

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MESOPOROS EM ZEÓLITAS
MORDENITAS, POR TRATAMENTOS POS-SINTESE DE
DESSILICAÇÃO.**

JULIO CESAR GOMES DE ALMEIDA

2021



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

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MESOPOROS EM ZEÓLITAS
MORDENITAS, POR TRATAMENTOS POS-SINTESE DE
DESSILICAÇÃO.**

JULIO CESAR GOMES DE ALMEIDA

Sob a Orientação do Professor Dr.

Lindoal Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ,

Março de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A447e Almeida, Julio Cesar Gomes de, 1972-
Estudo da formação de mesoporos em zeólitas mordenitas, por tratamentos pós-síntese de dessilicação / Julio Cesar Gomes de Almeida. - Rio de Janeiro, 2021.
178 f.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.

1. Zeólita Mordenita Microporosa. 2. Tratamento Alcalino Pós-síntese. 3. Dessilicação. 4. Mesoporos. 5. Zeólita Mordenita Mesoporosa. I. Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Pós-Graduação em Engenharia Química III. Título.

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

JULIO CESAR DE ALMEIDA GOMES

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 Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17/03/2021.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Lindoal Domiciano Fernandes. Dr. UFRRJ. (Orientador/Presidente da banca)

Sandra Cristina Dantas. Dra. UFTM.

Hélio Fernandes Machado Junior. Dr. UFRRJ.



Emitido em 2021

TERMO N° 292/2021 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 17/03/2021 20:17)

HELIO FERNANDES MACHADO JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DEQ (12.28.01.00.00.00.00.45)

Matricula: 387116

(Assinado digitalmente em 17/03/2021 20:13)

LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DEQ (12.28.01.00.00.00.00.45)

Matricula: 1218148

(Assinado digitalmente em 18/03/2021 13:08)

SANDRA CRISTINA DANTAS

ASSINANTE EXTERNO

CPF: 044.519.066-36

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:
292, ano: **2021**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **17/03/2021** e o código de verificação: **a9eb772717**

“Nunca deixe que lhe digam que não vale à pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém.”

(Renato Russo)

Dedico este trabalho a Deus, a minha família e
Aos meus amigos que sempre me ajudaram e me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me iluminado, me guiado e por ter me concedido a oportunidade de concluir mais uma etapa na minha vida.

Às minhas filhas Juliana Mirella, Julianne Fernanda, Julia Jeovanna e a minha netinha Alice Gomes por todo apoio, paciência e por compreenderem os vários momentos que precisei ficar ausente para me dedicar a esse trabalho.

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

Ao Prof. Hélio Junior por todo apoio, disponibilidade e pelos conselhos.

Ao Prof. Bruno Lobato por todo apoio.

Aos amigos do Laboratório de catálise, em especial a Izadora e a Larissa.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas contribuições.

A todos os funcionários da pós-graduação, em especial a funcionária Renata por todo o apóio, atenção, compreensão e disponibilidade em tempo integral na secretaria.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

RESUMO

As reservas de petróleo descobertas nos últimos anos no Brasil e no mundo são constituídas em sua maior parte por óleos pesados. Para o processamento destes óleos, se faz necessária cada vez mais a presença de uma matriz ativa nos catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado. As zeólitas podem ser usadas como catalisadores ou suporte para catalisadores em processos de separação. Tendo assim, vasta aplicação em processos do refino do petróleo, na indústria petroquímica, química e no controle ambiental. Essas propriedades estão associadas com a presença de poros em sua estrutura, que garantem elevada área específica. Um dos processos mais importantes no refino do petróleo é o craqueamento catalítico de gasóleo, que é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, sendo que as moléculas de alguns destes ultrapassam o diâmetro dos poros da zeólita Y. Esta zeólita é a que possui o maior diâmetro de poro ($\sim 7,4 \text{ \AA}$). Assim, aquelas moléculas não conseguem ter acesso aos sítios ácidos localizados no interior dos cristais de zeólita Y. A fim de superar essa dificuldade, neste trabalho foi sintetizado zeólitas Mordenitas originais, microporosas, e através de tratamentos alcalinos pós-síntese, tentou-se transformá-las de Mordenitas microporosas, ($\sim 7,4 \times 10^{-10} \text{ m}$), em Mordenitas mesoporosas ($\sim 7,4 \times 10^{-9} \text{ m}$). Assim sendo, foi apresentado os materiais e os métodos utilizados para sintetizar, tratar alcalinamente, caracterizar e avaliar cataliticamente as Zeólitas Mordenitas com dois tipos de relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SAR 20 e SAR 40. Foram sintetizadas zeólitas mordenitas com as seguintes composições molares: 20 $\text{SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 6,0 \text{ Na}_2\text{O} : 600 \text{ H}_2\text{O}$ e 40 $\text{SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 12,0 \text{ Na}_2\text{O} : 1600 \text{ H}_2\text{O}$. Os tratamentos alcalinos tiveram: 2 tipos de temperatura, 2 tipos de hidróxidos, 3 tipos de concentrações e a presença ou não de um tensoativo. Além do tratamento alcalino as amostras também passaram por troca iônica e calcinação a 550°C . Para ter a certeza que ocorreu a síntese de mordenita microporosa e a possível transformação em mordenita mesoporosa foram utilizadas as técnicas de caracterização e avaliação catalítica. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de difração de Raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), a adsorção/dessorção de nitrogênio, a dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) e a Avaliação Catalítica. Observou-se que o DRX confirmou a formação das Zeólitas Mordenitas com dois tipos de relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SAR 20 e SAR 40, e que as mesmas possuem excelente Cristalinidade. O EDX mostrou que todas as amostras apresentaram SAR menor do que o gel de síntese e que houve uma baixíssima dessilicação nas amostras tratadas. A análise textural mostrou que as amostras não apresentam grande quantidade de mesoporos. O TPD mostrou que as amostras tem força ácida predominantemente de fraca a moderada. A avaliação catalítica mostrou que as amostras tratadas na presença de CTABr apresenta menor taxa de desativação e que as amostras que foram tratada com Hidróxido de Tetrametilamônio tiveram atividade catalítica inicial maior do que as amostras tratadas com Hidróxido de Sódio. Nos experimentos deste trabalho, Não houve formação significativa de mesoporos nas zeólitas mordenitas, por tratamentos alcalino pós-síntese de dessilicação.

Palavras-chaves: zeólita mesoporosa, mordenita, tratamento alcalino, dessilicação, microporos, mesoporos.

ABSTRACT

The oil reserves discovered in recent years in Brazil and in the world are mostly made up of heavy oils. For the processing of these oils, it is increasingly necessary the presence of an active matrix in catalysts for catalytic cracking in fluidized bed. Zeolites can be used as catalysts or support for catalysts in separation processes. Thus, it has a wide application in oil refining processes, in the petrochemical and chemical industry and in environmental control. These properties are associated with the presence of pores in its structure, which guarantee a high specific area. One of the most important processes in oil refining is the catalytic cracking of gas oil, which is formed by a complex mixture of hydrocarbons, the molecules of some of which exceed the pore diameter of zeolite Y. This zeolite has the largest pore diameter ($\sim 7.4 \text{ \AA}$). Thus, the molecules were unable to access the active sites inside the zeolite Y crystals. In order to overcome this difficulty, in this work original microporous Mordenite zeolites were synthesized, and through post-synthesis alkaline treatments, it was tried to transform them from microporous Mordenites, ($\sim 7.4 \times 10^{-10} \text{ m}$), into mesoporous Mordenites ($\sim 7.4 \times 10^{-9} \text{ m}$). Therefore, the materials and methods used to synthesize, alkaline treat, characterize and catalytically evaluate the Mordenite Zeolites with two types of molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SAR 20 and SAR 40 were presented. Mordenite zeolites were synthesized with the following molar compositions: 20 $\text{SiO}_2 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 6.0 \text{ Na}_2\text{O} : 600 \text{ H}_2\text{O}$ and 40 $\text{SiO}_2 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 12.0 \text{ Na}_2\text{O} : 1600 \text{ H}_2\text{O}$. The alkaline treatments had: 2 types of temperature, 2 types of hydroxides, 3 types of concentrations and the presence or not of a surfactant. In addition to the alkaline treatment, the samples also underwent ion exchange and calcination at 550°C . To be sure that the synthesis of microporous mordenite and the possible transformation into mesoporous mordenite occurred, the characterization and catalytic evaluation techniques were used. For the characterization were used the techniques of X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDX), nitrogen adsorption/desorption, temperature-programmed ammonia desorption (TPD- NH_3) and Catalytic Evaluation. It was observed that XRD confirmed the formation of Mordenite Zeolites with two types of molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SAR 20 and SAR 40, and that they have excellent crystallinity. EDX showed that all samples had lower SAR than the synthesis gel and that there was very low desilication in the treated samples. The textural analysis showed that the samples do not have a large amount of mesopores. The TPD showed that the samples have predominantly weak to moderate acid strength. The catalytic evaluation showed that the samples treated in the presence of CTABr had a lower rate of deactivation and that the samples that were treated with Tetramethylammonium hydroxide had a higher initial catalytic activity than the samples treated with Sodium Hydroxide. In the experiments of this work, There was no significant formation of mesopores in the mordenite zeolites, by alkaline treatments after desilicon synthesis.

Keywords: mesoporous zeolite, mordenite, alkaline treatment, desiccation, micropores, mesopores.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Zeólita estilbita descrita por Cronstedt	04
Figura 2.2 – Unidades estruturais básicas das zeólitas	06
Figura 2.3 – Representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas	08
Figura 2.4 – Unidades de construção secundária	08
Figura 2.5 – Catálise por seleção de forma: (a) seleção de reagente; (b) seleção de produto e (c) seleção de estado de transição	10
Figura 2.6 - Esquema das reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas	12
Figura 2.7 – Mordenita em agulhas até 7 mm Washington, EUA	14
Figura 2.8 – Sistema de canais da mordenita	15
Figura 2.9 – Esquema de construção para a zeólita mordenita	15
Figura 2.10 – Unidade de construção da mordenita	16
Figura 2.11 – (a) Estrutura da zeólita mordenita na direção [001]; (b) Anéis da zeólita mordenita de 12 membros e (c) 8 membros observados perpendicularmente à direção [001]	16
Figura 2.12 – Estrutura da mordenita	17
Figura 2.13 – 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	17
Figura 2.14 – Representação (a) molécula de surfactante; (b) molécula de surfactante em meio aquoso; (c) micela	22
Figura 2.15 – Mecanismo de formação do mesoporo – arranjo	23
Figura 2.16 – Mecanismo da formação de mesoporos utilizando surfactante	23
Figura 2.17 – Representação da estrutura química do CTABr	24
Figura 2.18 – Evolução da síntese desde (a) fase preliminar amorfa, (b) fase secundária amorfa, (c) o produto final cristalino	24
Figura 2.19 – Síntese hidrotérmica de zeólita	25
Figura 2.20 – Ilustração da zeólita cristalina contendo micro e mesoporos	26

Figura 2.21 – Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalinos de uma zeólita pela presença de mesoporos (A) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita convencional, contendo apenas microporos; (B) Zona de reação e parte inutilizada no interior da zeólita convencional; (C) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita contendo mesoporos; (D) Zona de reação em uma zeólita contendo mesoporos	27
Figura 3.1 – Sequência das fases executada no experimento	30
Figura 3.2 – Esquema para a formação do gel de síntese	31
Figuras 3.3 a 3.7 – Sequência da execução para a formação das amostras MOR20 e MOR40	32
Figura 3.8 – Esquema do tratamento alcalino das amostras MOR20 a 150°C e 100°C	34
Figura 3.9 – Esquema do tratamento alcalino das amostras MOR20 a 100°C	35
Figura 3.10 – Esquema tratamento alcalino das amostras MOR40 a 150°C e 100°C	35
Figuras 3.11 e 3.12 – Tratamento alcalino a 100°C e Tratamento alcalino a 150°C respectivamente	36
Figura 3.13: Rampa de aquecimento realizado em forno mufla durante a calcinação	37
Figuras 3.14 e 3.15 – Processo de Troca Iônica em Refluxo a 100°C e Calcinação a 550°C	38
Figura 3.16 – Difractograma característico da mordenita	40
Figura 3.17 – Equipamento Rigaku Miniflex II	42
Figura 3.18 – (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas	43
Figura 3.19 – Tipos de isotermas de adsorção	44
Figura 3.20 – Equipamento ASAP – Modelo 2020 da Micromeritics	46
Figura 3.21: Rampa de aquecimento realizada pelo TPD-NH ₃ durante o tratamento das amostras	48
Figura 3.22 – Equipamento do TPD	49
Figura 3.23 – Rampa de aquecimento realizada durante o tratamento das amostras para o teste catalítico	50
Figura 3.24 – Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos	51
Figura 3.25 – Unidade do Sistema Analítico – Avaliação Catalítica	51

Figura 4.1 – Difratoograma característico da zeólita mordenita	54
Figura 4.2 – Difratoograma das amostras MOR20-PRI (a) e amostra MOR40-PRI (b)	55
Figura 4.3 – Difratoograma das amostras MOR20-PRI e amostra MOR40-PRI	56
Figura 4.4 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR20-PRI) e todas as suas amostras derivadas após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio e hidróxido de tetrametilamônio	59
Figura 4.5 - Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N)	60
Figura 4.6 – Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S)	60
Figura 4.7 - Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N)	63
Figura 4.8 – Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	64
Figura 4.9 – Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	66
Figura 4.10 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio e hidróxido de tetrametilamônio	68
Figura 4.11 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio	69
Figura 4.12 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de tetrametil amônio	70
Figura 4.13 – Difratoograma das amostras (MOR40-PRI) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S)	72
Figura 4.14 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N)	78
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S)	80
Figura 4.16 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N)	81
Figura 4.17 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	83

Figura 4.18 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	84
Figura 4.19 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio	88
Figura 4.20 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de tetrametilamônio	90
Figura 4.21 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S)	91
Figura 4.22 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) DE 100°C A 600°C	97
Figura 4.23 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S) DE 100°C A 600°C	99
Figura 4.24 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N) DE 100°C A 600°C	101
Figura 4.25 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S) de 100°C a 600°C	103
Figura 4.26 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C	107
Figura 4.27 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-Na-0.02-S) X (MOR40-100-Na-0.1-S) X (MOR40-100-Na-0.5-S) X (MOR40-150-Na-0.5-S) DE 100°C A 600°C	108
Figura 4.28 – Curva de dessorção de NH ₃ das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-TMA-0.02-S) X (MOR40-100-TMA-0.1-S) X (MOR40-100-TMA-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C	110
Figura 4.29 – Curva de dessorção de NH ₃ DAS amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C	111
Figura 4.30 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N)	116
Figura 4.31 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S)	117

Figura 4.32 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N)	118
Figura 4.33 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	119
Figura 4.34 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S)	121
Figura 4.35 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-Na-0.02-S) X (MOR40-100-Na-0.1-S) X (MOR40-100-Na-0.5-S) X (MOR40-150-Na-0.5-S)	124
Figura 4.36 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-TMA-0.02-S) X (MOR40-100-TMA-0.1-S) X (MOR40-100-TMA-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S)	125
Figura 4.37 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S)	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Grupos estruturais das zeólitas	08
Tabela 2.2: Relação e vantagens das principais zeólitas usadas como catalisadores	14
Tabela 2.3: Fonte e função dos precursores na síntese de zeólitas	18
Tabela 3.1: As características e a procedência dos reagentes empregados na Síntese, no tratamento alcalino, na troca iônica e na caracterização das zeólitas mordenitas primitivas e suas derivadas	29
Tabela 3.2: Nomenclatura e as respectivas condições de síntese e tratamento das amostras mordenita primitivas e derivadas	33
Tabela 4.1: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) das amostras Primitivas (MOR20-PRI e MOR40-PRI). Ambas sem o tratamento de desilicação e após a 2ª calcinação	56
Tabela 4.2: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) da amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio	59
Tabela 4.3: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C, mas sem o uso do tensoativo CTABr	61
Tabela 4.4: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr	62
Tabela 4.5: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C, mas sem o uso do tensoativo CTABr	63
Tabela 4.6: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr	65
Tabela 4.7: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas 2 (duas) derivadas após o tratamento com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio) à 150 °C, na presença do CTABr	66

Tabela 4.8: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) da amostra Primitiva MOR40-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento Hidróxido (Sódio ou Tetrametilamônio) à 100°C ou 150°C e com CTABr	68
Tabela 4.9: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR40-PRI com as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr	69
Tabela 4.10: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR40-PRI com as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100 °C e 150 °C, na presença do tensoativo CTABr	71
Tabela 4.11: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR40-PRI e as suas 2 (duas) derivadas após o tratamento com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), à 150°C, na presença do CTABr	72
Tabela 4.12: Comparação da composição Química de todas as amostras de mordenita determinada por EDX	73
Tabela 4.13: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com os Hidróxidos de Sódio e Tetrametilamônio, com e sem o tensoativo CTABr a (100°C ou 150°C)	77
Tabela 4.14: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100 °C, sem o uso do tensoativo CTABr	79
Tabela 4.15: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr	80
Tabela 4.16: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C, sem o uso do CTABr	82
Tabela 4.17: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr	83
Tabela 4.18: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150°C e na presença do CTABr	84
Tabela 4.19: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com Hidróxido (Sódio ou Tetrametilamônio, à 100°C ou 150°C) e com CTABr	86

Tabela 4.20: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras amostras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C ou 150°C, com CTABr	88
Tabela 4.21: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C ou 150°C, com CTABr	90
Tabela 4.22: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra derivada MOR40-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150°C e na presença do CTABr	91
Tabela 4.23: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento	95
Tabela 4.24: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, sem o uso do tensoativo CTABr	97
Tabela 4.25: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, na presença do tensoativo CTABr	99
Tabela 4.26: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio, sem o uso do tensoativo CTABr	101
Tabela 4.27: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio, na presença do tensoativo CTABr	103
Tabela 4.28: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150 °C e na presença do CTABr	105
Tabela 4.29: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com Hidróxido (de Sódio e de Tetrametilamônio), a 100°C ou 150°C e na presença do tensoativo CTABr	107

Tabela 4.30: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr	109
Tabela 4.31: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr	110
Tabela 4.32: Comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, Acidez Total e Concentração de Alumínio (Acidez Teórica) da amostra Padrão MOR40-TIO e as suas duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150°C e na presença do CTABr	112
Tabela 4.33: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após os seus respectivos tratamentos	115
Tabela 4.34: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, sem o uso do tensoativo CTABr	116
Tabela 4.35: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, na presença do tensoativo CTABr	117
Tabela 4.36: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio, sem o uso do tensoativo CTABr	118
Tabela 4.37: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio, na presença do tensoativo CTABr	120
Tabela 4.38: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150 °C e na presença do CTABr	121
Tabela 4.39: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento (Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio, a 100°C, 150°C e na presença do tensoativo CTABr)	122

Tabela 4.40: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr ... **124**

Tabela 4.41: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr **125**

Tabela 4.42: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150 °C e na presença do CTABr **126**

LISTA DE FÓRMULAS

Equação 3.1: Lei de Bragg	39
Equação 3.2: Cristalinidade da estrutura microporosa	41
Equação 3.3: Equação linearizada do método BET	45
Equação 3.4: Constante relacionada ao calor de adsorção do gás	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_1 – Área da 1ª curva de adsorção de NH_3 ,
 A_2 – Área da 2ª curva de adsorção de NH_3 ,
AlPO – Peneiras moleculares os óxidos de alumínio e fósforo
 A_T – É a Acidez Total da amostra analisada,
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
(C) (%) – Cristalinidade da estrutura microporosa da mordenita
CMC – Concentração micelar crítica
CMT – Temperatura micelar crítica
CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio
DRX – Difração de raios X
 E_a – Energia de ativação
EDX – Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
FAU – Fórmula estrutural da zeólita faujasita
Força 01 – Fraco e Moderado (100°C – 400°C)
Força 02 – Forte (400°C – 600°C)
FTIR – Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier
 h – É igual à diferença entre as linhas bases da amônia e do hélio
HTS – Método hidrotérmico
($\sum I$) – Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511),
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA – Associação Internacional de Zeólitas;
Massa Cat. – Massa de catalisador utilizado,
MOR - Mordenita
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFI – Código da International Zeolite Association para representar a topologia MFI
M41S – Família de materiais mesoporosos, que inclui a MCM-41, MCM-48 e MCM-50
NaOH – Hidróxido de sódio
PHAPTMS – Fenilaminopropil-trimetoxissilano

(Q) – Razão das intensidades dos picos (111) e (310)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBA-15 – Sílica mesoporosa hexagonal descoberta por pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara

SBU - Unidades de Construção Secundária (Secondary Building Units)

SDA - Agente Direcionador de estrutura

SDS - Dodecil sulfato de sódio

STI = Estilbita

TEOS – Tetraetilortossilicato

TMAOH – Hidróxido de tetrametilamônio

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

TPD-NH₃ – Dessorção de amônia à temperatura programada

ZSM-5 – Zeolite Socony Móbil - 5

λ – Comprimento de onda da radiação

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	01
1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II	04
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 – ZEÓLITAS	04
2.1.1 – Definição e Histórico	04
2.1.2 – Tipos de zeólitas	05
2.1.3 – Estrutura das Zeólitas, Classificação e Propriedades Gerais	06
2.1.4 Aplicações de zeólitas	13
2.1.5 – Estrutura da Mordenita	14
2.1.6 – Síntese de Zeólitas	18
2.1.6.1 – Rotas de Síntese	20
2.1.6.2 – Método de síntese hidrotérmico	24
2.1.7 – Formação de mesoporos	26
2.1.8 – Tratamento Pós-Síntese	27
2.1.9 – Direcionadores	27
2.1.9.1 – Direcionadores de Estrutura	28
2.1.9.2 – Direcionadores de Mesoporosidade	28
CAPÍTULO III	29
3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. – REAGENTES UTILIZADOS	29
3.2. – SEQUÊNCIA DAS FASES EXECUTADA NO EXPERIMENTO	30
3.3. – SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA	31
3.3.1. – Síntese da mordenita com SAR 20	32
3.3.2. – Síntese da mordenita com SAR 40	32

3.3.3 – Nomenclatura das amostras sintetizadas	32
3.4. – TRATAMENTO ALCALINO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS MOR20 E MOR40	33
3.4.1 – Esquema do Tratamento alcalino da série de amostra com SAR20 (MOR20) ...	34
3.4.2 – Esquema do Tratamento alcalino da série de amostra com SAR40 (MOR40) ...	35
3.4.3 – Tratamento alcalino a 100°C das amostras primitivas MOR20 e MOR40	35
3.4.4 – Tratamento alcalino a 150°C das amostras primitivas MOR20 e MOR40	36
3.5. – CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS	37
3.6. – TROCA IÔNICA DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS	37
3.7. – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS	38
3.7.1 – Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	39
3.7.2 – Caracterização por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	42
3.7.3 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	43
3.7.4 – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD)	46
3.8. – AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS ...	49
CAPÍTULO IV	52
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 – CARACTERIZAÇÃO	52
4.1.1 – Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	52
4.1.1.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR 20)	57
4.1.1.1.a) comparação entre (MOR20-PRI), (MOR20-TIO) e as derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), (COM ou SEM CTABr) a (100°C ou 150°C)	57
4.1.1.1.b) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	60
4.1.1.1.c) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	61
4.1.1.1.d) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	62

4.1.1.1.e) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	63
4.1.1.1.f) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	65
4.1.1.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR 40)	66
4.1.1.2.a) Comparação entre (MOR40-PRI), (MOR40-TIO) e as derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C)	66
4.1.1.2.b) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	68
4.1.1.2.c) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	70
4.1.1.2.d) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	71
4.1.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) – COMPOSIÇÃO QUÍMICA	72
4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TEXTURAL	73
4.1.3.1 – Série de amostra com SAR 20 (MOR20)	75
4.1.3.1.a) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), (com ou sem CTABr) a (100°C ou 150°C)	75
4.1.3.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	77
4.1.3.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr À 100°C ou 150°C variando a concentração da base	79
4.1.3.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	80
4.1.3.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	82
4.1.3.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, com CTABr à 150°C	83
4.1.3.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR40)	85
4.1.3.2.a) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C)	85

4.1.3.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	87
4.1.3.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	89
4.1.3.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, com CTABr à 150°C	90
4.1.4 – CARACTERIZAÇÃO POR DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (TPD-NH ₃)	92
4.1.4.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR20)	93
4.1.4.1.a) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras tratadas com (NaOH ou TMAOH), (com ou sem CTABr) a (100°C ou 150°C)	93
4.1.4.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	96
4.1.4.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	97
4.1.4.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	99
4.1.4.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	101
4.1.4.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	103
4.1.4.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR40)	115
4.1.4.2.a) Comparação entre (MOR40-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr A (100°C ou 150°C)	115
4.1.4.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	117
4.1.4.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	119
4.1.4.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	110
4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA	112
4.2.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR 20)	113

4.2.1.a) Comparação entre (MOR20-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), (com ou sem CTABr) a (100°C ou 150°C)	113
4.2.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	115
4.2.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, COM CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	116
4.2.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base	117
4.2.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras deriva das tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base	119
4.2.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	120
4.2.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR 40)	121
4.2.2.a) Comparação entre (MOR40-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C)	121
4.2.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	123
4.2.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base	124
4.2.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C	125
CAPÍTULO V	127
5.0 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	127
CAPÍTULO VI	130
6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
CAPÍTULO VII	141
7.0 – APÊNDICES	141

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de mordenitas apresentando mesoporosidade e diferentes composições de rede por tratamentos alcalinos pós-síntese na presença ou não de um agente tensoativo catiônico.

