Rio, PUC-Rio, Rio de Janeiro.

LI, X.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 2, p. 257-265, 3/10/ 2009. ISSN 0021-9517. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951709000037>>.

LIMA, J. D. F. **Obtenção de Sílicas Mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com Poros Grandes** 2010. 44 (Graduação). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; ANGELL, C. L. Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FTi.r. spectroscopy techniques. **Zeolites**, v. 6, n. 3, p. 185-194, 5// 1986. ISSN 0144-2449. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144244986900461>>.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2-3, p. 293-301, 10// 2001. ISSN 1387-1811. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101003894>>.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. D. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: 1995.

MACEDO, J. L. D. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. 2007. 120 (Doutorado). Instituto de Química- Catálise, Universidade de Brasília, Brasília-DF.

MARTINEZ, G. J. et al. Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 987-994, 2012. ISSN 2044-4753. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY00309K> >.

MARTINEZ, G. J.; LI, K. **Mesoporous Zeolites - Preparation, Characterization and Applications**. 2015. 608.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionado as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, p. 25-34, 2001.

MATSUKATA, M. et al. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. **Topics in Catalysis**, v. 9, n. 1-2, p. 77-92, 1999/07/01 1999. ISSN 1022-5528. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1019106421183> >.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**. 2012. 147 (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

NAIK, S. P.; CHIANG, A. S. T.; THOMPSON, R. W. Synthesis of Zeolitic Mesoporous Materials by Dry Gel Conversion under Controlled Humidity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 29, p. 7006-7014, 2003/07/01 2003. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp034425u> >.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and Design of Zeolite Catalysts- Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties**. 2010. ISBN 978-3-642-12619-2.

OPREA, C.; POPESCU, V.; BIRGHILA, S. New Studies About The Modified Mordenites

**National Conference on Applied Physics**, v. 53, p. 231–239, 2008.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. **Advances in**

**Colloid and Interface Science**, v. 189–190, p. 21-41, 3// 2013. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868612001686> >.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 251-259, 5/28/ 1998. ISSN 0920-5861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198000546> >.

SAKTHIVEL, A. et al. Nanosized  $\beta$ -zeolites with tunable particle sizes: Synthesis by the dry gel conversion (DGC) method in the presence of surfactants, characterization and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 322-330, 3/1/ 2009. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108005775> >.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores - Aplicação na Engenharia Química**. 2. 2013.

SHINZATO, M. C. et al. Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, p. 525-532, 2008.

SIGMA-ALDRICH. 2016. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> >. Acesso em: 10/02/2016.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. D. C. D. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 2008. 71 (Doutorado). Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, São José dos Campos-SP.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study. **American Mineralogist**, v. 89, n. 2-3, p. 421-431, 2004. ISSN 1945-3027.

SU, B.-L.; SANCHEZ, C.; YANG, X.-Y. **Hierarchically Structured Porous Materials From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science**. Wiley, 2011. 655.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**. New York: 1989. 524.

TADROS, T. F. **Applied Surfatants Principles and Applications**. Wiley, 2005.

\_\_\_\_\_. **An Introduction to Surfactants**. 2014.

THOMAS, A.; GOETTMANN, F.; ANTONIETTI, M. Hard Templates for Soft Materials: Creating Nanostructured Organic Materials†. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 738-755, 2008/02/01 2008. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cm702126j> >.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 2001.

VAN GEEM, P. C. et al. Study of the transformation of small-pore into large-pore mordenite by magic-angle spinning NMR and infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 6, p. 1585-1589, 1988/03/01 1988. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/j100317a042> >.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. In: E.F. VANSANT, P. V. D. V. e VRANCKEN, K. C. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 93, 1995. p.v-vii. ISBN 0167-2991.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTIN, L. Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes. **Quim. Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014.

WANG, J. et al. High-silica MOR type zeolite self-transformed from dry aluminosilicate gel in OSAs-free and fluoride-free reactant system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1–3, p. 307-313, 11/26/ 2006. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106002794> >.

WEI, X. L. et al. Synthesis and catalytic application of SAPO-5 by dry-gel conversion for the epoxidation of styrene with air. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.

214, p. 80-87, 9/15/ 2015. ISSN 1387-1811. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181115002577>>.

ZHAO, J. et al. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 405-411, 1/15/ 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715012395>>.

ZHOU, D. et al. Dry Gel Conversion Method for the Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid MOR Zeolites with Modifiable Catalytic Activities. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 21, p. 4160-4165, 2012/11/13 2012. ISSN 0897-4756. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm3023538>>.

ZHOU, J. et al. Direct Synthetic Strategy of Mesoporous ZSM-5 Zeolites by Using Conventional Block Copolymer Templates and the Improved Catalytic Properties. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 287-291, 2011/04/01 2011. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1021/cs1000976>>.

ZHOU, X. et al. Dual-Mesoporous ZSM-5 Zeolite with Highly b-Axis-Oriented Large Mesopore Channels for the Production of Benzoin Ethyl Ether. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 30, p. 10017-10023, 2013. ISSN 1521-3765. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201300245>>.