Para que tal objetivo fosse atingido, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Síntese de uma amostra de mordenita apresentando relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20;
- Síntese de uma amostra de mordenita apresentando relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 40;
- Tratamentos alcalinos com soluções de Hidróxido de Sódio ou Hidróxido de Tetrametilamônio, em três níveis de concentrações, nas temperaturas de 100°C ou 150°C, na presença ou não de Brometo de Cetiltrimetilamônio.
- Caracterização de todas as amostras sintetizadas por diversas técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, Dessorção de Amônia a Temperatura Programadas (TPD- NH_3).
- Avaliação Catalítica das amostras obtidas utilizando a reação do craqueamento de n-heptano a 380°C.

CAPÍTULO I

1.0 – 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. (1)

As zeólitas, materiais cristalinos microporosos, têm se consolidado ao longo da segunda metade do século XX, e nestas primeiras décadas do século XXI, como importantes catalisadores em processos da indústria de refino de petróleo e da indústria química e petroquímica, assim como no controle ambiental. (2) Esse amplo espectro de aplicações está relacionado às propriedades físicas e químicas desses materiais, que podem ser controladas durante a sua preparação, visando a uma aplicação específica. Além de seu particular sistema de microporos, as zeólitas apresentam propriedades específicas, que as diferenciam de outros materiais, tais como sua acidez ou basicidade superficial e sua capacidade de troca iônica. (3)

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídas por metais alcalinos ou alcalinos terrosos e baseadas em uma estrutura rígida com canais e cavidades bem definidos, com grande variedade de aplicações tecnológicas. Estas cavidades contêm cátions metálicos permutáveis e podem manter moléculas hospedeiras. (4) Devido à sua estrutura cristalina, as zeólitas exibem distribuição de tamanho de poros limitada e uniforme, o que permite sua aplicação em processos de adsorção, como peneiras moleculares e catalisadores com diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, de produto, de reagente e de estado de transição. (3) (5)

As zeólitas são componentes promissores conhecidos na catálise ácida. A transferência de massa para os sítios ativos ácidos nos microporos das zeólitas é de grande importância, uma vez que a eficiência da zeólita pode ser limitada pela presença de apenas microporos em sua estrutura. (6) A limitação difusional pode ser usada para controlar benéficamente a seletividade de um determinado produto da reação catalítica, porém, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas nos microporos das zeólitas, limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, como consequência, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis, como a formação de coque. (7)

As zeólitas são largamente utilizadas em processos envolvendo reações orgânicas catalisadas por ácidos nas áreas de refino de petróleo e petroquímica. Entre estes, o craqueamento catalítico de gasóleo é um dos processos mais importantes no qual são utilizadas zeólitas. Este uso de zeólitas se deve, em grande parte, a possibilidade de controle do diâmetro de seus poros e de sua topologia, assim como da densidade e da força de seus sítios ácidos e de suas propriedades de adsorção. Estas propriedades podem ser ajustadas na

síntese, onde podemos obter uma grande variedade de estruturas e composições através de modificações nas condições de cristalização. Além disto, podemos ajustar várias propriedades das zeólitas através de tratamentos pós-síntese, como desaluminização utilizando diferentes técnicas e troca-iônica com vários tipos de metais. Desta forma, podemos adequar estes materiais para catalisar diversos tipos de reações que necessitem de sítios ácidos para ocorrer.

Uma das limitações do uso de zeólitas como catalisadores é o fato de somente existirem estruturas estáveis apresentando tamanho de poros de até cerca de 8 Å. Desta forma, moléculas apresentando diâmetros cinéticos maiores que este valor não conseguirão ter acesso aos poros das zeólitas, fazendo com que o uso destas seja restrito aos processos envolvendo moléculas relativamente pequenas. (8)

Um dos processos mais importantes no refino do petróleo é o craqueamento catalítico de gasóleo, que é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, sendo que as moléculas de alguns destes ultrapassam o limite de cerca de 8 Å, mencionado acima, para ter acesso aos sítios ácidos localizados no interior dos cristais de zeólitas. Nos catalisadores de craqueamento em leito fluidizado, normalmente é incorporada uma matriz ativa responsável por um craqueamento preliminar destas moléculas mais pesadas em moléculas mais leves, que terão acesso aos poros da zeólita, que atua como o componente ativo principal destes catalisadores. Geralmente é utilizada como matriz ativa uma alumina com propriedades ácidas. (9)

As reservas de petróleo descobertas nos últimos anos no mundo, de forma geral, e no Brasil, em particular, são constituídas em sua maior parte por óleos pesados. Para o processamento destes óleos, se faz necessária cada vez mais a presença de uma matriz ativa nos catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Materiais contendo maiores diâmetros de poros são necessários para o craqueamento de óleos pesados e para a conversão catalítica de moléculas maiores. (5)

Zeólitas apresentando mesoporosidade seriam um potencial componente para uma matriz ativa de catalisadores de FCC, uma vez que estes mesoporos facilitariam a difusão de moléculas relativamente grandes. Uma das formas de obter zeólitas apresentando mesoporos é a síntese de amostras apresentando cristais de tamanho nanométrico. (10) Nestas amostras, os mesoporos são originários dos espaços interpartícula. Outra forma é a obtenção de mesoporosidade intrapartícula. Para a obtenção deste tipo de material dois tipos de procedimentos podem ser adotados: a síntese direta e tratamentos pós-síntese. (11) Este último é o que será empregada no presente trabalho. Onde envolve a síntese da zeólita e posterior tratamento para extração preferencial de um dos seus constituintes, o silício. (12)

Dentre os procedimentos para a obtenção de zeólitas apresentando mesoporos por tratamentos pós-síntese podemos destacar os tratamentos hidrotérmicos, tratamentos ácidos, ciclos de tratamentos hidrotérmicos seguidos por tratamentos ácidos, lixiviação alcalina, tratamentos químicos (hexafluorsilicato de amônia, tetracloreto de silício, etc.).

Em relação aos tratamentos pós-síntese em meio alcalino, dois procedimentos são relatados na literatura. No primeiro, denominado de recristalização, é feito um tratamento com

uma solução alcalina diretamente. Neste tipo de procedimento, relata-se que ocorre a formação de uma mistura de fases zeolíticas e mesoporosas.

No segundo tipo de tratamento alcalino, denominado surfactante templating, a amostra é suspensa em uma mistura alcalina contendo um tensoativo (brometo de cetiltrimetilamônio). Neste tipo de procedimento é relatado que ocorre a formação de mesoporos de tamanho controlado.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a síntese da mordenita contendo microporos através da síntese em meio hidrotérmico e tratamentos pós-síntese em meio alcalino do tipo surfactante templating.

Os materiais obtidos foram caracterizados usando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), para verificar a formação da fase mordenita; Raios X por Energia Dispersiva, para verificar a composição química das amostras, análise por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, para determinar as propriedades texturais; e a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), para determinação da acidez e distribuição de forças ácidas. Realizou-se ainda a avaliação catalítica das amostras através da reação de craqueamento de n-heptano a 380°C.

Este documento encontra-se dividido em sete capítulos. No capítulo I foi apresentada esta breve introdução e contextualização sobre o assunto. No capítulo II é abordado o embasamento teórico, dissertando sobre a catálise, a síntese e as características da zeólita, a estrutura da mordenita, a síntese em meio hidrotérmico, os direcionadores de mesoporosidade. O capítulo III aborda a preparação das amostras e os métodos utilizados na caracterização e avaliação. No capítulo IV tem-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos. No capítulo V, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros. No capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento desta dissertação e no capítulo VII é um apêndice com todas as tabelas com os dados que embasaram o conteúdo deste trabalho e que não constam no corpo do mesmo.

CAPÍTULO II

2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ZEÓLITAS

2.1.1 – Definição e Histórico

As zeólitas são materiais complexos, consistindo no maior grupo de silicatos com estrutura aberta. (13) (14) A primeira zeólita, hoje identificada como estilbita, Figura 2.1, foi descoberta em uma mina de cobre na Suécia em 1756, pelo químico e mineralogista Axel Crönstedt. (15) Esses minerais foram denominados zeólitas, nome de origem grega, composto pelas palavras “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), devido à sua capacidade de liberar vapor d’água sob aquecimento. Até o presente momento, foram descobertas sessenta e sete zeólitas naturais, sendo algumas delas encontradas em abundância na natureza. (16) Mas, são conhecidas mais de 206 estruturas zeolíticas, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas. (17) Apesar disso, as zeólitas sintéticas são mais empregadas comercialmente, devido à sua maior uniformidade em composição, sua pureza elevada e a possibilidade de modelar as suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicações industriais específicas. (18)

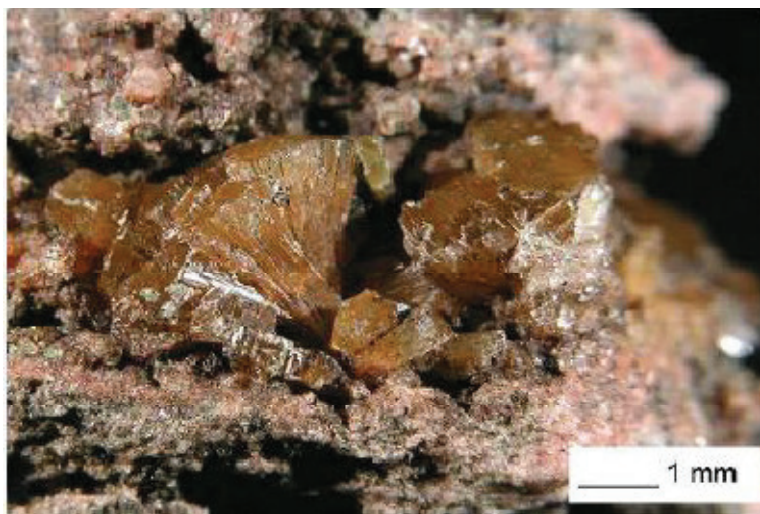


Figura 2.1 – Zeólita estilbita descrita por Cronstedt.

Fonte: Adaptado de MIGNONI, 2012. (19)

Segundo Mascarenhas; Oliveira e Pastore, (20) 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.

2.1.2 – Tipos de Zeólitas

a) Zeólitas naturais

Zeólitas naturais ocorrem, comumente, como constituintes menores em cavidades de rochas vulcânicas e basálticas. (21) O início da comercialização das zeólitas naturais chabazita, erionita e mordenita como peneiras moleculares foi datada em 1962, e marcada pela introdução de tais zeólitas como novos materiais adsorventes em várias aplicações relacionadas a secagem de gás natural “ácido”, devido as suas características superiores. (22) As zeólitas naturais apresentam baixa razão Si/Al, uma vez que os agentes de estrutura orgânicos necessários para a formação de zeólitas siliciosas estão ausentes. (22) As estruturas zeolíticas são de grande interesse na área da catálise, apesar de suas formas naturais possuírem baixo valor agregado. Isto ocorre devido a uma série de fatores associados dos quais pode citar a presença de impurezas indesejadas, composição química variável e propriedades catalíticas não otimizadas em sua forma natural. (23)

b) Zeólitas sintéticas

Entre 1930 e 1940, Barrer e seus colaboradores, (24) replicaram o processo de cristalização da zeólita natural sob condições de temperatura e alcalinidade severas, e foram capazes de produzir a primeira zeólita sintética em tempos de reação que variaram de horas a dias. (5) Seguindo o pioneirismo de Barrer (24) e Milton (25) vários outros tipos de zeólitas foram sintetizados.

O histórico das zeólitas sintéticas teve início em meados de 1940, a partir da descoberta da mordenita (MOR) e das zeólitas comercialmente significativas, denominadas de A (“*Linde Type A*”), X (“*Linde Type X*”) e Y (“*Linde Type Y*”). A partir de estudos de tais zeólitas, tornou-se possível aplicação mais específica por meio da obtenção de materiais com propriedades superiores, como o desenvolvimento de zeólitas com maior tamanho de poros em relação às de origem natural. (26) (27) A composição química de zeólitas sintéticas enfatiza a possibilidade de conter cátions orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, Na⁺, íons de amônio quaternários e prótons, o que não ocorre nas zeólitas naturais. (28)

As zeólitas sintéticas podem ser classificadas ainda de acordo com o teor de sílica (razão Si/Al) em baixo, intermediário, e alto:

Zeólitas com baixo teor de sílica: A composição de suas estruturas são consideradas “saturadas” em alumínio com razão Si/Al de aproximadamente um, com isso apresentam alto conteúdo de cátion e capacidade de troca iônica. (22) (29)

Zeólitas com intermediário teor de sílica: Com o objetivo de aprimorar a estabilidade térmica e ácida, a superfície das zeólitas com teor intermediário de sílica permanece heterogênea e com alta seletividade para moléculas de água e as demais polares. (22)

Zeólitas com alto teor de sílica: Caracterizadas pela homogeneidade de sua superfície com seletividade hidrofóbica organofílica, adsorvendo mais fortemente as moléculas orgânicas menos polares e interagem fracamente com a água e demais moléculas fortemente polares. (22)

Devido à grande variedade de zeólitas com as mais diferentes composições, elas podem ser usadas como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox ou bifuncionais. Porém, na maioria das aplicações, as zeólitas são usadas como catalisadores ácidos ou bifuncionais. (30)

2.1.3 – Estrutura das Zeólitas, Classificação e Propriedades Gerais

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta e sua estrutura é composta de TO_4 , onde “T” (T = Si, Al) está coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. (31) Geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contra-íons. Estruturalmente, estes materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo $[SiO_4]$ ou $[AlO_4]^-$ que se ligam entre si, através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção. (18) (13) A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes maneiras, pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional. (16)

A Figura 2.2 (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. (32)

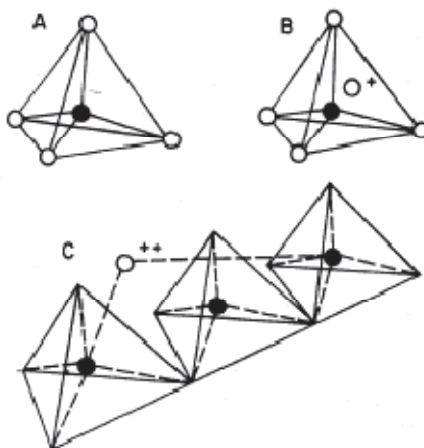


Figura 2.2 – Unidades estruturais básicas das zeólitas.

(A) – Átomos de Si no centro; (B) – Átomos de Al no centro;

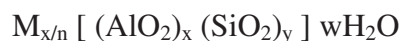
(C) – Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

Fonte: LUZ, 1995. (32)

A estrutura resultante possui cargas negativas, que são geradas durante a substituição de átomos de silício da rede por átomos de alumínio. Estas cargas são compensadas por íons positivos, chamados de cátions de compensação, (33) que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema; a sua distribuição, na estrutura, depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita. (34) Na estrutura das zeólitas, a quantidade de átomos de silício e de alumínio presentes na rede pode variar em uma ampla faixa, desde a razão Si/Al unitária até um valor tendendo ao infinito, que

corresponde a materiais contendo apenas átomos silício, tais como os polimorfos da sílica (SiO₂). Cabe ressaltar que a maioria das zeólitas só pode ser obtida em uma faixa de razão Si/Al limitada, que depende da estrutura. De acordo com a regra de Loewenstein, a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, uma vez que a existência de tetraedros AlO₄⁻ adjacentes não é possível, devido à repulsão entre as cargas negativas. (29)

Segundo Afonso e colaboradores, (35) 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⁺, NH₄⁺, La³⁺, 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. (18)

O silício pode ser considerado o elemento principal para a estrutura cristalina de uma zeólita e o alumínio é o elemento que o substitui mais facilmente. (36) A razão Si/Al pode variar de 1 até infinito, onde é a forma contendo apenas silício (SiO₂ polimórfico). O limite de Si/Al = 1 surge devido ao arranjo de tetraedros adjacentes de [AlO₄]⁻ não serem favoráveis, devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas. (31) Segundo a regra de Loewenstein, há uma alternância entre os átomos de Al e Si nos sítios tetraédricos, ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e não existe ligação Al-O-Al. (32) As estruturas constituídas exclusivamente por Si e O são neutras, visto que cada átomo de O é compartilhado por dois tetraedros. Com o aumento da relação Si/Al, a zeólita se torna mais hidrofóbica, e quando essa relação tende a infinito, esse material fica completamente sem água adsorvida. (37) Na Figura 2.3 encontra-se a representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.

A classificação das zeólitas em grupos distribuídos de acordo com as unidades de construção secundária (*Secondary Building Units*, SBU), são derivações do trabalho desenvolvido por Breck. (34) Todas as estruturas conhecidas das zeólitas são descritas em SBU, como mostrado na Figura 2.4, onde estão representados os aluminossilicatos sem os cátions de compensação ou água adsorvida.

As SBU's são estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros, que são as unidades primárias, gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais. (35) Diferentes combinações das SBU's permitem a construção de unidades mais complexas. Várias combinações são possíveis, envolvendo cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros. (18)

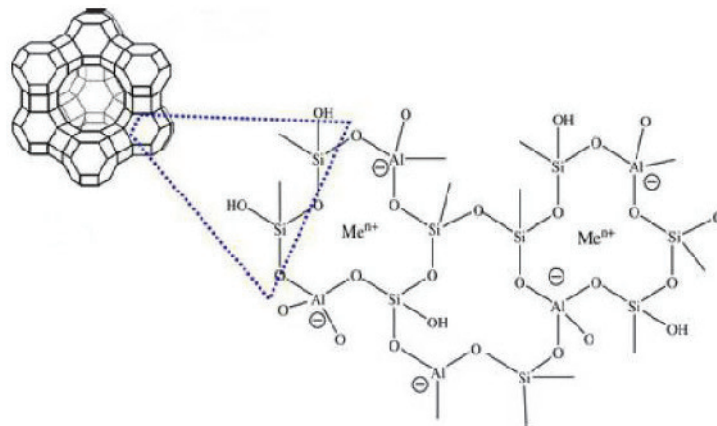


Figura 2.3 – Representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.
 Fonte: adaptado de VALDÉS; PEREZ-CORDOVES; DIA-GARCIA, 2006. (36)

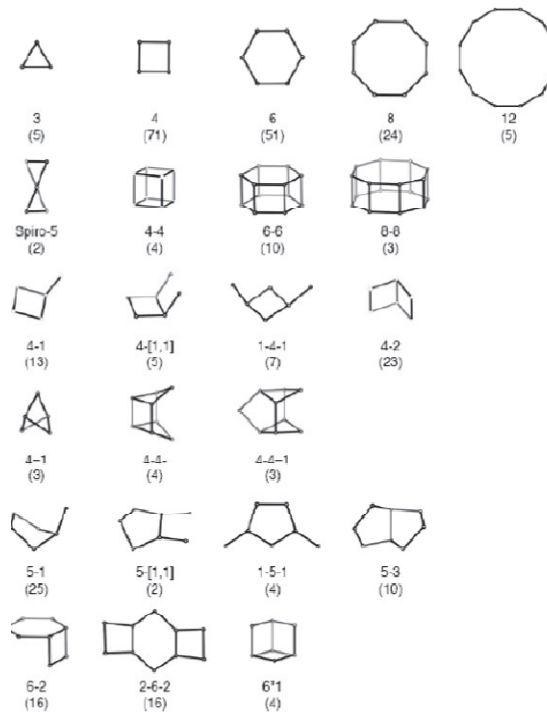


Figura 2.4 – Unidades de construção secundária – o número entre parênteses é a frequência de ocorrência.
 Fonte: BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007. (37)

Baseado na topologia da estrutura, Breck classificou as zeólitas em sete grupos, (38) como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Grupos estruturais das zeólitas. Fonte: LUZ, 1995. (32)

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
01	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Philipsita
02	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
03	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
04	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
05	Complexa 4 – 1 T_5O_{10}	Natrolita, Thomsonita
06	Complexa 5 – 1 T_8O_{16}	Mordenita, Epistilbita
07	Complexa 4 – 4 – 1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Estilbita

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. (38) (39). Além da classificação de acordo com a estrutura são classificados dentro da IUPAC de acordo com o tamanho (39). Sendo:

- **microporos** ($< 20 \text{ \AA}$),
- **mesoporos** ($20 - 500 \text{ \AA}$) e
- **macroporos** ($>500 \text{ \AA}$).

As zeólitas também são divididas em três classes: com baixa razão Si/Al (<5), com média razão Si/Al (5 a 10), e alta razão Si/Al (>10). (36) A razão Si/Al é uma propriedade importante, visto que afeta a densidade da carga negativa na rede cristalina, e, consequentemente, a densidade e a força dos sítios ácidos.

Na estrutura das zeólitas, o tamanho da abertura dos poros depende do número de átomos de oxigênio presentes, o que permite que esses materiais também sejam classificados em relação ao tamanho de seus poros. (40) O acesso aos espaços intracristalinos das zeólitas ocorre através dos anéis, formados pelas ligações entre silício, alumínio e oxigênio. Em zeólitas contendo anéis largos, íons e outras moléculas podem entrar nesses espaços intracristalinos. (31)

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa, (4) o que a torna altamente eficiente em processos de adsorção. Os microporos devem ser acessíveis e a rede cristalina deve ser estável o suficiente para permitir a transferência de massa entre o interior e o exterior do cristal. (36)

Materiais porosos são originalmente definidos em termos das suas propriedades de adsorção e são classificados de acordo com o tamanho de poros. (5) As zeólitas são materiais microporosos, de acordo com a classificação de materiais por tamanho de poro segundo a IUPAC, e seus microporos variam de: pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$) a super grandes ($8 - 20 \text{ \AA}$). (39)

O sistema de poros pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar o quão susceptível é uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas de reagente no interior de uma zeólita contendo canais tridimensionais é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais. (39)

Se uma zeólita pode, em princípio, transformar um dado reagente em produto com uma velocidade de reação superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos em seus poros, então a velocidade de reação global será limitada pela taxa de difusão. (41) Devido a essa limitação, tem-se desenvolvido diversos estudos com o objetivo de produzir zeólitas com maior dimensão de poros, logo apresentando maior taxa de difusão, visto que a presença de mesoporos na zeólita pode aumentar a transferência de massa e reduzir o tempo de residência das moléculas nos microporos, além de aumentar a atividade catalítica e a vida útil da zeólita. (42)

O volume interno de uma zeólita consiste de canais e cavidades interconectados, com uma, duas ou três dimensões. O tamanho de poro pode variar de 0,2 a 0,8 nm e o volume de 0,10 a 0,35 cm³/g. (31)

As zeólitas apresentam três tipos de seletividade de forma. (31) (42)

- **Seletividade dos reagentes** – somente moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico podem entrar nos poros e alcançar os canais onde as reações ocorrem, como mostrado na Figura 2.5 a.

- **Seletividade dos produtos** – somente produtos menores que certas dimensões podem deixar os sítios ativos e difundir através dos canais, como mostrado na Figura 2.5 b.

- **Seletividade do estado de transição** – certas reações são evitadas, visto que o estado de transição requer espaço maior do que o disponível na cavidade da zeólita, como mostrado na Figura 2.5 c.

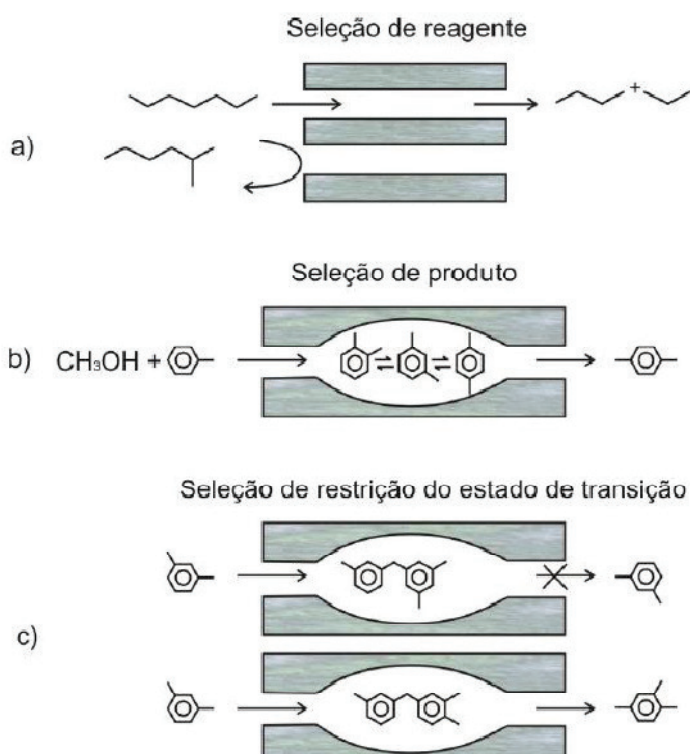


Figura 2.5 – Catálise por seleção de forma: (a) seleção de reagente; (b) seleção de produto e (c) seleção de estado de transição. Fonte: adaptado de SMART; MOORE, 2005. (43)

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, (44) 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.

Devido às suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como: (45) (39) (i) área superficial específica elevada; (ii) dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma; (iii) capacidade de adsorção elevada; (iv) facilidade na separação de reagentes e produtos; (v) possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; (vi) possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e (vii) propriedades ácidas e básicas.

A última propriedade é especialmente importante do ponto de vista de aplicação, uma vez que a maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das reações dos compostos orgânicos são catalisadas por zeólitas ácidas. Esta propriedade é gerada pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted), como mostrado na Figura 2.6. (46) Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água (Figura 2.6). (47) A força ácida de um centro protônico, bem como a sua atividade catalítica, depende de vários parâmetros, tais como: o ângulo da ligação Al-(OH)-Si, a proximidade entre os centros protônicos, a velocidade de troca iônica e a interação com sítios ácidos de Lewis. Diversos estudos, (30) (48) (49) abordando importantes processos do refino do petróleo e da petroquímica conduzidos sobre catalisadores zeolíticos, mostraram que os centros de acidez protônica (sítios ácidos de Brønsted) são altamente ativos nessas reações; quando os sítios ácidos de Lewis estão presentes, eles promovem um aumento da força ácida dos centros protônicos. Nesses casos, a atividade catalítica depende também da acessibilidade dos reagentes ao centro protônico. (30)

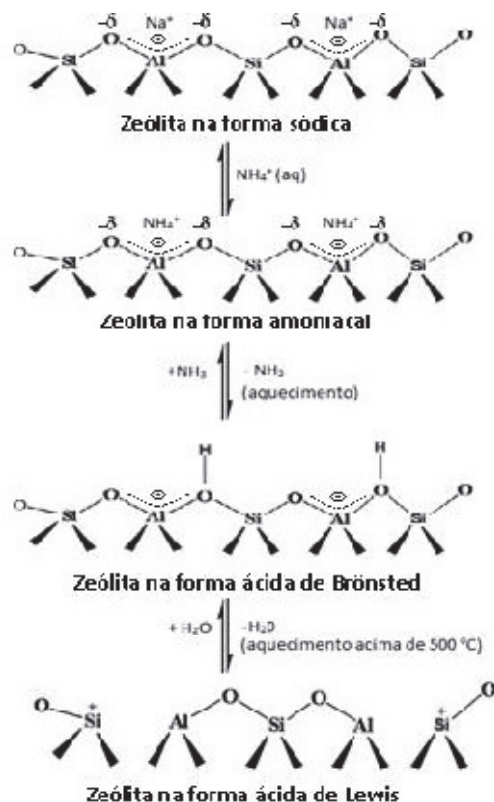


Figura 2.6 – Esquema das reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas (MISTRY, 2012). (50)

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas principalmente à suas superfícies ativas, ao sistema interno de passagem e vazios, ao tamanho das cavidades internas e à propriedade de troca catiônica. (32) As zeólitas tendem a aumentar a força ácida com o aumento da razão Si/Al. (51)

As zeólitas podem apresentar diferentes tipos de sítios cataliticamente ativos, como os sítios ácidos de Brønsted e os sítios ácidos de Lewis. (31) Pela definição da acidez de Brønsted, o sólido deve ser capaz de doar (ou ao menos transferir parcialmente) um próton, que se associa à superfície do ânion. Na acidez de Lewis, o sólido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons, formando assim uma ligação coordenada com a base de Lewis. (52)

A força ácida dos sítios de Brønsted depende, também, de seu ambiente, ou seja, depende da composição química e da estrutura da zeólita. Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas. Além disso, o melhor modo de distinguir grupos hidroxila de forças ácidas diferentes é usando a energia de suas dissociações heterolíticas. (38)

Os sítios ácidos de Lewis estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formadas por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted. (38) Dessa forma, os sítios de Lewis estão associados à alumina fora da rede cristalina, mas podem ser formados, também, por defeitos na estrutura, que geram elementos receptores de um par de elétrons. (53)

Vários estudos, abordando importantes processos de refino do petróleo e da petroquímica conduzidos por catalisadores zeolíticos, mostram que os sítios ácidos de Brønsted (centros de acidez protônica) são altamente ativos nessas reações. Quando os sítios de Lewis estão presentes, promovem um aumento da força ácida dos centros protônicos, (30) melhorando a atividade do material.

A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos apresenta vantagens em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos, como a presença da acidez em seu interior, o que permite ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico. (39) Também, um derramamento de uma carga de zeólitas em uma rodovia traria consequências inócuas comparado a um acidente equivalente com ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos de zeólitas possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado. (54)

Um dos problemas mais frequentes em sistemas que atuam como catalisadores ácidos, em especial os que operam em altas temperaturas, é a formação de resíduos carbonáceos, denominados coque. O coque formado deposita-se na superfície interna e externa dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos e causando a desativação do material. (47) O coque é, em geral, a principal causa da desativação das zeólitas, podendo envenenar os sítios ativos ou bloquear o seu acesso. (55)

2.1.4 – Aplicações das Zeólitas

O uso das zeólitas como catalisadores nos processos petroquímicos começou no início da década de 60. Inicialmente, as zeólitas naturais foram empregadas como catalisadores no craqueamento do petróleo para obter gasolina, diesel, querosene de aviação e óleo de aquecimento. Atualmente, os processos petroquímicos usam as zeólitas e suas diversas formas modificadas. (56)

Antigamente, as zeólitas naturais eram empregadas na fabricação de cimento e concreto. Atualmente, as principais áreas de aplicação das zeólitas naturais são: agricultura; tratamento de água, de efluentes industriais e de licores radioativos; purificação e separação industrial de gases; controle de odores; nutrição animal; como carga na indústria de papel; e troca catiônica (detergentes). (57)

Já as zeólitas sintéticas são intensamente utilizadas em processos catalíticos, assumindo uma das posições de catalisadores mais importantes na indústria química, sendo aplicada industrialmente em processos de: craqueamento de petróleo; hidrocraqueamento; hidroisomerização; alquilação; isomerização; polimerização; síntese orgânica; química inorgânica; e na química fina. (32) Em processos de craqueamento e isomerização, são necessários catalisadores com componentes ácidos, enquanto a hidrogenação requer catalisadores contendo metais nobres. (5)

As principais zeólitas usadas como catalisadores, suas funções e vantagens estão descritas na Tabela 2.2. (58)

Tabela 2.2: Relação e vantagens das principais zeólitas usadas como catalisadores. Fonte: DYER, 1988. (58)

Processo	Catalisador	Vantagem da zeólita
Craqueamento catalítico	REY, REX, HY	Seletividade e altas taxas de conversão
Hidrocrackeamento	X, Y, Mordenita, H-ZSM-5	Altas taxas de conversão
Hidroisomerização	Pt-Mordenita	Converte baixa alimentação de octano, pentano e hexano em alto rendimento
Desparafinação	Pt-Mordenita, ZSM-5	Melhora pontos nobres
Alquilação de benzeno	ZSM-5	Produção de etilbenzeno e estireno com baixa produção de co-produtos
Conversão do metanol para gasolina	ZSM-5	Alta produção de gasolina com alta taxa de octano
Redução NOx	H-Mordenita	Limpeza de efluentes

2.1.5 – Estrutura da 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. (60)

A mordenita (MOR) apresenta como características: (59)

- 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 2.7 – Mordenita em agulhas até 7 mm Washington, EUA.

Fonte: IZA, 2015. (60)

Membro da família das zeólitas com poros largos, a mordenita é constituída por dois sistemas de canais de abertura elíptica bidimensional que se interconectam através da combinação de anéis de cinco tetraedros, Figura 2.8 (a), com 12 membros (átomos de

oxigênio) de 0,65 x 0,70 nm, interconectados por anéis de quatro tetraedros, Figura 2.8 (b), com 8 membros de 0,34x0,48 nm. (61) Os arranjos se repetem até formarem cadeias, Figura 2.8 (c), que se unem para formar lâminas características da zeólita com quatro diferentes tipos de tetraedros cristalograficamente não equivalentes, T1, T2, T3 e T4, como apresentado na Figura 2.8 (d) e na Figura 2.9.

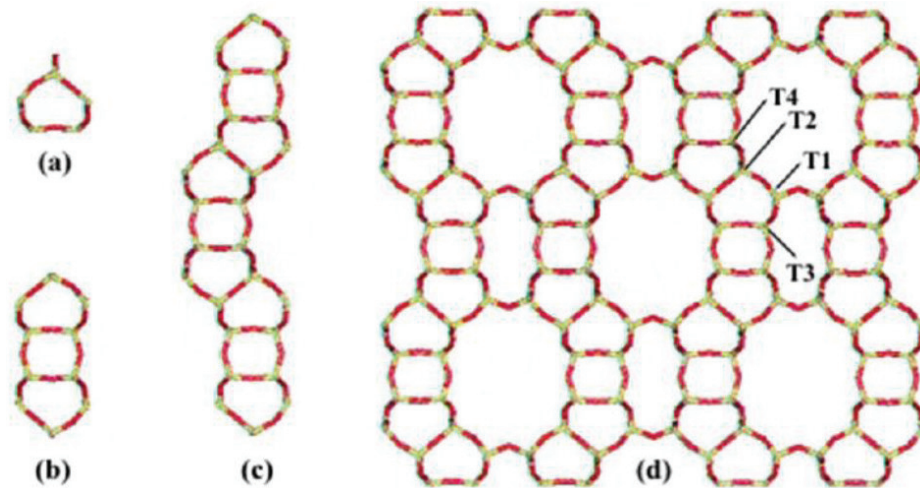


Figura 2.8 – Sistema de canais da mordenita. Fonte: adaptado de MACEDO, 2003. (63)

A mordenita apresenta quatro tipos diferentes de tetraedros, cristalograficamente distintos, como é apresentado na Figura 2.9: T1 e T2 são distribuídos igualmente, representando 66,7% do total dos tetraedros constituintes da célula unitária e o restante dividido entre T3 e T4.

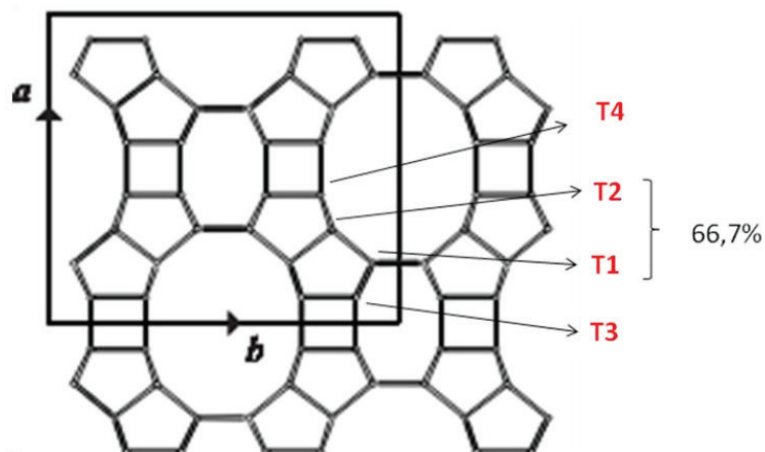


Figura 2.9 – Esquema de construção para a zeólita mordenita. Fonte: Adaptado IZA, 2015. (60)

A mordenita pertence ao grupo espacial $Cmcm$, possui estrutura composta por sistemas de canais de abertura elíptica como é apresentado na Figura 2.12 (a), com sistema cristalográfico ortorrômbico, SBU 5-1 e com dimensões de cela unitária igual a: $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$. (63) Na direção $[001]$ existem dois canais retos: um canal com 12 membros (12MR) com poros de 12 átomos de oxigênio (dimensões $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$) e outro com 8 membros (8MR) com 8 átomos de oxigênio (dimensões $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$), ambos paralelo ao eixo c como é apresentado na Figura 2.12 (a) e (b) respectivamente. Na direção $[010]$ há outro

canal de 8 membros (8MR) com poros de 8 átomos de oxigênio (dimensões 3,4 x 4,8 Å), (18) que liga os dois canais anteriores com abertura de 3,4 x 4,8Å 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 2.12 (b), não há conexão direta entre os tubos adjacentes (12 MRc). (60) Nas Figuras 2.11 (a) e 2.12 (a) está representada a estrutura da mordenita na direção [001] e na Figura 2.10 tem-se a unidade de construção da mordenita. Na Figura 2.12 (b) pode ser observado o sistema de poros da mordenita, com os canais de 8 e 12 átomos interconectados.



Figura 2.10 – Unidade de construção da mordenita.
 Fonte: BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007. (61)

Devido a entrada dos canais de 8 membros ser muito pequena para a maioria das moléculas, a mordenita é geralmente considerada constituída por sistema de poros unidimensionais. (64) O transporte de moléculas em apenas uma direção implica em um processo de difusão mais lento, quando comparado com transporte bi e tridimensional. O transporte é ainda mais afetado quando as moléculas possuem tamanhos aproximados ao diâmetro do poro, pois nesse caso as moléculas são forçadas a se moverem em um único sentido, devido à restrição estérica. (31) Em consequência do seu sistema de poro unidimensional, a mordenita é particularmente susceptível à desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado durante a reação. (55) Dessa forma, a mordenita apresenta como desvantagem o tamanho limitado dos seus canais e a falta de interconectividade.

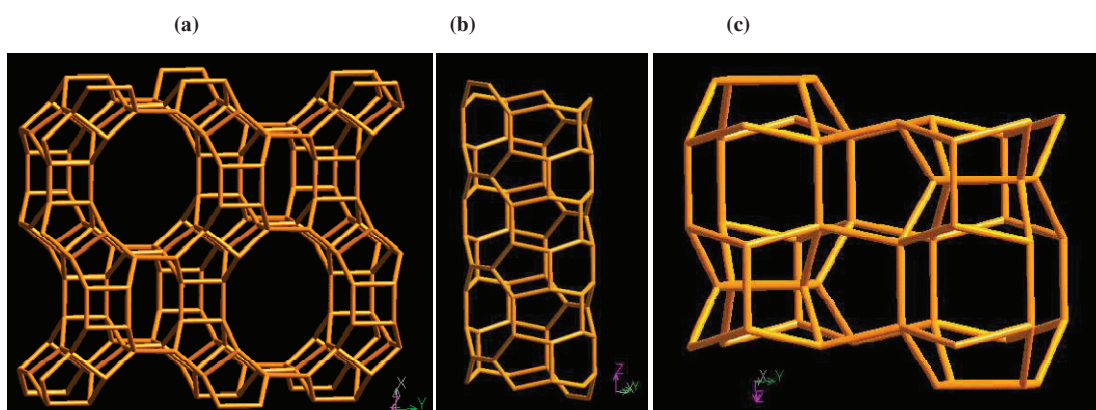


Figura 2.11 – (a) Estrutura da zeólita mordenita na direção [001]; (b) Anéis da zeólita mordenita de 12 membros e (c) 8 membros observados perpendicularmente à direção [001]. Fonte: Disponível em https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12172/12172_3.PDF < Acessado em 29 de dezembro de 2020. (65)

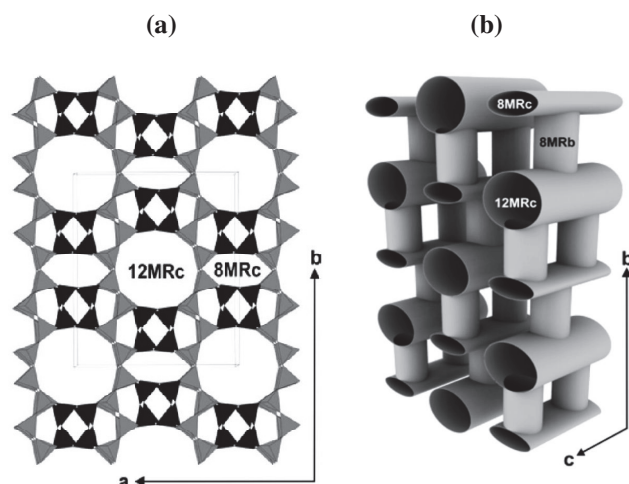


Figura 2.12 – Estrutura da mordenita. Fonte: SHINZATO *et al.*, 2008. (66)

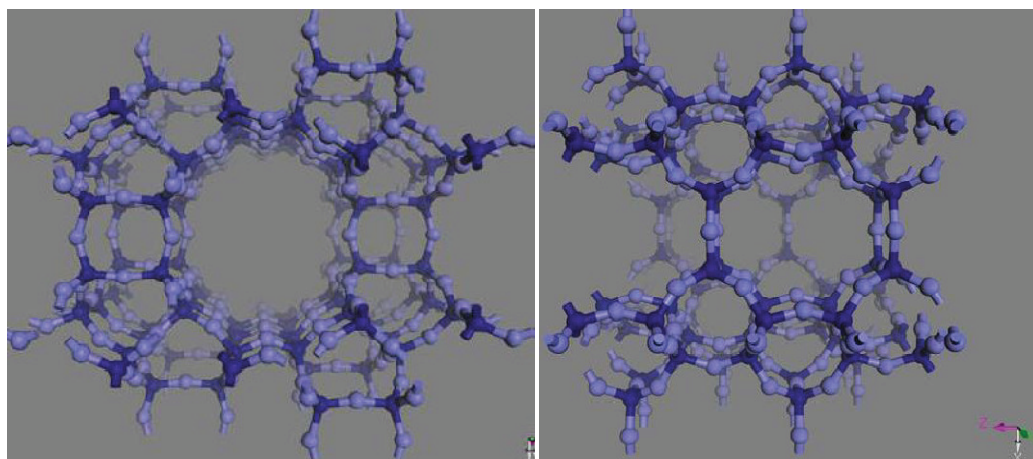


Figura 2.13 – Representação da mordenita ilustrando o anel de 12 e 8 membros respectivamente, onde os átomos claros representam o oxigênio e os átomos escuros representam átomos de alumínio ou silício.

Fonte: NIWA; KATADA; OKUMURA, 2010. (67)

A composição ideal para a mordenita é: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e apresenta superfície interna em torno de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e sua razão Si/Al é relativamente alta, com valores entre 5 e 20. (32) Essa característica concede à mordenita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos. (18)

A mordenita tem sido empregada na catálise de diversas reações, devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica. Dentre elas, podem ser citadas a reforma catalítica, o hidrocrackeamento, a hidroisomerização e a alquilação. (68) Pode ser aplicada também como peneira molecular em processo de separação por adsorção de misturas gasosas ou líquidas. (69) Recentemente, vem se desenvolvendo o uso da mordenita como matrizes para o crescimento de *clusters* semicondutores. As propriedades óticas foram recentemente medidas e demonstraram um comportamento ótico não linear, que pode ser tecnologicamente útil no futuro. (18)

Segundo Bajpai; (70) Aly; Moustafa; Abdelrahman, (71) 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: hidrocraqueamento, 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. (59)

2.1.6 – Síntese de Zeólitas

A compreensão dos processos de síntese de zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo. As sínteses são consideradas bem sucedidas quando é observada a formação de uma única fase de zeólita cristalina pura. (17)

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 2.3. (72)

Tabela 2.3 - Fonte e função dos precursores na síntese de zeólitas.

FONTES	FUNÇÕES
Silício	Unidade de construção primária da estrutura
Alumínio	Origem da carga na estrutura
OH⁻	Agente mineralizante da estrutura
Template	Direcionador de estrutura
H₂O	Solvente

Fonte: CEJKA *et al.*, 2007. (72)

A composição da mistura reacional não é um parâmetro independente para a síntese da zeólita. A composição molar deve ser considerada o fator determinante no resultado da cristalização, uma vez que cada zeólita possui uma composição específica, cujas proporções podem variar muito ou serem extremamente restritas. (5)

A maioria das sínteses de uma zeólita usa aluminato de um metal para prover o alumínio da mistura reacional. Como fonte de silício, os mais usados são os silicatos solúveis e seus hidratos. A maioria das zeólitas são sintetizadas sob condições alcalinas, com o pH, geralmente entre 9 e 13. O íon hidróxido (OH⁻) é definido como agente mineralizante e executa função catalítica crucial no processo de cristalização, (5) influenciando na taxa de nucleação e na razão Si/Al, dependendo do tipo de zeólita. A solubilidade da sílica cresce quase que exponencialmente com a alcalinidade. (73)

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^-) na cristalização da estrutura da zeólita tem as seguintes funções: (1)

- 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.

Um mineralizante é uma espécie química que torna possível a formação de uma fase sólida mais estável a partir de uma fase sólida menos estável, através da dissolução do precipitado no processo de cristalização. (36) A função do agente mineralizante é de despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de aluminossilicatos amorfos até a taxa apropriada. Ele é indispensável para alcançar a supersaturação, que torna possível a nucleação e crescimento dos cristais. (5)

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 seja completamente compreendido, sabe-se que a estrutura da zeólita cresce em torno do mesmo, assim estabilizando certas estruturas dos poros ou subunidades. (72) (74)

Ao lado de um mineralizante e um direcionador de estrutura opcional, a água é adicionada em quantidade estequiométrica necessária para dissolver as fontes de alumínio e silício (5). Devido à sua não-toxicidade, baixo custo, estabilidade e condutividade térmica, a água é usada como solvente na maioria das sínteses de zeólitas. (36)

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.

As condições de preparação da mistura de reação influenciam fortemente na taxa de dissolução do gel, na natureza e na concentração das espécies na fase líquida e, consequentemente, no resultado da síntese. (36) Essas condições incluem o estado físico dos reagentes, o caminho e a ordem de mistura dos reagentes e a homogeneização da mistura. A falta de controle dessas condições altera também a reprodutibilidade dos experimentos.

As impurezas presentes nas matérias primas podem causar perturbações à síntese da zeólita. Esses contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e causar a nucleação de espécies indesejadas. Além disso, eles podem ser solúveis e resultar na formação de diferentes silicatos e metassilicatos na solução, ou podem causar a precipitação de silicatos insolúveis. (75)

A temperatura influencia no tempo de cristalização e na natureza da fase cristalizada. O aumento da temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação quanto a de crescimento

linear, e levará ao aumento da fase densa, visto que a fração de água na fase líquida, que estabiliza o produto preenchendo os poros, irá sair. Porém, a síntese da zeólita é governada pela ocorrência de sucessivas transformações de fase. Logo, existe uma temperatura limite para a formação de cada tipo de zeólita. (5) (76) A temperatura ideal varia de acordo com a zeólita desejada e as condições escolhidas, sendo que o tempo de cristalização pode variar entre alguns minutos até vários meses. (36)

A cristalização ocorre, geralmente, via etapas sequenciais de nucleação da fase, ou fases, ditados pela composição da solução, seguida do crescimento do núcleo por incorporação. A nucleação e a taxa de crescimento do cristal são governadas pela força motriz relacionada à supersaturação. (77) A cristalização geralmente ocorre sob pressão autógena. A influência da pressão tem sido pouco estudada, exceto no caso da formação das zeólitas naturais, onde altas pressões favorecem a formação de estruturas mais densas. (36)

A nucleação, que é a formação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura atômica cristalina, se forma por um mecanismo ou por vários associados. (17) A nucleação primária é conduzida pela própria solução, ou estritamente dentro da solução. Enquanto a nucleação secundária é catalisada pela presença de cristais fontes da mesma fase, e que ocorre com uma menor energia de ativação do que a nucleação primária. Os cristais fontes podem ser adicionados como cristais sementes no início da síntese. (73)

O crescimento do cristal em solução, que é o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo. (17) Existem evidências experimentais de que o tamanho do cristal da zeólita aumenta linearmente durante a maior parte da cristalização. Entretanto, a taxa de crescimento do cristal começa a decrescer no final do processo de cristalização, e o cristal alcança o seu tamanho final quando o aluminossilicato amorfo é completamente dissolvido. (78)

Vários outros fatores podem afetar a síntese da zeólita como, por exemplo, a influência de pequenas quantidades de sais, estudada por Dyer. (58) Outros estudos abordam a influência da agitação da mistura reacional antes e durante a cristalização, bem como o uso de recipientes de vidro, que podem ser atacados pela mistura alcalina e reter pequenos cristais, o que pode contaminar uma síntese seguinte. (73)

2.1.6.1 – 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, (79) 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 ((NH₄)₂SiF₆) e ou tetracloreto de silício (SiCl₄). 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. (80)

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). (5) (81)

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. (72)

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”. (82) (83) A escolha do “soft template” deve ser baseada segundo alguns fatores como: (80)

- **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 poderá 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*.

Pode-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 2.14 (a). A presença destas moléculas na superfície interrompe a energia coesiva e, portanto, reduz a tensão superficial, Figura 2.14 (b). Além disso, como estas moléculas têm um peso molecular elevado e tendência de agregar no solvente forma a chamada micela, Figura 2.14 (c). Nas micelas, os grupos hidrofóbicos (cauda) são dirigidos para o interior do agregado e os grupos hidrofílicos são dirigidos para o solvente. (83) (84) (85).

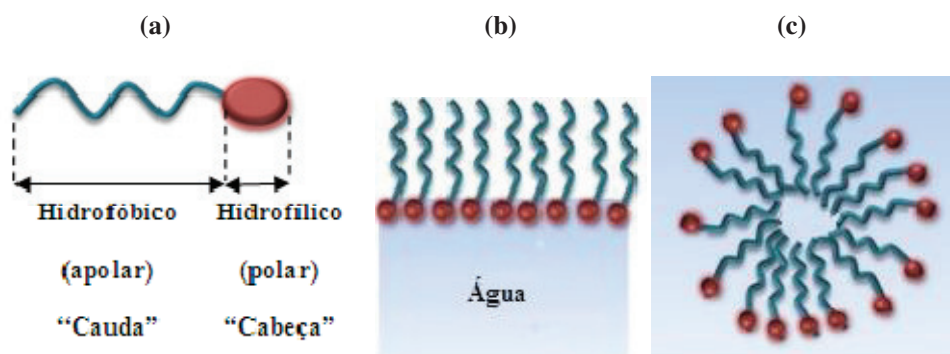


Figura 2.14 – Representação (a) molécula de surfactante; (b) molécula de surfactante em meio aquoso; (c) micela. **Fonte:** Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013. (83)

Segundo Pal; Braumik, (83) 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 2.15. 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. (86)

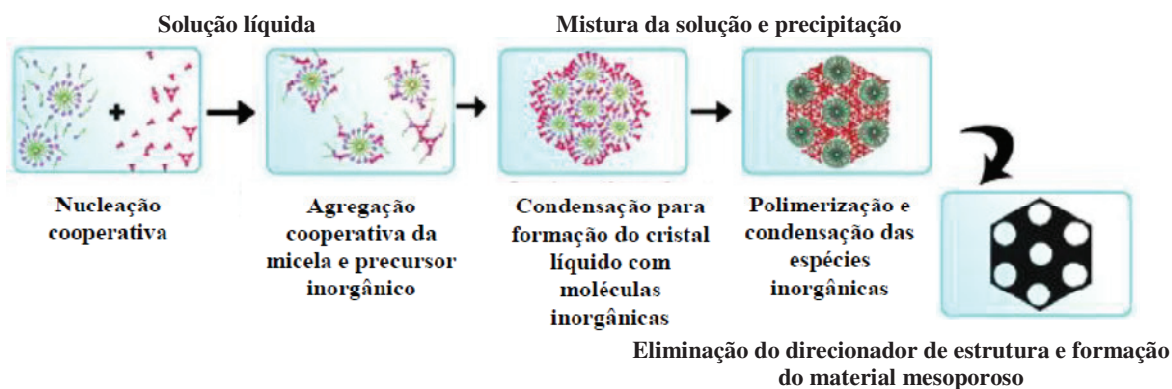


Figura 2.15 – Mecanismo de formação do mesoporo – arranjo.

Fonte: Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013.(83)

Um simples modelo baseado no rearranjo do cristal utilizando um surfactante catiônico como exemplo é apresentado na Figura 2.16. 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 (CTA^+) para dentro dos cristais, Figura 2.16 (b). Quando há 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 2.16 (c). 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. (87)

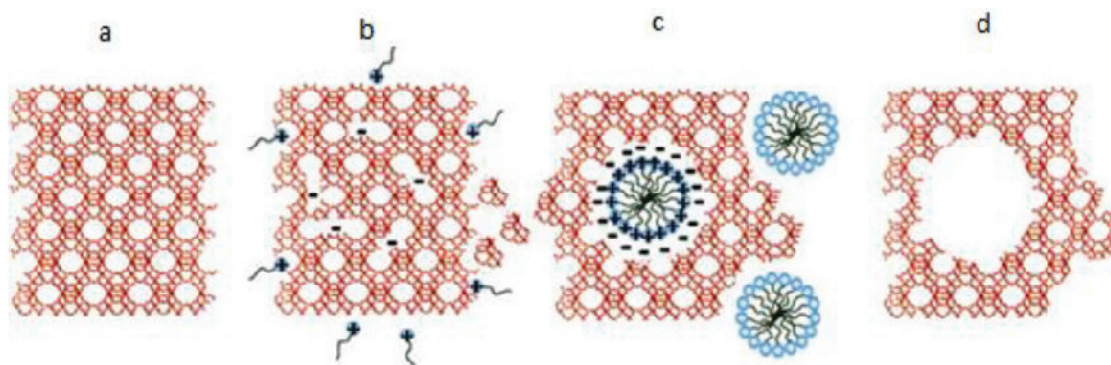


Figura 2.16 – Mecanismo da formação de mesoporos utilizando surfactante.

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

Fonte: Adaptado Martinez; Kunhao, 2015. (87)

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 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 2.17 (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 antiestáticos para plásticos, condicionadores de cabelo e principalmente vem sendo utilizado cada dia mais como agente direcionador de estrutura para formação de mesoporos



Figura 2.17 – Representação da estrutura química do CTABr.
 Fonte: Adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013. (83)

2.1.6.2 – Método de síntese hidrotérmico

A maioria das zeólitas é sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica na presença de vapor autógeno (gerado pelo próprio sistema). (88) Na maioria dos casos, quando os reagentes são misturados, normalmente forma-se um hidrogel ou um precipitado. (5)

A mistura reacional deve ser aquecida em autoclaves seladas sob pressão de vapor autógeno. Após o período de indução, podem-se detectar cristais do produto zeolítico. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por cristais zeolíticos, que são recuperados através da filtração, lavagem e secagem. (89) A evolução da síntese está representada na Figura 2.18 e na Figura 2.19 encontra-se o modelo de autoclave para a realização da síntese hidrotérmica.

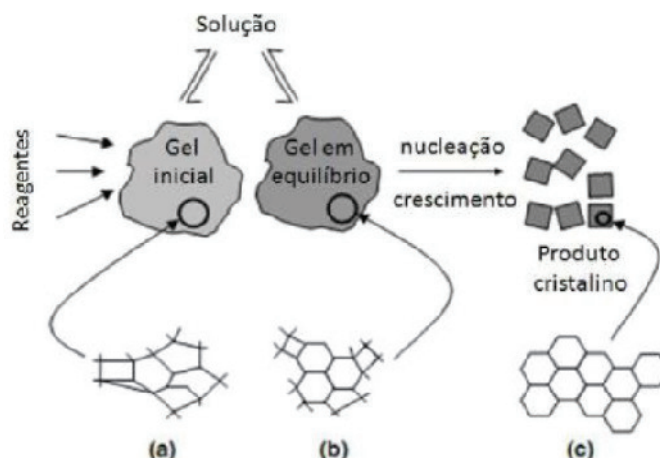


Figura 2.18 – Evolução da síntese desde (a) fase preliminar amorfa, (b) fase secundária amorfa, (c) o produto final cristalino. Fonte: adaptado de CUNDY; COX, 2005. (89)

A síntese hidrotérmica é realizada em meio alcalino e refere-se a reações de soluções aquosas, em um sistema fechado (autoclave), que se processam em condições de alta

temperatura ($> 100^{\circ}\text{C}$) e pressão ($> 1\text{ bar}$). (90) Durante o processo de aquecimento da autoclave ocorre a transformação do material amorfo em zeólita. No tratamento hidrotérmico, as ligações T-O dos precursores são rompidas e são formadas ligações T-O-T do produto cristalino. As ligações químicas dos reagentes e produto são semelhantes, não havendo uma variação significativa de entalpia, de tal forma que, o processo de síntese de zeólitas é controlado por parâmetros cinéticos. (91) O mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: período de indução, nucleação e crescimento dos cristais. (92)

Uma síntese típica de zeólitas pelo método hidrotérmico, Figura 2.19, pode ser resumida nos seguintes tópicos: (89)

- Reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio, são misturados a uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso e alcalino (pH alto);
- A mistura reacional é inserida em autoclave selada e aquecida em temperatura, geralmente, acima de 100°C ;
- Durante um intervalo de tempo após atingir a temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos (período de indução);
- Após o período de indução, o produto cristalino pode começar a ser detectado;
- O material amorfo é, gradualmente, substituído por uma massa equivalente de cristais de zeólita, os quais são recuperados por processos de filtração, lavagem e secagem.

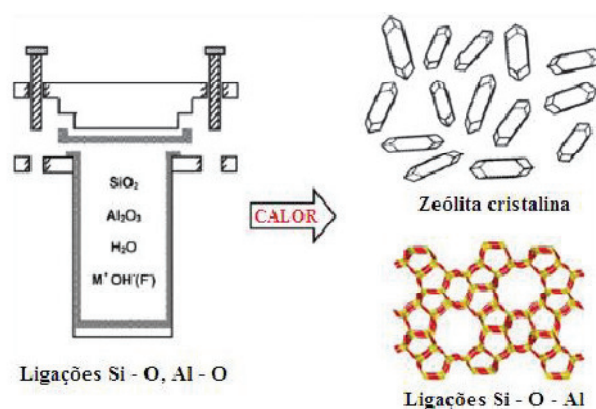


Figura 2.19 – Síntese hidrotérmica de zeólita. Fonte: Adaptado de YU, 2007. (90)

Os reagentes utilizados são: fontes de silício e de alumínio, um agente mineralizante como OH^- , e para zeólitas de alta razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estruturas, sais de amônio quaternário são comumente usados nestes casos. (89) Os cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ e K^+ , são utilizados com o objetivo de neutralizar a carga da estrutura.

As condições de síntese, impostas pelo método, apresentam inúmeros benefícios, destacando-se os dois principais, o aumento da solubilidade efetiva da água e dos reagentes, e a ativação da reatividade dos materiais de origem, a qual é responsável pelo rearranjo e dissolução do gel primário, o que acarreta no aumento da taxa de nucleação e cristalização. (92) A temperatura de reação, composição da mistura reacional, tempo de síntese, tipos de

reagentes e uso de sementes apresentam influência não somente na cinética do processo, mas também o tipo de estrutura formada. (93)

2.1.7 – Formação de mesoporos

Comparados às zeólitas, os aluminossilicatos mesoporosos apresentam acidez e estabilidade hidrotérmica e mecânica baixa, o que limita suas aplicações na catálise. (20) Uma vez que essas propriedades são fundamentais para as aplicações industriais, diversos trabalhos tem sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens das zeólitas e dos materiais mesoporosos, principalmente relacionado à elevada acidez e maior diâmetro de poros. O esquema de uma zeólita contendo mesoporos está representado na Figura 2.20.

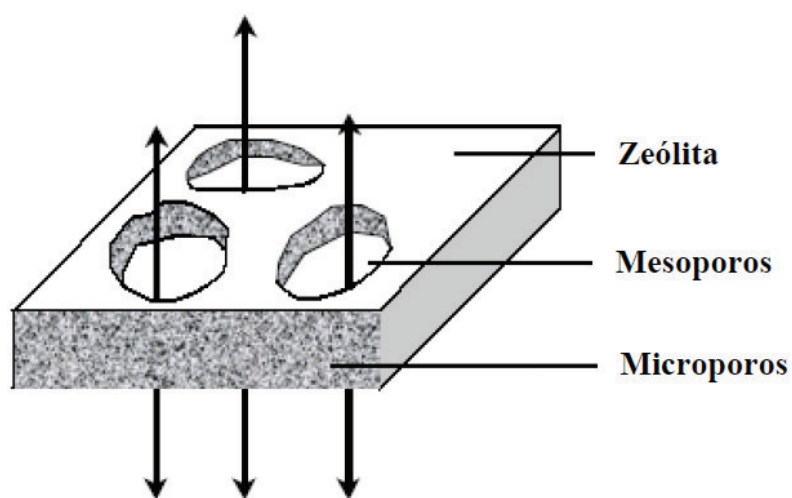


Figura 2.20 – Ilustração da zeólita cristalina contendo micro e mesoporos.
Fonte: adaptado de DONK, 2002. (94)

O interesse quanto à formação de mesoporos na estrutura da zeólita é, geralmente, motivado pelo desejo em melhorar o transporte de moléculas de reagentes para os sítios ativos e de moléculas do produto a partir dos sítios ativos, que estão localizados no interior da zeólita microporosa. (95) Na Figura 2.21 pode ser observado o perfil de concentração de reagentes quando a difusão é o limitante do desempenho catalítico da zeólita convencional (microporosa) e o aumento da difusão em zeólitas contendo mesoporos, mantendo a mesma concentração de reagente no exterior e interior do cristal durante a reação.

O primeiro relato sobre a síntese de zeólitas mesoporosas foi feita por Jacobsen e seus colaboradores. (96) A metodologia desenvolvida corresponde à mistura de compostos carbonáceos à síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5. A ZSM-5 envolvida em carbono é queimada para a remoção do direcionador carbonáceo criando um vazio, cujo tamanho é ajustável ao tamanho do carbono usado. As zeólitas mesoporosas preparadas se mostraram fisicamente estáveis e apresentaram difusividade superior como catalisadores. (97)

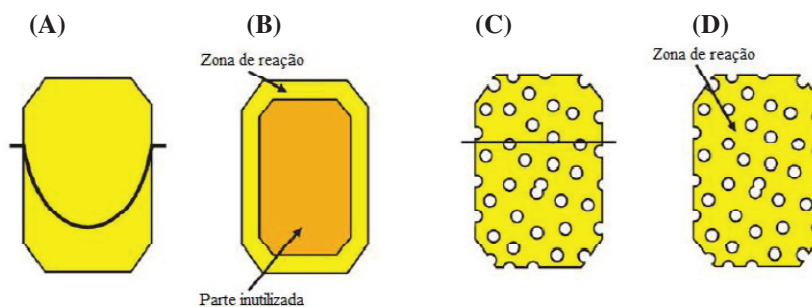


Figura 2.21 – Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalinicos de uma zeólita pela presença de mesoporos (A) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita convencional, contendo apenas microporos; (B) Zona de reação e parte inutilizada no interior da zeólita convencional; (C) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita contendo mesoporos; (D) Zona de reação em uma zeólita contendo mesoporos. Fonte: adaptado de CHRISTENSEN et al., 2007. (95)

2.1.8 – Tratamento Pós-Síntese

Os tratamentos pós-síntese podem interferir no potencial catalítico dos sólidos, e os principais são: os tratamentos térmicos, hidrotérmicos e a extração de alumínio por via ácida, recompondo a rede com silício proveniente de haletos e hexafluorsilicatos, com outros elementos, como Ti, V e Fe, podendo também entrar na composição da rede. (18)

O tratamento pós-síntese das zeólitas sob condições ácidas e básicas resultará na retirada de alumínio ou de silício da rede estrutural da zeólita, no entanto, resulta em vazios na estrutura produzindo mesoporos (98). O tratamento alcalino remove átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita (dessilicção) gerando mesoporos e preservando os átomos de alumínio associados à acidez do material, porém a cristalinidade é fortemente afetada. Este último método foi o aplicado neste trabalho. No entanto, não foi observada grande perda de cristalinidade nas amostras após o tratamento. (99) (6)

O tratamento térmico pós-síntese é considerado um método de baixo custo, de fácil controle e boa reprodutibilidade, no entanto, provoca destruição da estrutura cristalina, pela retirada de alumínio da rede. A remoção seletiva de alumínio altera a razão Si/Al e, consequentemente, modifica as propriedades ácidas e de troca iônica da zeólita. (100) (41)

Apesar de a desaluminação permitir a geração de mesoporos nas zeólitas, ela afeta diretamente as propriedades ácidas das zeólitas, devido à extração de alumínio da rede estrutural. A facilidade de transporte adquirida pela introdução de mesoporos é parcialmente anulada devido à redução da densidade de sítios ácidos, (101) porém, os sítios ácidos remanescentes ficam cada vez mais isolados, logo é esperado um aumento da força ácida. (2)

2.1.9 – Direcionadores

Os direcionadores, modeladores ou *templating* são espécies adicionadas ao meio da síntese para guiar a formação de uma zeólita. Existem os direcionadores de estrutura, que são usados para direcionar a formação de um tipo específico de zeólita, e os direcionadores de mesoporosidade, que são aplicados para formar uma estrutura mesoporosa. Os dois podem ser usados separadamente ou em conjunto. A possibilidade de remover o direcionador sem destruir a rede cristalina é uma questão importante quanto ao uso de agentes direcionadores durante a síntese das zeólitas, (5) uma vez que a liberação dos poros depende da retirada do direcionador.

2.1.9.1 – Direcionadores de Estrutura

Os agentes direcionadores de estrutura são espécies adicionadas à mistura de reação e que contribuem para a formação da rede cristalina durante o processo de cristalização, podendo agir de diferentes maneiras. (5) Em alguns casos já se sabe que: um mesmo direcionador pode resultar em diferentes estruturas cristalinas; ou vários direcionadores podem resultar em uma mesma estrutura; já algumas estruturas necessitam da presença de direcionadores específicos. (73)

Tanto moléculas neutras quanto os cátions e íons podem ser usados como agentes direcionadores de estrutura, podendo ser proveniente de componentes orgânicos ou inorgânicos. (5) Os mais utilizados são os sais de amônio quaternário. (41)

2.1.9.2 – Direcionadores de Mesoporosidade

Os métodos classificados como moldagem supramolecular, indireta e sólida, geralmente empregam um molde de mesoporosidade com um tamanho característico, que, ao ser removido, permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde. (12)

Na moldagem supramolecular é empregado um agregado supramolecular de surfactantes como molde para os mesoporos, que pode ser removido por combustão ou extração com solventes. (41) Como exemplo de modelador supramolecular tem-se: os surfactantes aniônicos, catiônicos, anfóteros, não iônicos e neutros, e os copolímeros di e triblocos anfifílicos. Esses são os direcionadores macios (“*soft templating*”), que atraem atenção devido à sua fácil aplicação e alta eficiência na criação de mesoporosidade. (82) No presente trabalho foi empregado o tensoativo catiônico Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) no tratamento pós-síntese.

Um problema na síntese da zeólita com o uso de direcionadores macios é a força de combinação fraca entre os direcionadores e as espécies silicatos, o que pode resultar na separação entre o surfactante e os cristais zeolíticos durante o processo de cristalização e crescimento. Dessa forma, não ocorrerá a formação de mesoporos, mas sim de uma mistura de um material mesoporoso amorfo e cristais zeolíticos puros. (82)

Na moldagem indireta, ocorre a transformação parcial de um material mesoporoso não zeolítico, previamente sintetizado, em uma estrutura zeolítica hierárquica de poros. O efeito da moldagem é considerado indireto pelo molde não estar presente quando a zeólita é sintetizada. Também é considerada moldagem indireta a deposição controlada de uma zeólita no sistema de poros de um material mesoporoso. (41)

CAPÍTULO III

3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para sintetizar, fazer tratamentos alcalinos visando a dessilicação, caracterizar e avaliar cataliticamente amostras de mordenita. Duas amostras de mordenita de partida, apresentando razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferentes (20 e 40) foram sintetizadas a partir de procedimentos da literatura. Estas foram submetidas a tratamentos alcalinos realizados em duas temperaturas diferentes, com dois tipos de base (NaOH e TMAOH) e com 3 valores de concentração diferentes, na presença ou ausência de um tensoativo catiônico (CTABr). Após os tratamentos alcalinos, as amostras obtidas foram submetidas ao procedimento de troca iônica e calcinação a 550°C . As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando-se várias técnicas e foram avaliadas cataliticamente utilizando a reação de craqueamento de n-heptano.

3.1. – REAGENTES UTILIZADOS

As características e a procedência dos reagentes empregados estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: As características e a procedência dos reagentes empregados na Síntese, no tratamento alcalino, na troca iônica e na caracterização das zeólitas mordenitas primitivas e suas derivadas.

NOME	FÓRMULA MOLECULA	FABRICANTE
Sílica Pirolisada (Aerosil 200)	SiO_2	Degussa
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Aluminato de Sódio	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Água Deionizada	H_2O	(-)
Hidróxido de Tetrametilamônio	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$	Vetec
Brometo de cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Vetec
Acetato de Amônio	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Vetec

3.2. – SEQUÊNCIA DAS FASES EXECUTADA NO EXPERIMENTO

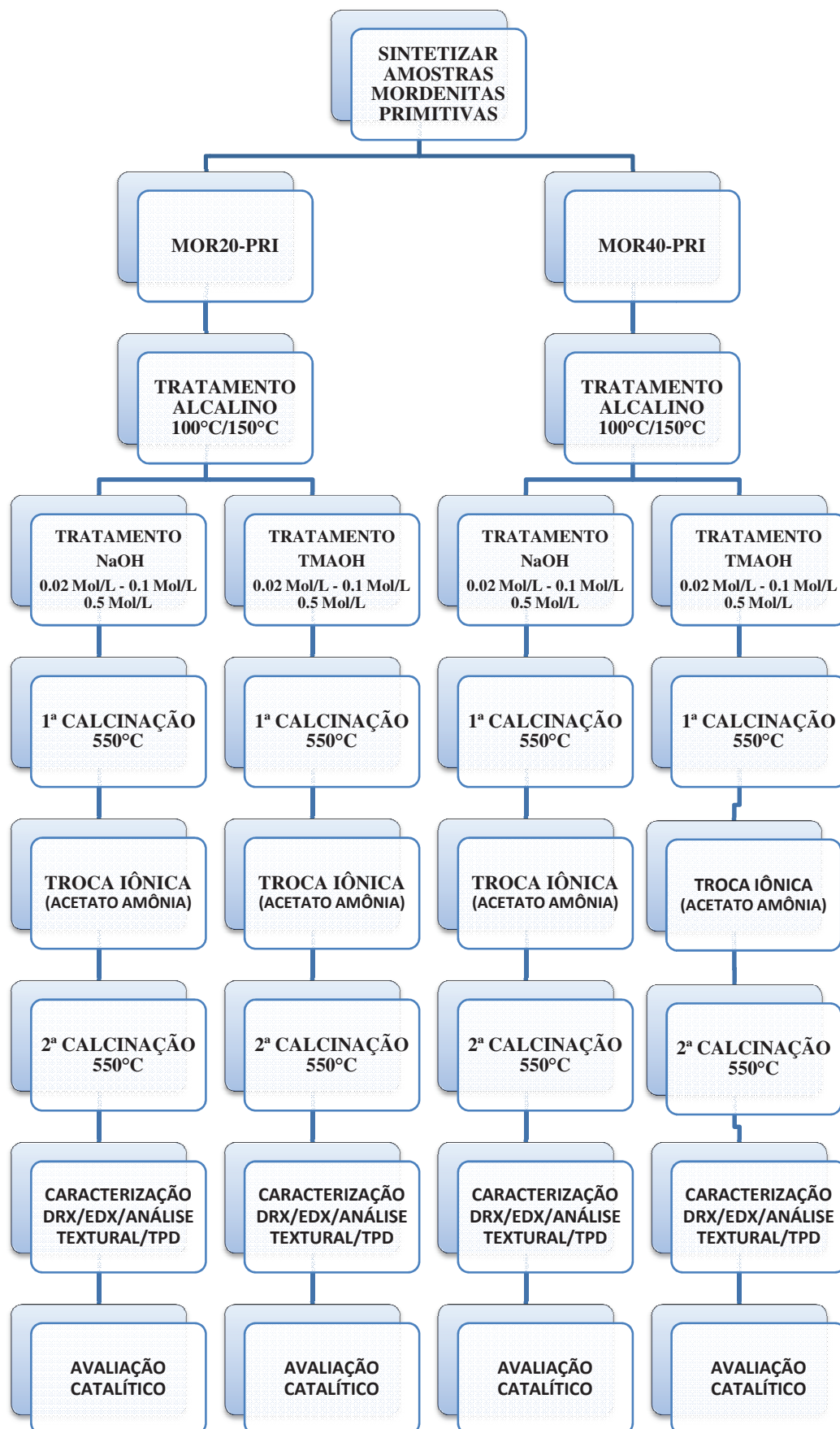


Figura 3.1 – Sequência das fases executada no experimento.

3.3. – SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA

Para obtenção das amostras mordenita primitivas MOR20 e MOR40, através da síntese hidrotérmica, a preparação do gel de síntese foi realizada de acordo com o método proposto por Kim e Ahn. (102) No qual, as misturas reacionais apresentam composições molares iguais a: 20 SiO₂: 1 Al₂O₃: 6 Na₂O: 600 H₂O e 40 SiO₂:1,0 Al₂O₃:12,0 Na₂O:1600 H₂O, respectivamente para MOR20 e MOR40. Ambas as formações dos géis de sínteses seguem o esquema da **Figura 3.2**, abaixo. Diferindo apenas nas quantidades de reagentes.

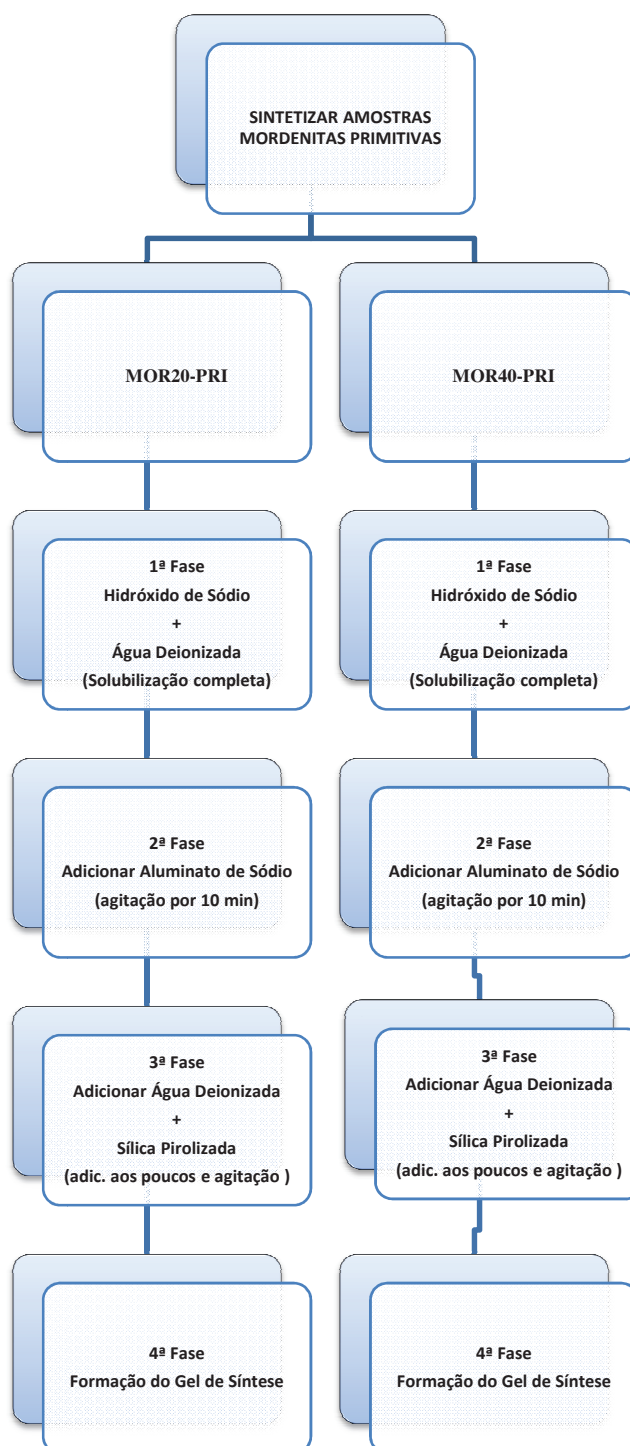


Figura 3.2 – Esquema para a formação do gel de síntese.

3.3.1. – Síntese da mordenita com SAR 20

A Síntese da amostra primitiva mordenita com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20, MOR20, foi preparada com a composição molar: 20 SiO_2 :1,0 Al_2O_3 :6,0 Na_2O :600 H_2O . Para tal, 23,80g de hidróxido de sódio foram totalmente dissolvidos em 200g de água deionizada, utilizando-se o agitador mecânico, **Figura 3.3**. 12,96g de aluminato de sódio foram adicionados sobre a solução resultante e foi deixado em agitação por 10 minutos. Na mistura resultante, foram adicionados 485,36g de água deionizada e 76,36g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200) aos poucos e em agitação contínua, **Figura 3.4**. A suspensão resultante foi colocada em autoclaves de Teflon e aço, **Figura 3.5**. Em seguida, as autoclaves foram colocadas na estufa e aquecidas a 175°C por 10 dias, **Figura 3.6**. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e seco a 100°C em estufa por uma noite para retirar toda umidade presente na amostra, **Figura 3.7**.

3.3.2. – Síntese da mordenita com SAR 40

A Síntese da amostra primitiva mordenita com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 40, MOR40, foi preparada com a composição molar: 40 SiO_2 :1,0 Al_2O_3 :12,0 Na_2O :1600 H_2O . Para tal, 31,77g de hidróxido de sódio foram totalmente dissolvidos em 300g de água deionizada, utilizando-se agitador mecânico, **Figura 3.3**. 7,56g de aluminato de sódio foram adicionados sobre a solução resultante e foi deixado em agitação por 10 minutos. Na mistura resultante, foram adicionados 770,43g de água deionizada e 89,34g de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200) aos poucos e em agitação contínua, **Figura 3.4**. A suspensão resultante foi colocada em autoclaves de Teflon e aço, **Figura 3.5**. Em seguida, as autoclaves foram colocadas na estufa e aquecidas a 175°C por 10 dias, **Figura 3.6**. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e seco a 100°C em estufa por uma noite para retirar toda umidade presente na amostra, **Figura 3.7**.

Figuras 3.3 a 3.7 – Sequência da execução para a formação das amostras MOR20 e MOR40.



Figura 3.3



Figura 3.4



Figura 3.5



Figura 3.6



Figura 3.7

3.3.3 – Nomenclatura das amostras sintetizadas

As amostras obtidas neste trabalho foram identificadas como “**MOR(A)-B-X-Y-Z**”, em que “**MOR**” representa mordenita, “**A**” representa as relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, **SAR 20** e **SAR 40**, em que a amostra primitiva foi sintetizada. “**B**” representa a temperatura do tratamento alcalino, 100°C ou 150°C, “**X**” representa o tipo de base usada no tratamento,

Hidróxido de Sódio (Na) e Hidróxido de Tetrametilamônio (TMA). “Y” representa a concentração da base utilizada no tratamento da amostra primitiva que gerou a derivada, 0.02 Mol/L, 0.1 Mol/L e 0.5 Mol/L. E “Z” representa se foi usado ou não foi usado o agente gerador de mesoporosidade, CTABr, no tratamento dessa amostra, Sim ou Não.

As amostras identificadas como **MOR20-PRI** e **MOR40-PRI** referem-se às amostras primitivas na forma Sódica após duas (02) calcinações. Ou seja, sem qualquer tratamento. E as amostras identificadas como **MOR20-TIO** e **MOR40-TIO** referem-se às amostras derivadas na forma protônica, após duas (02) calcinações, e que foram submetidas única e exclusivamente ao procedimento de Troca Iônica. Ou seja, não passaram pelo tratamento básico. A nomenclatura e as respectivas condições de síntese e tratamento das amostras mordenita primitivas e derivadas estão apresentadas na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2: Nomenclatura e as respectivas condições de síntese e tratamento das amostras mordenita primitivas e derivadas.

NOMENCLATURA	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR)	TEMPERATURA DE TRATAMENTO (°C)	TIPO DE HIDRÓXIDO	CONCENTRAÇÃO DA BASE (Mol/L)	CTABr
MOR20-PRI	20	(-)	(-)	(-)	(-)
MOR20-TIO	20	(-)	(-)	(-)	(-)
MOR20-100-Na-0.02-S	20	100	NaOH	0.02	SIM
MOR20-100-Na-0.1-S	20	100	NaOH	0.1	SIM
MOR20-100-Na-0.5-S	20	100	NaOH	0.5	SIM
MOR20-150-Na-0.5-S	20	150	NaOH	0.5	SIM
MOR20-100-Na-0.02-N	20	100	NaOH	0.02	NÃO
MOR20-100-Na-0.1-N	20	100	NaOH	0.1	NÃO
MOR20-100-Na-0.5-N	20	100	NaOH	0.5	NÃO
MOR20-100-TMA-0.02-S	20	100	TMAOH	0.02	SIM
MOR20-100-TMA-0.1-S	20	100	TMAOH	0.1	SIM
MOR20-100-TMA-0.5-S	20	100	TMAOH	0.5	SIM
MOR20-150-TMA-0.5-S	20	150	TMAOH	0.5	SIM
MOR20-100-TMA-0.02-N	20	100	TMAOH	0.02	NÃO
MOR20-100-TMA-0.1-N	20	100	TMAOH	0.1	NÃO
MOR20-100-TMA-0.5-N	20	100	TMAOH	0.5	NÃO
MOR40-PRI	40	(-)	(-)	(-)	(-)
MOR40-TIO	40	(-)	(-)	(-)	(-)
MOR40-100-Na-0.02-S	40	100	NaOH	0.02	SIM
MOR40-100-Na-0.1-S	40	100	NaOH	0.1	SIM
MOR40-100-Na-0.5-S	40	100	NaOH	0.5	SIM
MOR40-150-Na-0.5-S	40	150	NaOH	0.5	SIM
MOR40-100-TMA-0.02-S	40	100	TMAOH	0.02	SIM
MOR40-100-TMA-0.1-S	40	100	TMAOH	0.1	SIM
MOR40-100-TMA-0.5-S	40	100	TMAOH	0.5	SIM
MOR40-150-TMA-0.5-S	40	150	TMAOH	0.5	SIM

3.4. – TRATAMENTO ALCALINO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS MOR20 E MOR40

Inicialmente foi feito um estudo de tratamento alcalino, pós-síntese, em zeólitas com o objetivo de transformar zeólitas microporosas em zeólitas mesoporosas utilizando vários métodos, em especial o procedimento denominado *surfactante templating* em mordenita.

Partindo-se de procedimentos relatados na literatura, Groen *et al.*, 2004; (101) Groen *et al.*, 2007; (102) Silvestre-Albero *et al.*, 2014, (104) e Sachse *et al.*, 2017, (105) foram selecionados alguns procedimentos que relataram a ocorrência de formação de mesoporos de tamanho controlados. Estes procedimentos foram adaptados para realização de um novo estudo sobre a formação de mesoporosidade por tratamento pós-síntese com “soft template”, com a presença ou não do agente tensoativo catiônico Brometo Cetiltrimetilamônio (CTABr).

Nesse tratamento, a amostra ficou suspensa em uma mistura alcalina na presença ou não do agente tensoativo catiônico CTABr nas seguintes condições:

1) **Em dois (02) tipos de temperaturas diferentes:**

- a) 100°C – com agitação e refluxo por 7h.
- b) 150°C – estático em estufa e alto clave de teflon e aço.

2) **Em duas (02) bases diferentes e três (03) concentrações diferentes também:**

- a) Hidróxido de Sódio – 0.02 Mol/L; 0.1 Mol/L e 0.5 Mol/L;
- b) Hidróxido de Tetrametilamônio – 0.02 Mol/L; 0.1 Mol/L e 0.5 Mol/L;

3) **Na presença ou não do agente tensoativo catiônico Brometo Cetiltrimetilamônio (CTABr).**

3.4.1 – **Esquema do Tratamento alcalino da série de amostra com SAR20 (MOR20)**

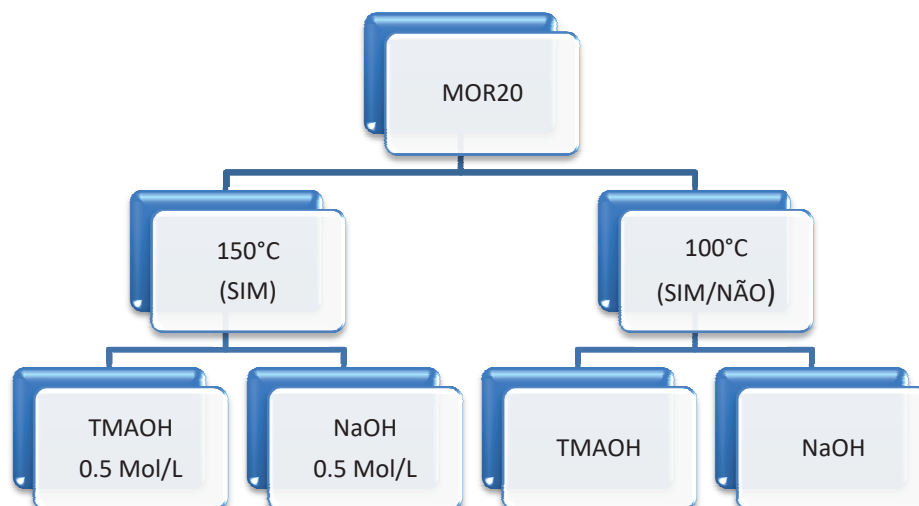


Figura 3.8 – Esquema do tratamento alcalino das amostras MOR20 a 150°C e 100°C.

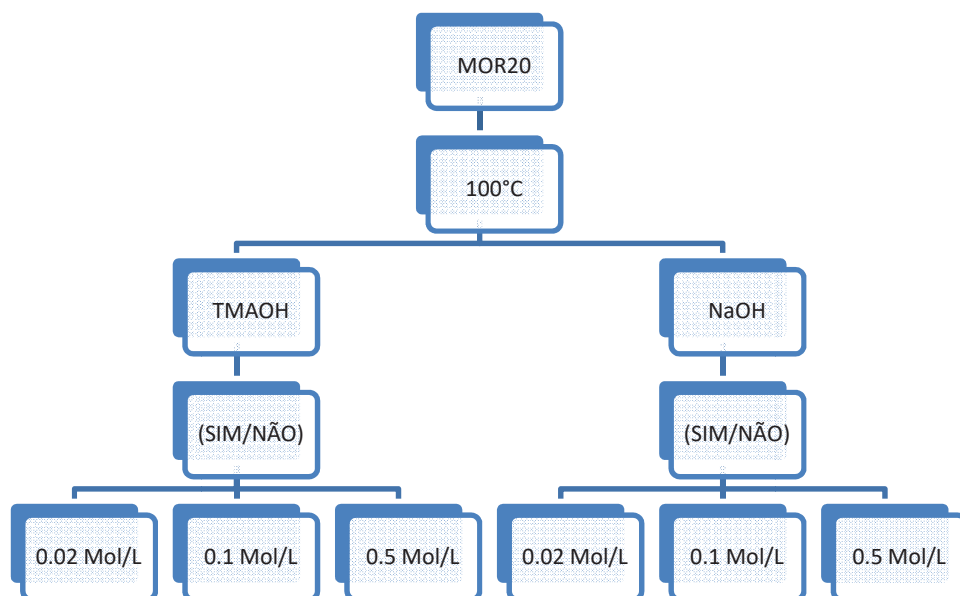


Figura 3.9 – Esquema do tratamento alcalino das amostras MOR20 a 100°C.

3.4.2 – Esquema do Tratamento alcalino da série de amostra com SAR40 (MOR40)

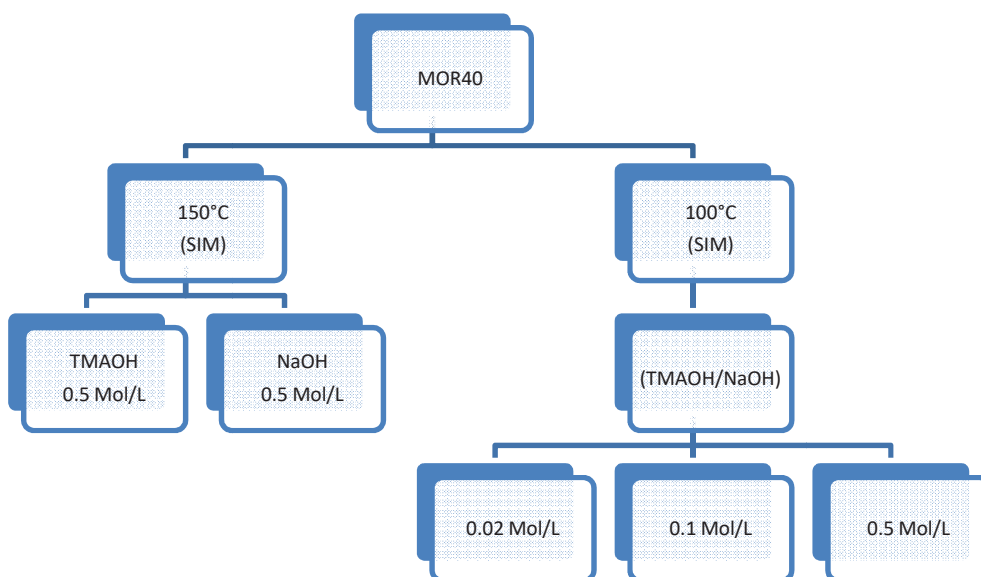


Figura 3.10 – Esquema para tratamento alcalino das amostras MOR40 a 150°C e 100°C.

3.4.3 – Tratamento alcalino a 100°C das amostras primitivas MOR20 e MOR40

Para o tratamento alcalino a 100°C, o procedimento foi baseado, com adaptações para este estudo, nos artigos científicos de Groen *et al.*, 2004; (101) Groen *et al.*, 2007; (102) Silvestre-Albero *et al.*, 2014. (104) Onde 5g de amostra primitiva, MOR20 ou MOR40, foram agitadas vigorosamente em 30mL de solução alcalina (NaOH ou TMAOH) na concentração desejada (0.02 Mol/L; 0.1 Mol/L e 0.5 Mol/L) separadamente, por 30 minutos em temperatura ambiente. Após este tempo, 7,76g de brometo de cetiltrimetilamônio, que foi solubilizado em 48ml de água deionizada previamente, foi adicionado à solução que estava em agitação por 30 minutos, amostra primitiva e a base. Aguardou-se por mais 10 minutos,

em agitação vigorosa e à temperatura ambiente, para que formasse uma nova solução homogênea. Após os 10 minutos, aumentou a temperatura das placas de aquecimento até que a solução entrasse em ebulição (refluxo). Após entrar em refluxo, a mistura continuou em agitação na temperatura de 100°C por 7 horas, **Figura 3.11**.

As amostras primitivas MOR20 e MOR40 tiveram o mesmo tratamento alcalino a 100°C. A única diferença foi para as amostras MOR20 que tiveram o tratamento alcalino a 100°C sem a presença do agente tensoativo catiônico Brometo Cetiltrimetilamônio. Neste caso, a massa de 7,76g de CTABr foi substituída por água deionizada. O resto do tratamento foi todo igual.

Após as 7h de agitação em refluxo, o sólido foi recuperado por filtração a vácuo e seco a 100°C em estufa por uma noite para retirar toda umidade presente na amostra.

3.4.4 – Tratamento alcalino a 150°C das amostras primitivas MOR20 e MOR40

Para o tratamento alcalino a 150°C, o procedimento foi baseado, com adaptações para este estudo, no artigo científico de Sachse *et al.*, 2017. (105) Onde 5g de amostra primitiva, MOR20 ou MOR40, foram agitadas vigorosamente em 30 mL de solução alcalina (NaOH ou TMAOH) na concentração de 0.5 Mol por 30 minutos, em temperatura ambiente. Após este tempo, 7,76g de brometo de cetiltrimetilamônio que foi solubilizado em 48ml de água deionizada previamente, foi adicionado à solução que estava em agitação por 30 minutos, amostra primitiva e a base. Aguardou-se por mais 15 minutos, em agitação vigorosa e à temperatura ambiente, para que formasse uma nova solução homogênea. Após os 15 minutos, a solução resultante foi colocada em autoclaves de Teflon e aço. Em seguida, as autoclaves foram colocadas na estufa e aquecidas a 150°C por 48 horas, em condições estáticas, **Figura 3.12**. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e seco a 100°C em estufa por uma noite, para retirar toda umidade presente na amostra.

As amostras primitivas MOR20 e MOR40 tiveram o mesmo tratamento alcalino a 150°C. Ambas foram tratadas com as bases (NaOH ou TMAOH) a 150°C, na presença do agente tensoativo catiônico Brometo Cetiltrimetilamônio e na concentração de 0.5 Mol.

Figuras 3.11 e 3.12 – Tratamento alcalino a 100°C e Tratamento alcalino a 150°C respectivamente



Figura 3.11



Figura 3.12

3.5. – CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS

Zeólitas sintetizadas na presença de direcionadores orgânicos, geralmente, ficam com as espécies orgânicas retidas nas cavidades e canais do seu sistema de poros. (36) Para que ocorra a liberação dos poros, o direcionador orgânico deve ser removido, o que pode ser feito através da calcinação das zeólitas.

Segundo Weitkamp e Puppe, (36) o processo de calcinação requer cuidados para que não ocorram efeitos indesejados, como o aquecimento excessivo, que pode provocar a destruição parcial da estrutura do cristal, ou como a desaluminação da rede provocada pelo vapor de água presente no sólido ou gerado durante a combustão dos compostos orgânicos. Por isso, as condições para a calcinação devem ser controladas, dependendo do tipo de zeólita e do direcionador de mesoporosidade usado.

Neste trabalho, as amostras primitivas foram submetidas a tratamento alcalino tendo como uma das bases utilizada o Hidróxido de Tetrametilamônio ($C_4H_{13}NO$) e como agente gerador de mesoporosidade o sal Brometo de Cetiltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}BrN$). Para serem utilizados como catalisadores, é necessário remover esses compostos orgânicos que estão ocluídos no interior do sistema micro-mesoporoso, obstruindo os canais destes sólidos. A remoção de material orgânico deve ser efetuada cuidadosamente, de modo a evitar o colapso da estrutura do sólido. Dessa forma, a calcinação é uma etapa importante no processo de obtenção da mordenita mesoporosa, pois irá remover a umidade e os materiais orgânicos, liberando os espaços intracristalinos, **figura 3.29**. O processo de calcinação foi realizado em forno mufla microprocessado Quimis – Q318M a 550 °C, em condições estáticas por 8 horas, com uma taxa de aquecimento de 0,2°C/min de acordo com o esquema apresentado na **Figura 3.28**.

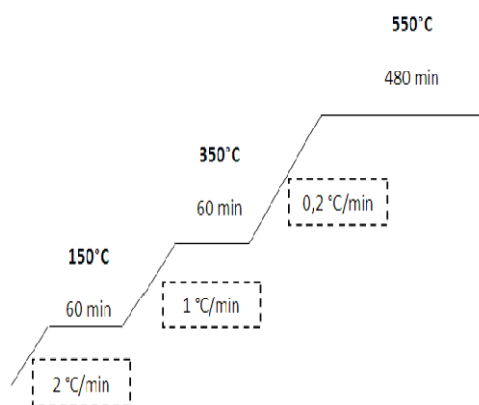


Figura 3.13 – Rampa de aquecimento realizado em forno mufla durante a calcinação.

Esse processo foi repetido logo após a Troca Iônica, utilizando-se o mesmo procedimento.

3.6. – TROCA IÔNICA DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS

Quando sintetizadas, as zeólitas encontram-se na forma alcalina e sódica. Sendo assim inativas para a catálise ácida. O tratamento pós-síntese executado nesse experimento foi um tratamento alcalino, assim sendo, não alterou o estado inativo das amostras derivadas obtidas

por esse tratamento alcalino. A troca iônica é a responsável pela geração dos centros ácidos na amostra e ocorre através da substituição dos cátions de compensação, presentes na estrutura da amostra, pelos cátions presentes em uma solução aquosa contendo um sal. O cátion de compensação presente na mordenita é o Na^+ .

No presente trabalho, a troca iônica foi realizada de forma a substituir os cátions Na^+ pelos cátions amônio NH_4^+ . Para isso, colocou-se a amostra em contato com uma solução aquosa de Acetato de Amônio ($\text{NH}_4^+\text{CH}_3\text{COO}^-$), sob as seguintes condições:

- Razão molar NH_4^+/Al igual a 10;
- Suspensão de 5% em massa da amostra na solução aquosa;
- Temperatura: 100°C – sobre fluxo, **Figura 3.14**;
- Tempo: 2 horas.

Após a troca iônica, as amostras foram filtradas a vácuo. A 1ª lavagem das amostras foi feita com a mesma quantidade da solução de Acetato de Amônio usada na Troca Iônica em refluxo. Sendo feita, nesta 1ª lavagem, uma troca iônica no modelo torta na amostra. A 2ª lavagem da amostra foi feita normalmente com 100mL de água deionizada. Após as lavagens, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 100°C por uma noite para eliminar toda umidade presente na amostra. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 550°C em condições estáticas por 8 horas.

Figuras 3.14 e 3.15 – Processo de Troca Iônica em Refluxo a 100°C e Calcinação a 550°C .

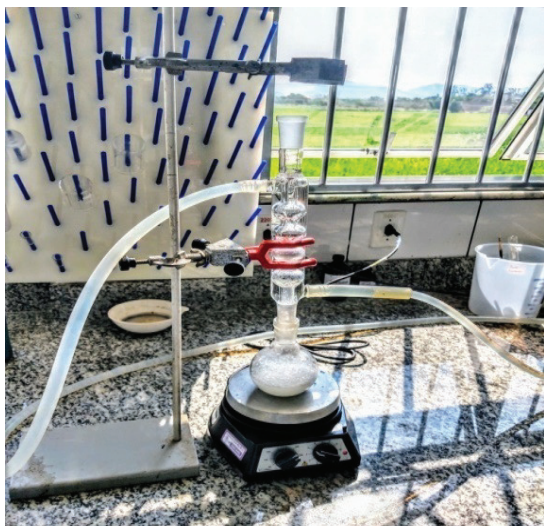


Figura 3.14 – Aparagem de Refluxo



Figura 3.15 – Forno mufla microprocessado Quimis – Q318M

3.7. – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS

As amostras obtidas, as primitivas e suas derivadas, tiveram as propriedades físico-químicas e texturais determinadas por várias técnicas: Difração de Raios X (DRX) para analisar a estrutura cristalina, Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) para determinar a composição do material, adsorção/dessorção física de nitrogênio (análise textural) para determinar a área e a porosidade e Dessorção a Temperatura Programada de amônia (TPD- NH_3) para determinação da força ácida e acidez total. Também

foi realizada a avaliação catalítica utilizando a reação de craqueamento do n-heptano a 380°C que será descrito no próximo capítulo.

3.7.1 – Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

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. (106)

A difratometria de raios X é uma das técnicas mais antigas e mais frequentemente aplicadas na caracterização de catalisadores. A técnica é usada para identificar a fase cristalina e para determinar o tamanho do cristal nos catalisadores. (107)

A técnica de difração em pó consiste em 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 (θ) para o feixe incidente, e assim ocorrerá difração associada a este plano no cristal. (108)

Os métodos de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída. A difratometria de raios X baseia-se na difração de raios X pelo retículo cristalino das amostras, a qual segue a lei de Bragg, conforme a **Equação 3.1:** (109)

$$d_{h,k,l} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Equação 3.1: Lei de Bragg.

Sendo: d = distância entre os planos de reflexão que possuem índice de Muller (hkl).

λ = comprimento de onda da radiação incidente.

θ = ângulo de incidência.

A partir da intensidade dos picos de reflexão, pode-se determinar a cristalinidade da amostra, e através da posição dos picos, determina-se o tipo de estrutura (e a pureza de determinada fase cristalina) e os seus parâmetros de cela unitária. (110)

Na caracterização de catalisadores, padrões cristalográficos são usados para identificar as fases presentes no material. (107) As zeólitas são sólidos cristalinos, logo apresentam padrões de difração de raios X característicos. A **Figura 3.16** apresenta o difratograma característico (padrão da literatura) para a mordenita.

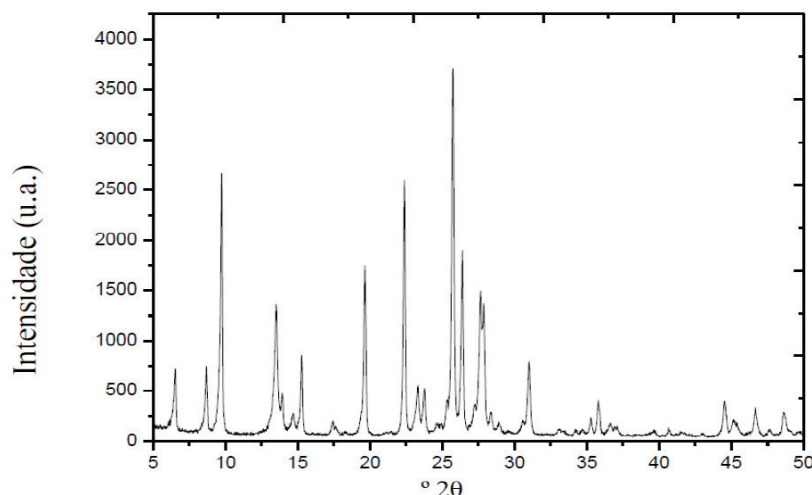


Figura 3.16 – Difratograma característico da mordenita. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Um difratograma característico para a estrutura microporosa da mordenita, apresenta reflexões de Bragg na seguinte região de altos ângulos: 6,54°; 8,72°; 9,78°; 13,54°; 15,28°; 19,68°; 22,4°; 25,74°; 26,40°; 27,64° e 31,02° (2θ). Que são atribuídos às reflexões dos planos da mordenita, respectivamente, (110), (020), (200), (111), (310), (330), (150), (202), (350), (511) e (332). (16) (111)

A relação entre as intensidades dos picos dos planos (111) e (310) é sensível à variação da razão Si/Al. Onde $(Q) = (S) (111)/(S) (310)$. Quanto maior a relação entre as intensidades desses picos, maior a razão Si/Al da zeólita. (112) (113)

(S) (111) – É a área da intensidade do pico que fica abaixo da curva no ponto 2θ igual a 13,54°. Que vai da base desse pico até o seu ápice. Não computando a área amorfa que fica abaixo da base desse pico;

(S) (310) – É a área da intensidade do pico que fica abaixo da curva no ponto 2θ igual a 15,28°. Que vai da base desse pico até o seu ápice. Não computando a área amorfa que fica abaixo da base desse pico;

A difração de raios X possui limitações, visto que picos de difração bem definidos são observados apenas para materiais ordenados. Dessa forma, materiais amorfos não apresentam picos de difração definidos. (107)

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar os ângulos para os quais difração ocorre para amostras em pó, e permite obter informações 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. (106)

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, (1) as possíveis causas para estas variações foram identificadas como resultados de tratamentos como: mudança de cátion de compensação (troca iônica); quando grandes cristais têm uma orientação preferencial na 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.

Na verificação da estrutura microporosa, a análise por difração de raios X (DRX) foi realizada com o objetivo da verificação da formação da fase mordenita bem como a cristalinidade das amostras sintetizadas (primitivas e derivadas). Foi realizada empregando-se o método do pó em um equipamento Rigaku Miniflex II, **Figura 3.17**. Utilizou-se a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), dotado de filtro de Ni, operando na tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. A varredura foi realizada com ângulo de 4° a 50° (2 θ) com intervalos de 0,05° e tempo de aquisição de 2 segundos. Os difratogramas obtidos neste trabalho apresentaram os picos característicos da estrutura ortorrômbica *Cmcm* da mordenita, conforme difratograma padrão da literatura para a mordenita mostrado na **Figura 3.16**.

A cristalinidade da estrutura microporosa (C) da mordenita foi determinada como a relação entre as intensidades dos picos de difração em 2 θ igual a 19,68°; 22,4°; 25,74°; 26,4° e 27,64° da amostra analisada (derivada) com as intensidades dos picos de difração da amostra considerada como padrão (primitiva), representada na **Equação 3.2** (114).

$$C(\%) = \left[\frac{\sum I_{(\text{amostra})}}{\sum I_{(\text{padr\~{a}o})}} \right] \times 100$$

Equação 3.2: Cristalinidade da estrutura microporosa.

Em que:

$\sum I_{(\text{amostra})}$ - é o somatório das intensidades dos picos de difração em 2 θ igual a 19,68° (**330**); 22,40° (**150**); 25,74°(**202**); 26,40° (**350**) e 27,64° (**511**) da amostra analisada (amostra derivada) e

$\sum I_{(\text{padr\~{a}o})}$ - é o somatório das intensidades dos picos de difração em 2 θ igual a 19,68° (**330**); 22,40° (**150**); 25,74° (**202**); 26,40° (**350**) e 27,64° (**511**) da Amostra Primitiva (MOR20-PRI e MOR40-PRI) considerada como padrão, que foi aquela que apresentou o valor de intensidade mais elevada.



Figura 3.17 – Equipamento Rigaku Miniflex II

3.7.2 – Caracterização por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) é uma técnica não destrutiva fundamentada no fenômeno fotoelétrico, que consiste em excitar átomos com uma fonte de energia (radioisótopos emissores de raios X, tubos de raios X) que seja capaz de remover elétrons de orbitais internos. A ocupação da lacuna por elétrons de orbitais mais externos gera emissão de raios X característicos, com energias correspondentes às diferenças entre as energias potenciais dos dois orbitais envolvidos. A **Figura 3.18** é a representação dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios X. (115)

A energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser usada na identificação de espécies visto que o processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento e na sua determinação quantitativa, pois a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie. (116)

Essa técnica é considerada uma ferramenta essencial no estudo de caracterização elementar de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda do espectro de raios X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra e assim identificar que mineral está sendo observado.

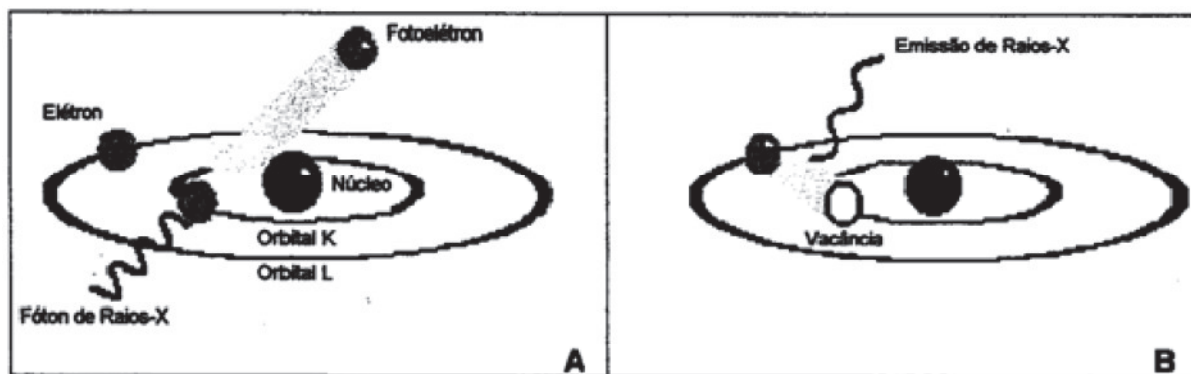


Figura 3.18 – (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas. Fonte: Nagata, 2001. (117)

As amostras foram analisadas sob a forma de pó, isentas de água, e a análise foi efetuada sob vácuo, por 320 segundos. A composição química das amostras foram medidas utilizando um espectrômetro Shimadzu EDX Series EDX-720/800HS."

3.7.3 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A capacidade de adsorver que determinadas substâncias possuem, 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 de certas substâncias como: área superficial, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de poro com base no volume e na área.

A fisissorção de um gás inerte (normalmente nitrogênio, argônio ou criptônio) é o método mais usado para obter informações sobre as propriedades texturais de sólidos micro e mesoporosos. (118) A técnica determina a quantidade de gás adsorvido em um material sólido, e essa quantidade é uma medida direta das propriedades dos poros e da estrutura do material. As isotermas obtidas a partir das medidas de adsorção e dessorção fornecem informações sobre a área específica, volume e distribuição dos poros. (119)

Adsorção de N_2 a 77 K sob pressão abaixo de sua pressão de saturação pode ser usada tanto para o controle de qualidade quanto para investigar novos materiais. Aplicando uma variação da pressão relativa (P/P_0), as isotermas de adsorção de N_2 fornecem informações sobre a distribuição de micro, meso e macroporosidade em materiais. (119)

Segundo SZOSTAK, (1) 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. (120)

A isoterma de adsorção é definida pela quantidade de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio em função da pressão relativa P/P_0 , à temperatura constante. (121) A quantidade de gás adsorvido é função da massa da amostra ou do volume de gás nas condições padrões de pressão e temperatura, dependendo também do tipo de sólido e do gás inerte. (122)

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos (**tipo I, II, III, IV, V e VI**), sendo que cada isoterma é característica para um tipo de estrutura de

poros presentes nos materiais. Os tipos de isotermas estão representados na Figura 3.19. Segundo Condon, (123) essa classificação foi desenvolvida por de Boer, codificada por Brunauer e colaboradores (124) e suplementada por Greeg e Sing. (125) As características das diferentes isotermas são:

- As **isotermas do tipo I** são características da adsorção química ou fisissorção sobre materiais microporosos, (123) os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas, próximas à zero;
- As **isotermas do tipo II** são características de materiais que não são porosos, ou possivelmente macroporosos, e possuem alta energia de adsorção. (123) Apresenta um ponto de inflexão (o ponto B representado na Figura 3.19), que representa a passagem da formação da primeira camada para as demais; (122)
- As **isotermas do tipo III** são características de materiais que não são porosos, ou possivelmente macroporosos, e possuem baixa energia de adsorção; (123)
- As **isotermas do tipo IV** são características de materiais contendo mesoporos e que possuem alta energia de adsorção. Esse tipo de isoterma frequentemente contém histerese, atribuída à mesoporosidade, apresenta aumento da quantidade adsorvida em pressões intermediárias, devido à condensação capilar do adsorvato nos mesoporos; (122) (123)
- As **isotermas do tipo V** são características de materiais contendo mesoporos e que possuem baixa energia de adsorção. Esse tipo de isoterma frequentemente contém histerese, atribuída à mesoporosidade e, assim como a isoterma do tipo IV, apresenta aumento da quantidade adsorvida em pressões relativamente intermediária, devido à condensação capilar do adsorvato nos poros; (122) (123)
- As **isotermas do tipo VI** ocorrem quando há interações laterais. Dessa forma, existe uma tendência a completar uma camada antes de iniciar o preenchimento da próxima. Cada degrau então corresponde ao preenchimento de uma camada. (125)

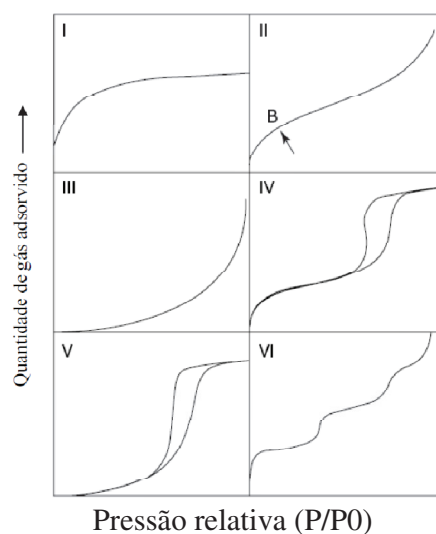


Figura 3.19 – Tipos de isotermas de adsorção. Adaptado de (SING et al., 1985). (125)

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller elaboraram um método que consiste na medida de adsorção de um gás inerte por uma superfície sólida. O método, conhecido como BET, é

baseado na adsorção física, onde cada espécie é adsorvida em uma camada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas. (126) O modelo supõe que a superfície do adsorvente é uniforme e as moléculas do gás se adsorvem em camadas sucessivas.

A equação na forma linearizada do método BET, Equação 3.3, relaciona o volume de gás adsorvido com a pressão do sistema, e permite determinar através da isoterma a área específica do sólido. (127) A partir da medida da quantidade de gás adsorvido (N_2) por grama de sólido e da equação linearizada do método BET, determina-se o volume de gás necessário para formar uma monocamada, e sabendo-se a área ocupada por uma molécula de N_2 , determina-se a área do sólido.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Equação 3.3: Equação linearizada do método BET.

Sendo:

P: pressão de equilíbrio

P_0 : pressão de saturação do adsorvato gasoso

V: volume do gás adsorvido à pressão P

V_m : volume de gás adsorvido para formar a primeira camada

C: constante relacionada ao calor de adsorção do gás para formar a primeira camada (E_1) e ao calor de adsorção para formar as demais, sendo este igual ao calor latente de liquefação do vapor (E_L), de acordo com a Equação 3.4:

$$C = \exp \left[\frac{-(E_L - E_1)}{RT} \right]$$

Equação 3.4: Constante relacionada ao calor de adsorção do gás.

Para o cálculo do volume e distribuição dos poros é empregado o método proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH), assumindo o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido à medida que a pressão diminui pelo processo de dessorção. (128)

O volume de microporos e a área externa específica podem ser determinados através do método t-plot. Nesse método, o volume de microporos é calculado através de uma curva da quantidade de gás adsorvido versus t (nm), sendo t a espessura média da camada de N_2 adsorvida. (129) Gráficos desse tipo fornecem informações sobre o tipo de material, a partir do momento em que é traçado uma reta na origem. (130)

No presente trabalho, para determinar as propriedades texturais, foi usado o equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics,

Figura 3.20. Foram pesadas aproximadamente 0,125g de amostra, que foi, então, submetida a um tratamento para eliminação de água e impurezas fisissorvidas em seus poros. Durante o tratamento, a amostra foi mantida sob vácuo e foi aquecida até a temperatura de 573K, permanecendo durante 12 horas sob essas condições. Em seguida, as amostras tratadas foram submetidas à análise, que consiste na adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de 77K, que é a temperatura de condensação do nitrogênio, obtendo os dados das isotermas de adsorção e dessorção. A partir dos dados das isotermas obtidas, foi determinada a área específica, pelo método BET, o volume de mesoporos, através do método BJH correspondente aos poros cujos diâmetros encontram-se entre 20 e 600 Å, o volume de microporos e a área específica externa, através do método t-plot. As isotermas obtidas podem ser encontradas no Capítulo VII, apêndice.

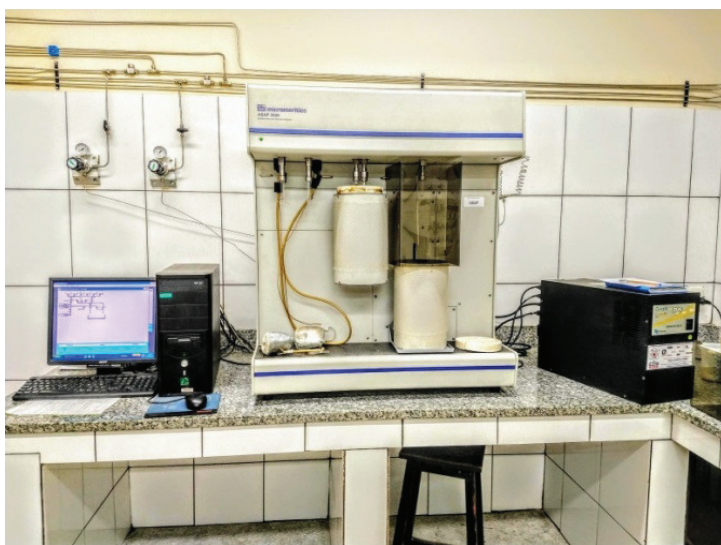


Figura 3.20 – Equipamento ASAP – Modelo 2020 da Micromeritics.

3.7.4 – Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD)

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, (131) durante os últimos quinze anos, a dessorção à temperatura programada por amônia (TPD-NH₃) 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.

A técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) é empregada na caracterização da acidez de sólidos. É uma técnica de custo relativamente baixo, bem estabelecida e que permite obter resultados satisfatórios em curto período de tempo. (47) Através do método é possível determinar a distribuição de força e a concentração de sítios ácidos presentes na amostra.

Apesar de existirem variações, o método típico envolve a saturação dos sítios ácidos através de uma corrente gasosa de uma base, seguido de um aquecimento sob fluxo de gás

inerte. No presente trabalho foi empregado hélio como gás inerte e amônia como base, sendo por isso chamado de TPD-NH₃.

Vários estudos experimentais e teóricos têm sido dedicados à adsorção de NH₃, como por exemplo, (132) utilizaram a técnica de Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) para estudar a acidez de amostras de zeólita HZSM-5 e H-mordenita. Nas curvas de TPD-NH₃ de H-zeólitas, picos são geralmente observadas em duas regiões de temperatura. As regiões abaixo e acima de cerca de 670 K (~ 400 °C) são referidos como de baixa temperatura (LT) e de alta temperatura (HT) região, respectivamente. Os picos na região de HT podem ser atribuídos a dessorção NH₃ a partir de sítios fortes Brønsted e Lewis, os quais são de importância catalítica.

Esse método baseia-se na hipótese de que, em condições de equilíbrio termodinâmico, a temperatura de dessorção da base depende essencialmente da força do sítio ácido sobre o qual a base se adsorveu. (110) Assim, quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo. A determinação da quantidade de gás dessorvido e, conseqüentemente, o número de sítios ácidos pode ser realizado analisando-se o gás que evoluiu da amostra por cromatografia a gás ou espectrometria de massas. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas. (47)

No presente trabalho, para monitorar a corrente de saída, utilizou-se uma Unidade de Sistema Analítico Multipropósito acoplado a um detector de condutividade térmica, **Figuras 3.22**, que foram montados no laboratório de catálise da UFRRJ com o objetivo de determinar a distribuição da força e concentração de sítios ácidos dos catalisadores.

Antes de ocorrer a Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), as amostras foram submetidas a tratamento, para retirar possíveis impurezas e umidade retida nos poros das amostras. Durante o tratamento, aproximadamente 0,125g de amostra foram submetidas a aquecimento, através de uma rampa de aquecimento, até 600°C, com taxa de 10°C por minuto e sob fluxo de gás hélio com vazão de 30 cm³/min. A rampa de aquecimento está representada na **Figura 3.21**. Após o tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura de 100°C, iniciando-se, então, o processo de adsorção, através da saturação da amostra com NH₃, utilizando-se uma mistura padrão de 5% NH₃/He em base molar, com vazão de 30mL/min. Em seguida, retirou-se o excesso de NH₃ fisissorvida pela passagem de uma corrente gasosa do gás inerte, hélio. 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. A acidez total será determinada pela quantidade de base adsorvida.

Acidez Total (A_T) de cada amostra é calculada pela diferença entre as áreas sob os picos das curvas de adsorção de amônia. Onde a área de adsorção de NH₃ da 1ª curva é representada por (A₁) e a área de adsorção de NH₃ da 2ª curva é representada por (A₂).

$$AT = ((A_1 - A_2) \times 1000000 \times Vazão\ He \times fração\ da\ amônia\ na\ mistura) \div (22.400 \times massa\ Cat. \times h)$$

Em que:

(A_T) – É a Acidez Total da amostra analisada,

(A₁) – Área da 1ª curva de adsorção de NH₃,

(A₂) – Área da 2ª curva de adsorção de NH₃,

(Massa Cat.) – Massa de catalisador utilizado,

(h) – É igual à diferença entre as linhas bases da amônia e do hélio e

(Vazão do hélio) – em cm³.min⁻¹.

Por fim, a amostra foi submetida à dessorção com temperatura programada de aquecimento de 100°C até a temperatura de 600°C, com taxa de 10°C/min e sob fluxo do gás inerte puro de hélio (He) a 30 cm³. min⁻¹. Com isto, a curva foi plotada e Obteve-se a quantidade de base (NH₃) dessorvida em função da temperatura, determinando então a concentração e distribuição de força dos sítios ácidos presentes na amostra.

O Somatório das áreas sob os picos das curvas de dessorção de amônia, área total, é representado por (S_T). A área de dessorção de NH₃ da 1ª curva fica entre 100°C – 400°C é representada por (S₁). Nessa faixa de temperatura, os sítios ácidos são classificados como fracos e moderados. A área de dessorção de NH₃ da 2ª curva fica entre 400°C – 600°C é representada por (S₂). Já nessa faixa de temperatura, os sítios ácidos são classificados como fortes. (S_T) = [(S₁) + (S₂)].

O cálculo da força ácida foi mostrado em porcentagem e feito da seguinte forma:

FORÇA 01 – fica entre 100°C – 400°C, ela é dada pelo quociente entre a área de dessorção de NH₃ da 1ª curva e a área total (S₁/S_T) X 100.

FORÇA 02 – fica entre 400°C – 600°C, ela é dada pelo quociente entre a área de dessorção de NH₃ da 2ª curva e a área total (S₂/S_T) X 100.

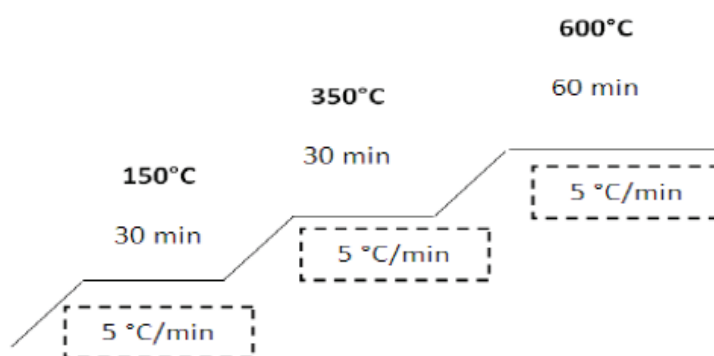


Figura 3.21: Rampa de aquecimento realizada pelo TPD-NH₃ durante o tratamento das amostras.



Figura 3.22 – Equipamento do TPD

3.8. – AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS PRIMITIVAS E DERIVADAS

A única maneira de determinar se um material age como um catalisador é testando em uma reação. (107) Em um catalisador zeolítico ácido, a atividade e a seletividade de produto dependem da natureza, do número e da força dos sítios ácidos presentes. (133) Além disso, a forma e o tamanho dos microporos provocam diferentes tipos de seletividades de forma, o que afetam a distribuição dos produtos. (134) A atividade pode ser definida como o número de moléculas que reagem na unidade de tempo por massa, volume, área superficial ou por centro ativo. Para a mordenita, a taxa de desativação geralmente está associada à obstrução dos poros monodimensionais.

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 constante. A pressão parcial constante do reagente é obtida, normalmente, com auxílio de uma corrente de nitrogênio, utilizando um saturador mantido a certa temperatura. (135)

A reação de craqueamento de n-heptano foi realizada como uma reação modelo para determinar a conversão, atividade catalítica e taxa de desativação das amostras, sendo os ensaios realizados de forma similar para todas as amostras. Utilizou-se uma Unidade Sistema Analítico Multipropósito com reator tubular de vidro em forma de U e submetido a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio, **Figuras 3.25**. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador, mantido à temperatura de 0°C por meio de banho de gelo, onde foi borbulhado nitrogênio como gás de arraste. A vazão do gás de arraste foi mantida por um controlador de vazão MKS. O gás saturado em 0,2% (base molar) de n-heptano entra em contato com a amostra a temperatura de 380°C. O produto resultante da reação foi analisada em linha (100°C) por um Cromatógrafo a gás Varian 450-CG equipado com uma coluna capilar de sílica fundida CPSil 5 CB de 50mx0,32mm e um detector de ionização de chama (FID), **Figuras 3.25**. A coluna foi aquecida segundo a programação de temperatura

apresentada na **Figura 3.24** e a temperatura do detector e do injetor foram mantidas respectivamente a 250°C e 200°C.

As condições de operação foram:

- Vazão de nitrogênio: 60mL/min;
- Temperatura de reação: 380°C;
- Vazão molar de alimentação de n-heptano: 0,002gmol/min;
- Pressão de vapor do n-heptano no saturador: 0,015 (atm);
- Razão molar de nitrogênio/n-heptano: 65,667;
- Velocidade espacial: $2,162 \times 10^{-2}$ g/g.cat.h;

Para o processo de análise, pesou-se aproximadamente 0,125g de amostra. Primeiramente, com a finalidade de ativação, remoção de voláteis, eliminação de impurezas e umidade fisissorvidas nos poros do catalisador, a amostra foi submetida a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) à temperatura de 500°C, com taxa de 8°C por minuto e seguindo uma rampa de aquecimento, como mostrado na **Figura 3.23**. Após o tratamento, reduziu-se a temperatura da amostra até a temperatura de reação, que foi de 380°C. Antes de iniciar a reação, foi coletada uma amostra do reagente (n-heptano) puro, para ser o padrão da composição de saída na ausência da reação e para garantir que o reagente não estava contaminado. A partir do início da reação, foram coletadas 15 amostras dos produtos da reação (composição de saída) em diferentes tempos de: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos, através de uma válvula *multiloop*. Em seguida, cada *loop*, correspondendo a um determinado tempo de corrida, foi analisado por cromatografia a gás.

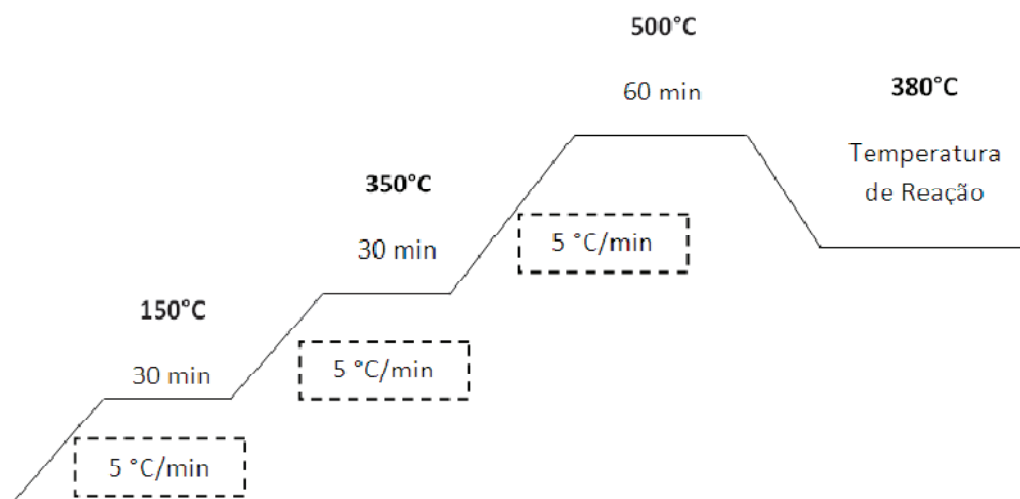


Figura 3.23: Rampa de aquecimento realizada durante o tratamento das amostras para o teste catalítico.

Foi apresentada a conversão inicial do reagente para o tempo de reação de 2 minutos, além da atividade inicial e a taxa de desativação, determinada pela equação de Voorhies. A conversão para todo o tempo de corrida e a relação obtida pela equação de Voorhies encontra-se no Capítulo VII, apêndice.

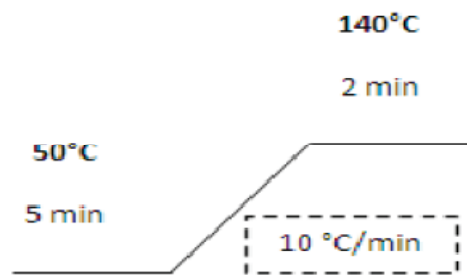


Figura 3.24 - Rampa de aquecimento da coluna para separação dos produtos.



Figura 3.25 – Unidade do Sistema Analítico – Avaliação Catalítica

CAPÍTULO IV

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 – Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

As reflexões de Bragg da estrutura microporosa da mordenita foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, apresentados nas Figuras 4.1 a 4.13. Os difratogramas de raios X na região de altos ângulos de todas as amostras apresentaram picos em $6,54^\circ$, $8,72^\circ$, $9,78^\circ$, $13,54^\circ$, $15,28^\circ$, $19,68^\circ$, $22,4^\circ$, $25,74^\circ$, $26,40^\circ$, $27,64^\circ$ e $31,02^\circ$ (2θ), que são atribuídos às reflexões dos planos da mordenita, respectivamente (110), (020), (200), (111), (310), (330), (150), (202), (350), (510) e (332). (16) (111)

A cristalinidade das amostras foi analisada a partir dos resultados de difração de raios X (DRX). Observa-se a presença de picos característicos da fase mordenita para as amostras Primitivas SAR20, SAR40 e todas as suas derivadas. Tanto as Primitivas quanto as suas derivadas apresentam ótima cristalinidade. No entanto, para a série com SAR igual a 20, foi observado um pico adicional em cerca de $16,0^\circ$, indicando a presença de uma fase contaminante (analcima).

Os difratogramas de todas as amostras foram analisados e foram utilizados como parâmetros para análise de Cristalinidade os cinco (05) picos $19,68^\circ$; $22,40^\circ$; $25,74^\circ$; $26,40^\circ$ e $27,64^\circ$ (2θ), atribuídos às reflexões de Bragg dos planos, respectivamente, (330), (150), (202), (350) e (511). Esses são os picos principais da estrutura microporosa da mordenita, onde o acréscimo ou perda de intensidade de sinal reflete a Cristalinidade Real da amostra.

A cristalinidade (C) foi calculada através da intensidade relativa dos picos de difração característicos da mordenita na faixa compreendida entre 19° e $29^\circ(2\theta)$. Essa região, de altos ângulos, corresponde à área de maior sensibilidade na variação da cristalinidade da estrutura microporosa referente às reflexões de Bragg ao qual ficam registradas nos difratogramas.

A relação entre as intensidades dos picos dos planos (111) e (310) é sensível à variação da razão Si/Al, SAR. Quanto maior a relação entre as intensidades desses picos, maior a razão Si/Al da zeólita, ou seja, maior a SAR. (112) (113)

As **Tabelas 4.1 a 4.11** mostram a comparação do Somatório das intensidades dos picos dos planos(330), (150), (202), (350) e (511), da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) das amostras Primitivas (MOR20-PRI e MOR40-PRI) e todas as suas respectivas derivadas após o tratamento Básico (Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio).

A tendência com o tratamento de dessilicação seria a SAR diminuir e ter, como consequência, uma menor intensidade dos picos e, por conseguinte, uma diminuição na cristalinidade. Eis que os hidróxidos solubilizam os silicatos e promovem a dessilicação nas estruturas zeolíticas. Diante disso, essa seria a tendência normal, a protocolar.

A cristalinidade tende a diminuir com a dessilicação. Uma vez que com a dessilicação temos a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na estrutura da mordenita. Como o átomo de alumínio dispersa menos os raios X, devido ao menor número atômico e, obviamente, menor número de elétrons, o previsto seria haver uma tendência a diminuição da intensidade dos picos das amostras após o tratamento com os hidróxidos. A dessilicação também provoca o aparecimento de “buracos” na estrutura zeolítica, o que também contribui para a diminuição da intensidade dos picos.

Embora a tendência natural com o tratamento alcalino fosse a diminuição da SAR, (Q), e, também, a diminuição da Cristalinidade das amostras, (C), todavia, não foi exatamente isso que foi verificado nos experimentos. Em quase todos os experimentos, como mostram as **Tabelas 4.1 a 4.11** que apresentam as comparações entre o (ΣI), (C) e (Q), a SAR diminuiu em todos os casos em relação a sua primitiva, como esperado. Mas em alguns casos, uma amostra tratada com uma base mais concentrada apresentou (Q) maior do que outra que foi tratada com uma base menos concentrada, resultado diferente do esperado. Esses resultados inesperados ocorreram com as seguintes amostras: MOR20-100-Na-0.1-N, MOR20-100-Na-0.5-S, MOR20-150-Na-0.5-S, MOR20-100-TMA-0.5-S, MOR20-150-TMA-0.5-S, MOR40-100-Na-0.1-S, MOR40-150-Na-0.5-S, MOR40-150-TMA-0.5-S.

Com relação à Cristalinidade, o esperado era que todas diminuíssem, (C), em relação a sua primitiva, conforme ocorreu com a SAR. Porém, ela aumentou em quase todas as amostras derivadas. Exceto, em raríssimas exceções, MOR20-TIO, MOR20-100-Na-0.02-N, MOR20-150-Na-0.5-S, MOR20-150-TMA-0.5-S e MOR40-TIO.

Para o fato ocorrido com (Q), como o tratamento foi feito com Hidróxidos cinco (05) vezes ou até vinte cinco (25) vezes mais concentrado, e os mesmos tendem a solubilizar os silicatos, então, pode ser que o tratamento tenha dissolvido algum material amorfo ou cristais muito pequenos e com isto tenha aumentado, ligeiramente, a SAR dessas amostras ao invés de diminuir, em relação às amostras tratadas com base mais fracas.

Já para o fato ocorrido com (C), a possível solubilização promovida pelos Hidróxidos, bem mais concentrado, pode ter aumentado a Cristalinidade nessas amostras ao invés de ter diminuído. Sem, necessariamente, aumentar a SAR. Uma vez que esses silicatos já estavam presentes na estrutura. De qualquer forma as variações de cristalinidades e SAR foram muito pequenas, não causando grandes mudanças no que já era previsto para as estruturas das amostras após os tratamentos.

Pode-se observar que as estruturas microporosas de todas as amostras derivadas das Primitivas, MOR20-PRI e MOR40-PRI, não foram afetadas significativamente após os tratamentos com Hidróxido de Sódio ou Hidróxido de Tetrametilamônio. Assim como, não foram afetadas significativamente após a substituição dos cátions alcalinos Na^+ pelos íons H^+ ,

durante o processo de troca iônica. Isto indica que as amostras são estáveis termicamente, **Tabelas 4.2 e 4.8**.

Por outro lado, é importante destacar que o processo de troca iônica também corrobora para a dessilicação das amostras, como fica evidenciado através da relação entre as intensidades dos picos dos planos (111) e (310) das amostras Primitivas, MOR20-PRI e MOR40-PRI, e as suas respectivas derivadas, MOR20-TIO e MOR40-TIO, **Tabelas 4.2 e 4.8**. Essa relação diminuiu de $(Q) = 3,45$ para $(Q) = 3,00$, para amostra com SAR20, e diminuiu de $(Q) = 4,40$ para $(Q) = 3,04$, para amostra com SAR40, logo após passarem pelo único e exclusivo processo de tratamento, a troca iônica. O que indica que a razão Si/Al diminuiu, e portanto, menor quantidade de silício está presente na rede da zeólita. (112) (113)

A **Figura 4.1** mostra o difratograma padrão de zeólita mordenita, encontrado na literatura, e a **Figura 4.2** mostra os difratogramas das amostras primitivas sintetizadas nesse trabalho, MOR20-PRI (a) e MOR40-PRI (b).

As amostras sintetizadas nesse trabalho são mordenitas. Após a comparação dos difratogramas de raios X na região de altos ângulos das amostras primitivas sintetizadas MOR20-PRI e MOR40-PRI, **Figuras 4.2**, com o difratograma padrão característico da zeólita mordenita, **Figura 4.1**, é possível confirmar que houve a formação da fase mordenita pelo fato de apresentarem os picos em $6,54^\circ$, $8,72^\circ$, $9,78^\circ$, $13,54^\circ$, $15,28^\circ$, $19,68^\circ$, $22,40^\circ$, $25,74^\circ$, $26,4^\circ$, $27,64^\circ$ e $31,02^\circ$ (2θ), variando apenas quanto à intensidade e largura dos picos.

Na amostra Primitiva, MOR20-PRI, observa-se um pico adicional, anormal, em cerca de $16,0^\circ$, indicando a presença de uma fase contaminante (analcima).

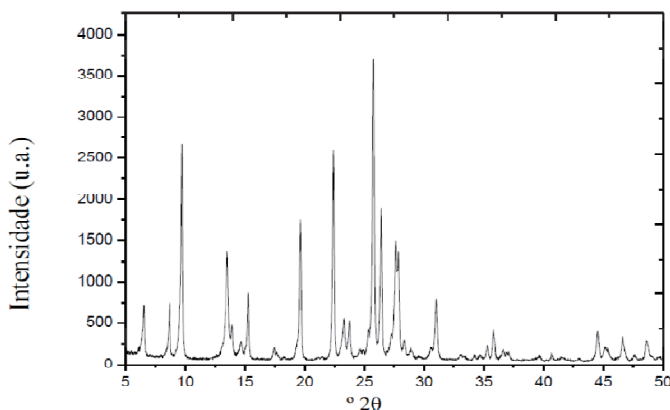


Figura 4.1 – Difratograma característico da zeólita mordenita. Fonte: Gonçalves, 2012. (136)

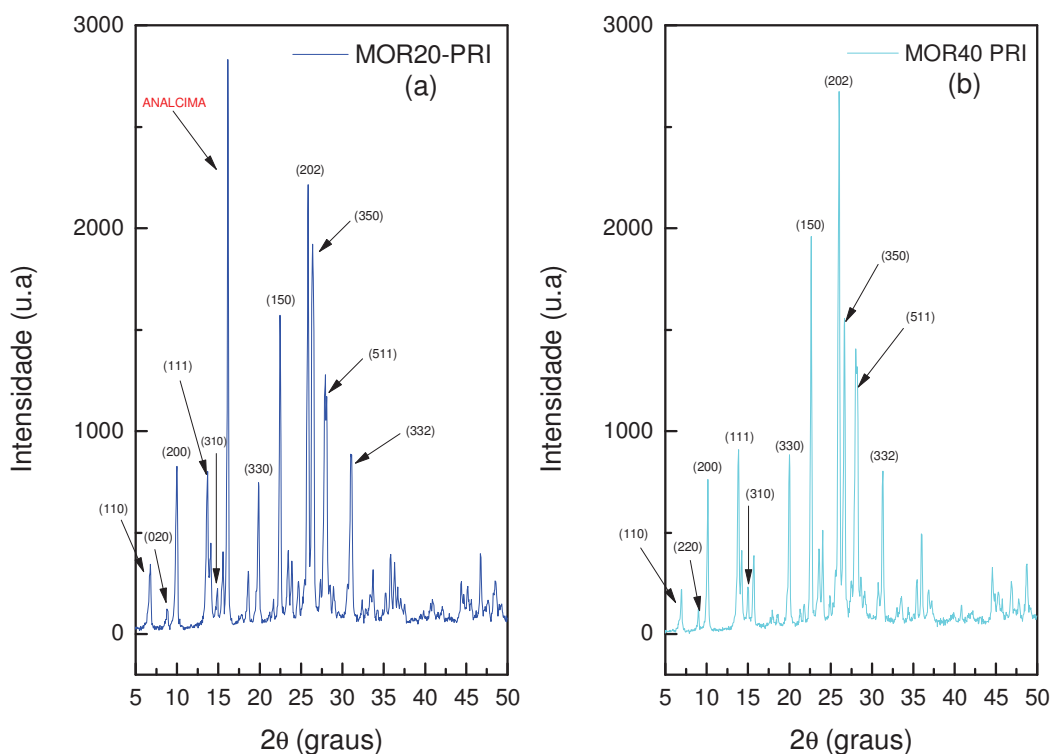


Figura 4.2 – Difratoograma das amostras **MOR20-PRI** (a) e amostra **MOR40-PRI** (b).

A **Figura 4.3** mostra os difratogramas das amostras primitivas MOR20-PRI (azul escuro) e MOR40-PRI (azul claro) e a **Tabela 4.1** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da razão das intensidades dos picos (111) e (310) das amostras primitivas (MOR20-PRI e MOR40-PRI).

Ambas as amostras, obtidas em suas respectivas sínteses, apresentaram ordenação na rede tridimensional, variando somente nas intensidades dos picos. Indicando que o aumento na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 (MOR20-PRI) para 40 (MOR40-PRI), respectivamente, ocasionou aumento na cristalinidade das amostras primitivas, **Tabela 4.1**.

Desta forma, a amostra MOR40-PRI tem o $\sum I$ maior do que a amostra MOR20-PRI e consequentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.1**.

A relação entre as intensidades dos picos dos planos (111) e (310), SAR (Q) das amostras primitivas (MOR20-PRI e MOR40-PRI) confirmam a sensibilidade à variação da razão Si/Al. Quanto maior a relação entre as intensidades desses picos, maior a razão Si/Al da zeólita. (112) (113) Razão entre os picos dos planos (111) e (310) da amostra MOR20-PRI = 3,45 e a razão entre os picos dos planos (111) e (310) da amostra MOR40-PRI = 4,40; **Tabela 4.1**.

Nas comparações dos difratogramas das amostras primitivas pode-se observar que a amostra MOR40-PRI apresenta os picos dos planos (330), (150), (202) e (511) mais intensos. Enquanto que a amostra MOR20-PRI tem somente o pico do plano (350) mais intenso, **Figura 4.3** (b). Desta forma, a amostra MOR40-PRI tem o $\sum I$ maior do que a amostra

MOR20-PRI e conseqüentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.1**.

Diante das conclusões foi dado prosseguimento na pesquisa. Onde as duas (02) amostras primitivas foram submetidas a tratamentos alcalinos, com dois (02) tipos de bases, com três (03) tipos de concentrações, duas (02) temperaturas diferentes e na presença ou não de um tensoativo catiônico (CTABr). Formando um grupo de vinte e seis (26) amostras, entre primitivas (MOR20 e MOR40) e derivadas.

Todas as vinte e seis amostras foram submetidas à difratometria de raios X após a síntese, após os tratamentos com os seus respectivos Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), após a troca iônica e após as duas calcinações. As amostras foram submetidas à difratometria de raios X, primeiro, para detectar a formação dos picos característicos da mordenita. Depois para determinar a permanência da cristalinidade e o perfil da estrutura das amostras. Os difratogramas apresentados nesse trabalho são os obtidos após a segunda calcinação.

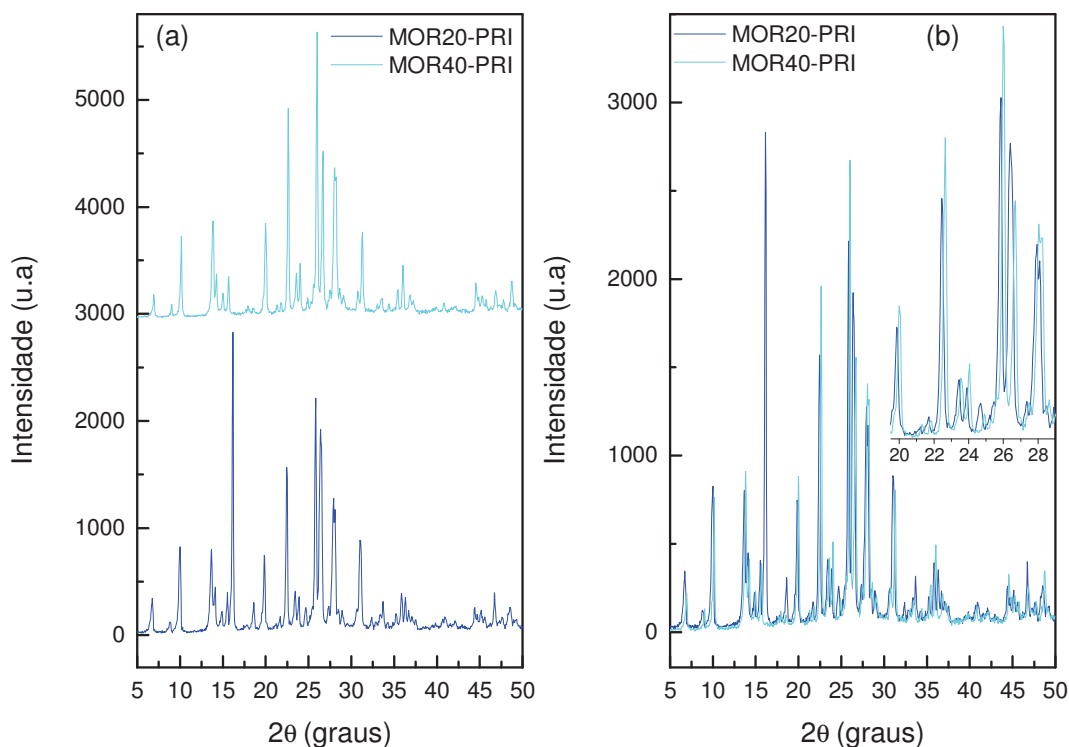


Figura 4.3 – Difratograma das amostras **MOR20-PRI (azul)** e amostra **MOR40-PRI (vermelho)**.

Tabela 4.1: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) das amostras Primitivas (MOR20-PRI e MOR40-PRI). Ambas sem o tratamento de desilicção e após a 2ª calcinação.

AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	(*)	3,45
MOR40-PRI	2.524,10	(*)	4,40

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

(*) – Possuem (C) = 100 %. Uma vez que elas são as próprias amostras primitivas do seu evento amostral.

4.1.1.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR 20).

4.1.1.1.a) comparação entre (MOR20-PRI), (MOR20-TIO) e as derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), (COM ou SEM CTABr) a (100°C ou 150°C):

A **Figura 4.4** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.2** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 20 (Q) da amostra Primitiva MOR20-PRI, da amostra derivada MOR20-TIO e das amostras obtidas através dos seis (06) procedimentos, MOR20-100-Na-N, MOR20-100-Na-S, MOR20-150-Na-S, MOR20-100-TMA-N, MOR20-100-TMA-S e MOR20-150-TMA-S.

Embora a tendência natural com o tratamento alcalino seja a diminuição (Q) e (C), todavia, não foi exatamente isso que foi verificado na **Tabela 4.2**. Observa-se que a SAR diminuiu em todos os casos em relação a sua primitiva, como esperado. Mas as amostras MOR20-100-Na-0.1-N, MOR20-100-Na-0.5-S, MOR20-150-Na-0.5-S tratadas com base mais concentradas apresentaram (Q) maior do que outras que foram tratadas com base menos concentrada, resultado diferente do esperado.

Com relação à (C) o esperado era que todas diminuíssem, em relação a sua primitiva, conforme ocorreu com a SAR. Porém, ela aumentou em quase todas as amostras derivadas. Exceto, em raríssimas exceções, MOR20-TIO, MOR20-100-Na-0.02-N, MOR20-150-Na-0.5-S.

Ao observar a cristalinidade das amostras, observa-se que a amostra sódica é levemente mais cristalina, 2%. Dentro do previsto e da normalidade. Uma vez que a amostra protônica passou por um tratamento onde ficou 2h em refluxo, à 100°C, com uma solução do sal de acetato de amônio.

Observa-se que a amostra sódica apresenta um SAR (Q) maior, 15%. Acima do previsto e da normalidade. Embora amostra protônica tenha passado por um tratamento onde ficou 2h em refluxo, à 100°C, mas foi em uma solução salina de acetato de amônio que, a princípio, não deveria causar dessilicação.

O uso do CTABr influenciou nos resultados. Mas de forma diversificada.

Quanto a cristalinidade, Observa-se que, em linha geral, todas as amostras que foram tratadas com CTABr apresentam Cristalinidade maior do que a sua correspondente que foram tratadas sem CTABr. Exceto as amostra MOR20-100-Na-0.5-S e MOR20-100-TMA-0.5-S que apresentaram cristalinidade menor.

Observa-se que no tratamento com NaOH, todas as amostra tratadas com CTABr apresentaram SAR (Q) menor do que a sua correspondente que foram tratadas sem CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.5-S. Já no tratamento com TMAOH todas as amostra tratadas com CTABr apresentaram SAR (Q) maior do que a sua correspondente que foram tratadas sem CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S que apresentou cristalinidade menor.

Ao comparar os tratamentos com NaOH e TMAOH, observa-se que há uma tendência favorável ao uso do TMAOH.

Observa-se que, em linha geral, a maioria das amostras tratada com TMAOH apresenta valores de Cristalinidade maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.5-N, MOR20-100-TMA-0.5-S e MOR20-150-TMA-0.5-S que apresentaram menores.

Observa-se que a maioria das amostras tratadas com TMAOH teve SAR (Q) maior do que a sua correspondente tratada com NaOH. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.1-N, MOR20-100-TMA-0.5-N e MOR20-100-TMA-0.5-S que apresentaram menores.

Comparando os resultados com relação ao método de tratamento, não se observa variações significativas nos resultados apresentados e não foi obtido um resultado linear entre os dois métodos de tratamento para fazer uma análise conclusiva para uma tendência.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou Cristalinidade maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 15,23%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou Cristalinidade maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 8,01%.

A maior Cristalinidade, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou SAR (Q) maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 16,00%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-TMA-0.5-S, apresentou SAR (Q) maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 0,4%.

A maior SAR (Q), entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

A maior Cristalinidade foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S.

A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

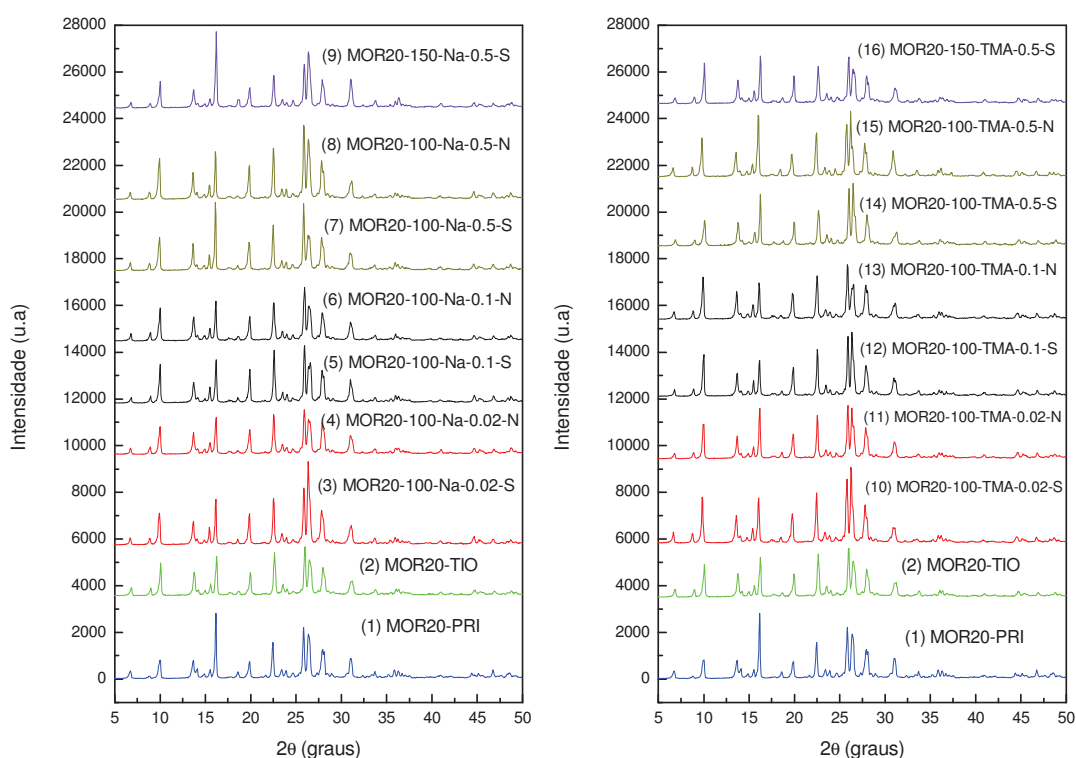


Figura 4.4 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR20-PRI) e todas as suas amostras derivas após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio e hidróxido de tetrametilamônio.

Tabela 4.2: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) da amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio.

Nr.	AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
(01)	MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
(02)	MOR20-TIO	2.342,10	98,15	3,00
(03)	MOR20-100-Na-0.02-S	2.398,00	100,50	2,40
(04)	MOR20-100-Na-0.02-N	2.366,50	99,18	2,76
(05)	MOR20-100-Na-0.1-S	2.764,20	115,85	2,26
(06)	MOR20-100-Na-0.1-N	2.489,20	104,32	2,94
(07)	MOR20-100-Na-0.5-S	2.714,00	113,74	2,83
(08)	MOR20-100-Na-0.5-N	3.305,00	138,51	2,65
(09)	MOR20-150-Na-0.5-S	2.355,20	98,70	2,44
(10)	MOR20-100-TMA-0.02-S	3.048,40	127,76	3,04
(11)	MOR20-100-TMA-0.02-N	2.607,60	109,28	2,97
(12)	MOR20-100-TMA-0.1-S	2.808,90	117,72	2,41
(13)	MOR20-100-TMA-0.1-N	2.647,10	110,94	2,66
(14)	MOR20-100-TMA-0.5-S	2.527,40	105,92	2,60
(15)	MOR20-100-TMA-0.5-N	2.720,10	114,00	2,48
(16)	MOR20-150-TMA-0.5-S	2.339,80	98,06	2,61

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511),
 (C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.1.b) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.5** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.3** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 20 (Q) da amostra primitiva MOR20-PRI e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-N); (MOR20-100-Na-0.1-N) e (MOR20-100-Na-0.5-N).

Observa-se que a concentração do NaOH influenciou no resultado. Mas de forma diversificada. Conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de Cristalinidade. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

A maior cristalinidade foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

Não foi obtido um resultado linear para SAR (Q) para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra Padrão.

A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

Na comparação dos difratogramas da amostra primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR20-100-Na-0.5-N apresenta os picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) mais intensos, **Figura 4.5 (b)**. Desta forma, a amostra MOR20-100-Na-0.5-N tem o $\sum I$ muito maior do que todas as outras amostras e consequentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.3**.

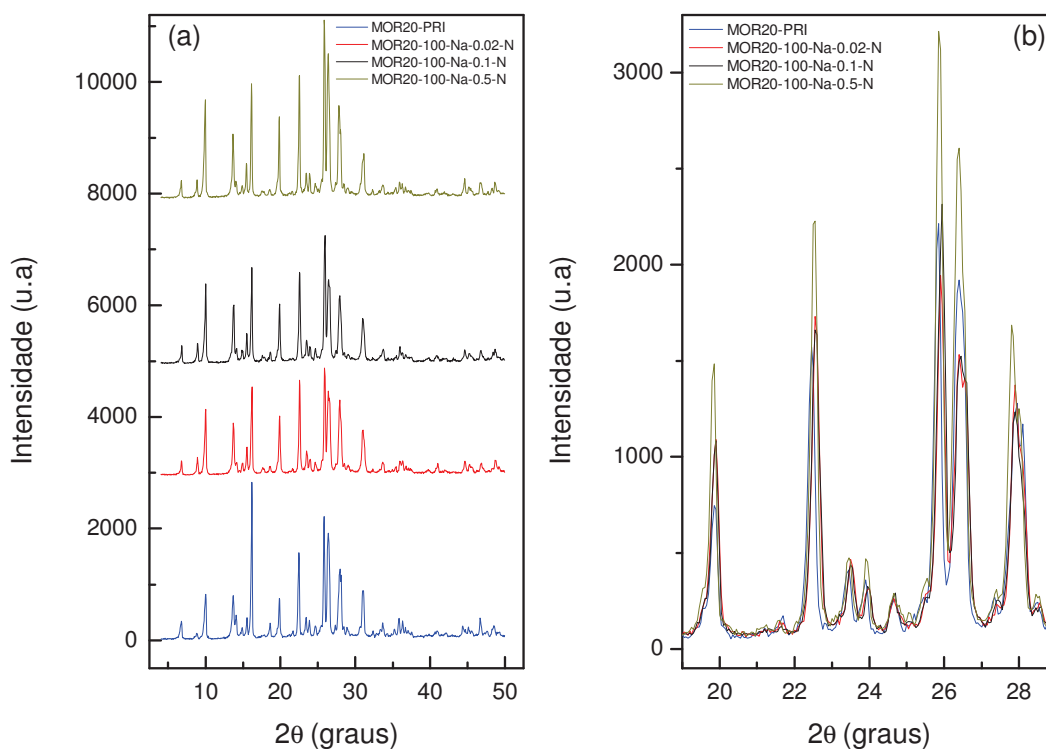


Figura 4.5 - Difratograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N).

Tabela 4.3: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva **MOR20-PRI** e as suas **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio** à **100°C**, mas sem o uso do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
MOR20-100-Na-0.02-N	2.366,50	99,18	2,76
MOR20-100-Na-0.1-N	2.489,20	104,32	2,94
MOR20-100-Na-0.5-N	3.305,00	138,51	2,65

(ΣI) **Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).**

(C) **Cristalinidade** e (Q) **Razão das intensidades dos picos (111) e (310).**

4.1.1.1.c) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.6** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.4** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 20 (Q) da amostra Primitiva MOR20-PRI e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-S); (MOR20-100-Na-0.1-S), (MOR20-100-Na-0.5-S) e (MOR20-150-Na-0.5-S).

A concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada. Conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de Cristalinidade. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-S. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. Exceto a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

A maior cristalinidade foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR20-100-Na-0.02-S.

Não foi obtido um resultado linear para SAR (Q) para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra Padrão.

A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

Na comparação dos difratogramas da amostra primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR20-100-Na-0.1-S apresenta os picos dos planos (330) e (150) mais intensos, **Figura 4.6 (b)**. Desta forma, a amostra **MOR20-100-Na-0.1-S** tem o ΣI maior do que todas as outras amostras e conseqüentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.4**.

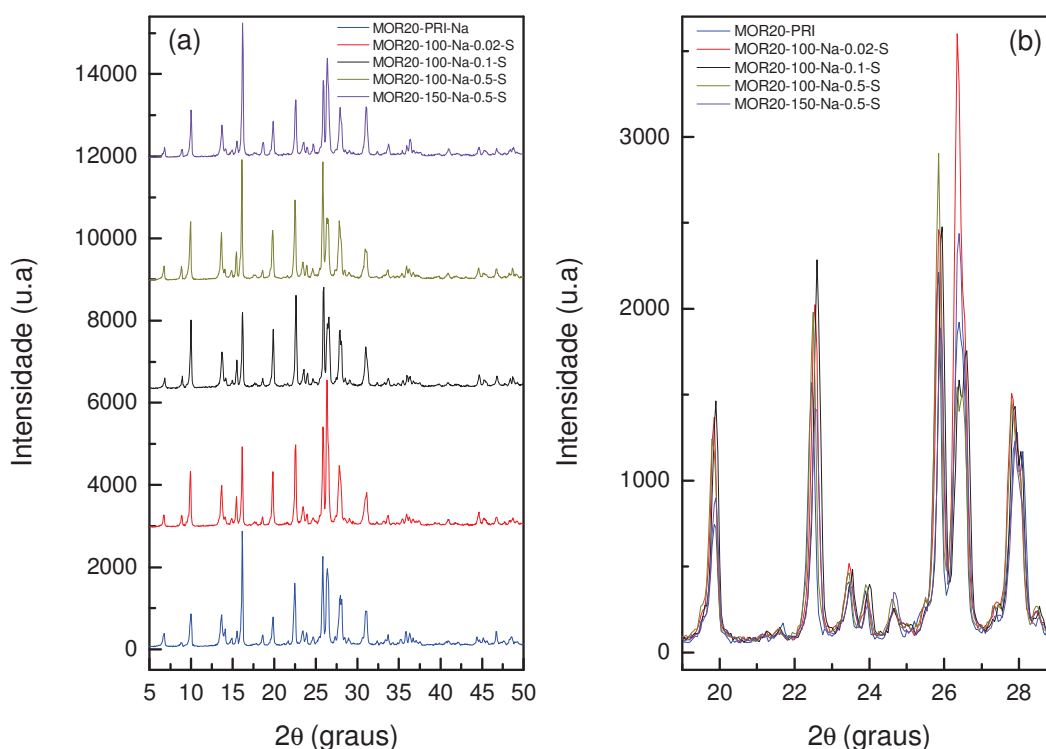


Figura 4.6 – Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S).

Tabela 4.4: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva **MOR20-PRI** e as suas derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio** à **100°C** e **150°C**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
MOR20-100-Na-0.02-S	2.398,00	100,50	2,40
MOR20-100-Na-0.1-S	2.764,20	115,85	2,26
MOR20-100-Na-0.5-S	2.714,00	113,74	2,83
MOR20-150-Na-0.5-S	2.355,20	98,70	2,44

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.1.d) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.7** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.5** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 20 (Q) da amostra Primitiva MOR20-PRI e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-N); (MOR20-100-TMA-0.1-N) e (MOR20-100-TMA-0.5-N).

A concentração do TMAOH influenciou no resultado. Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de Cristalinidade. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão.

A maior Cristalinidade foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de SAR (Q). Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão.

A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

Na comparação dos difratogramas da amostra primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N apresenta os picos dos planos (150), (350) e (511) mais intensos, **Figura 4.8 (b)**. Desta forma, a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N tem o $\sum I$ maior do que todas as outras amostras e consequentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.6**.

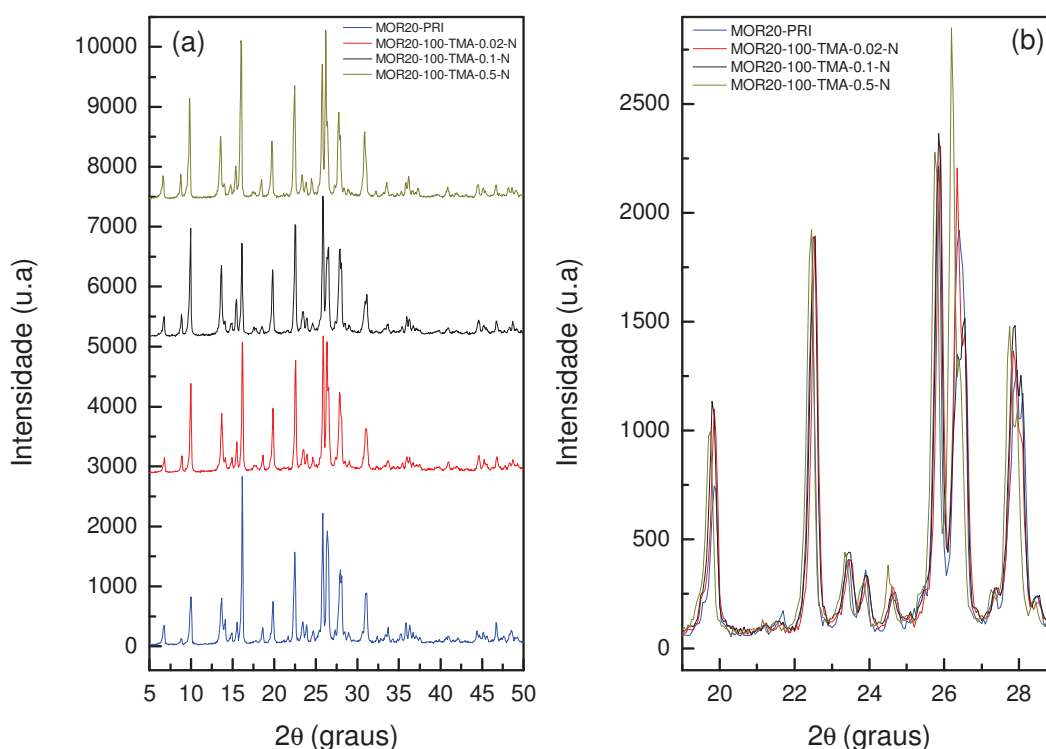


Figura 4.7 - Difratograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N).

Tabela 4.5: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C, mas sem o uso do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	$\sum I$	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
MOR20-100-TMA-0.02-N	2.607,60	109,28	2,97
MOR20-100-TMA-0.1-N	2.647,10	110,94	2,66
MOR20-100-TMA-0.5-N	2.720,10	114,00	2,48

($\sum I$) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.1.e) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.8** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.6** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da

SAR 20 (Q) da amostra primitiva MOR20-PRI e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S); (MOR20-100-TMA-0.1-S), (MOR20-100-TMA-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

A concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada. Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de Cristalinidade. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S.

A maior Cristalinidade foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, a menor é a MOR20-100-TMA-0.5-S.

Não foi obtido um resultado linear para SAR (Q) para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão.

A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S.

Na comparação dos difratogramas da amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S apresenta os picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) mais intensos, **Figura 4.9 (b)**. Desta forma, a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S tem o $\sum I$ relativamente maior do que todas as outras amostras e conseqüentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.6**.

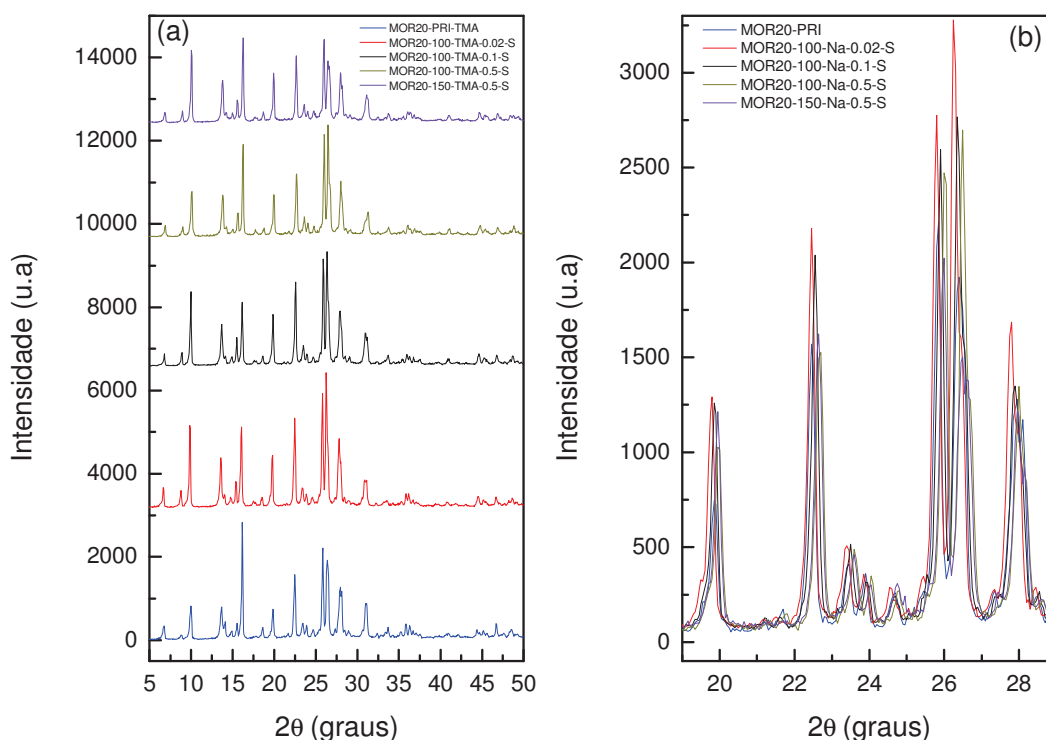


Figura 4.8 – Difratograma das amostras (MOR20-PRI) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.6: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio** à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
MOR20-100-TMA-0.02-S	3.048,40	127,76	3,04
MOR20-100-TMA-0.1-S	2.808,90	117,72	2,41
MOR20-100-TMA-0.5-S	2.527,40	105,92	2,60
MOR20-150-TMA-0.5-S	2.339,80	98,06	2,61

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).
(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310)

4.1.1.1.f) Comparação entre (MOR20-PRI) e as suas duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A **Figura 4.9** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.7** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 20 (Q) da amostra Primitiva MOR20-PRI e as amostras (MOR20-150-Na-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Todas as duas amostras apresentaram cristalinidade e SAR (Q) menores do que a amostra padrão.

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é insignificante, de 0,65%. A maior cristalinidade foi observada para a amostra tratada com NaOH. Essa pequena diferença de 0,65% entre as duas amostras podem ser consideradas normais. Uma vez que, há imprecisão no método utilizado para coletar os dados utilizados nesses cálculos.

A diferença dos resultados entre as duas bases é baixa, de 7,00%. A maior SAR (Q) foi observada para a amostra tratada com TMAOH. A diferença de 7,00% existente no valor da SAR (Q), favorável a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S, pode ser atribuído a força do Hidróxido de Sódio que é classificada como base forte, base com metal alcalino. O Hidróxido de Tetrametilamônio é classificado como base fraca. Portanto, menor poder de desilicação.

Na comparação dos difratogramas da amostra Primitiva e as suas duas derivadas, pode-se observar um equilíbrio muito grande nas intensidades dos picos. Porém, a amostra MOR20-150-Na-0.5-S apresenta o pico do plano (350) disparadamente mais intenso e o pico do plano (511) minimamente mais intenso. Por outro lado, a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S apresenta os picos dos planos (330), (150) e (202) um pouco mais intenso, **Figura 4.10 (b)**. Todavia, considerando todo o intervalo no eixo (2θ), entre 19,00° à 29,00°, a amostra MOR20-150-Na-0.5-S tem o ΣI um pouco maior do que a outra amostra derivada e conseqüentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.7**.

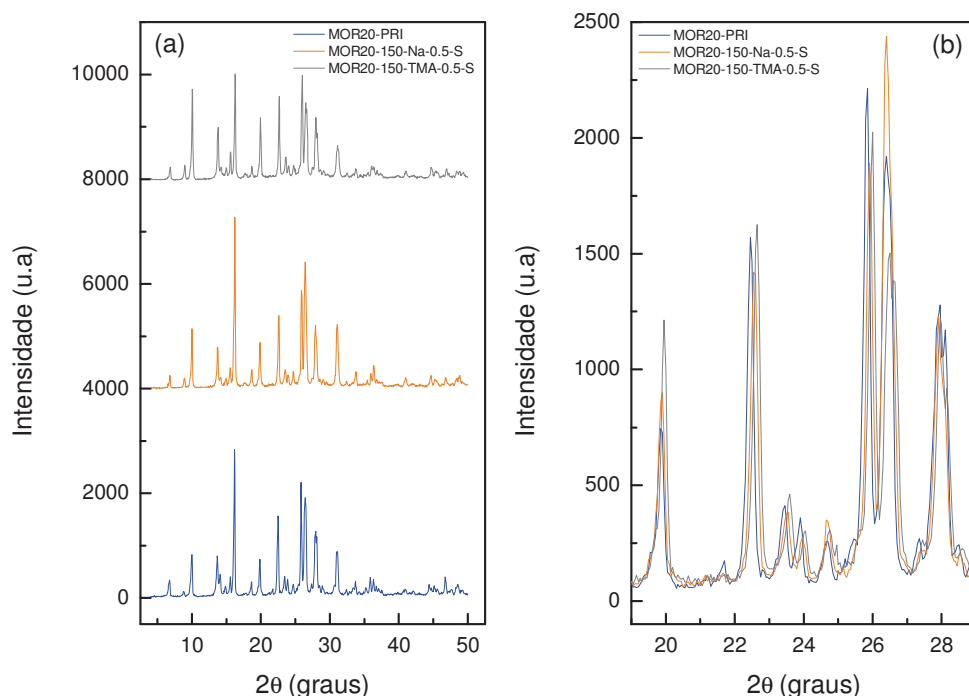


Figura 4.9 – Difratoograma das amostras (MOR20-PRI) X(MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.7: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e as suas 2 (duas) derivadas após o tratamento com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio) à 150 °C, na presença do CTABr.

AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
MOR20-PRI	2.386,10	100	3,45
MOR20-150-Na-0.5-S	2.355,20	98,70	2,44
MOR20-150-TMA-0.5-S	2.339,80	98,06	2,61

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR 40).

4.1.1.2.a) Comparação entre (MOR40-PRI), (MOR40-TIO) e as derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C):

A **Figura 4.10** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.8** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 40 (Q) da amostra primitiva MOR40-PRI, amostra derivada MOR20-TIO e as amostras obtidas através dos quatro (04) procedimentos, MOR40-100-Na-S, MOR40-100-TMA-S, MOR40-150-Na-S e MOR40-150-TMA-S.

Embora a tendência natural com o tratamento alcalino fosse a diminuição (Q) e (C), todavia, não é exatamente isso que verificamos na **Tabela 4.8**. Observa-se que a SAR diminuiu em todos os casos em relação a sua primitiva, como esperado. Mas as amostras MOR40-100-Na-0.1-S, MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S tratadas com base mais concentradas apresentaram (Q) maior do que outras que foram tratadas com base menos concentrada, resultado diferente do esperado.

Com relação à (C) o esperado era que todas diminuíssem, em relação a sua primitiva, conforme ocorreu com a SAR. Porém, ela aumentou em quase todas as amostras derivadas. Exceto a MOR40-TIO.

Observa-se que a amostra sódica é bem mais cristalina do que a amostra protônica, em 24,86%. Fora do previsto e da normalidade. Ainda que a amostra protônica tenha passado por um tratamento onde ficou 2h em refluxo, à 100°C, esse tratamento ocorreu em uma solução salina de acetato de amônio. A troca iônica não deveria ter provocado tanta dessilicação e, conseqüentemente, tanta perda de cristalinidade.

Observa-se que a amostra sódica apresenta um SAR (Q) maior do que a amostra protônica em 44,74%. Muito acima do previsto e da normalidade. Embora a amostra protônica tenha passado pelo tratamento de troca iônica, a princípio, esse tratamento não deveria ter causado tanta dessilicação e, conseqüentemente, perda de SAR (Q).

Não foi obtido um resultado linear entre a Cristalinidade e SAR (Q) para fazer uma análise conclusiva sobre o uso das duas bases.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram valores de Cristalinidade maiores do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH. Exceto a amostra MOR40-100-Na-0.02-S que apresentou menor. Todas as amostras tratadas com TMAOH tiveram SAR (Q) maior do que a sua correspondente tratada com NaOH.

Não se observa variações significativas nos resultados apresentados entre os métodos a 100°C e 150°C. Mas se observa uma tendência levemente favorável ao método a 150°C.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S, apresentou Cristalinidade maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 4,51%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-TMA-0.5-S, apresentou Cristalinidade maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 9,40%.

A maior Cristalinidade, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S, apresentou SAR (Q) maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 16,21%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-TMA-0.5-S, apresentou Cristalinidade maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 11,84%. A maior SAR (Q), entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

A maior Cristalinidade, entre todas as amostras tratadas com sar40, foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S. A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

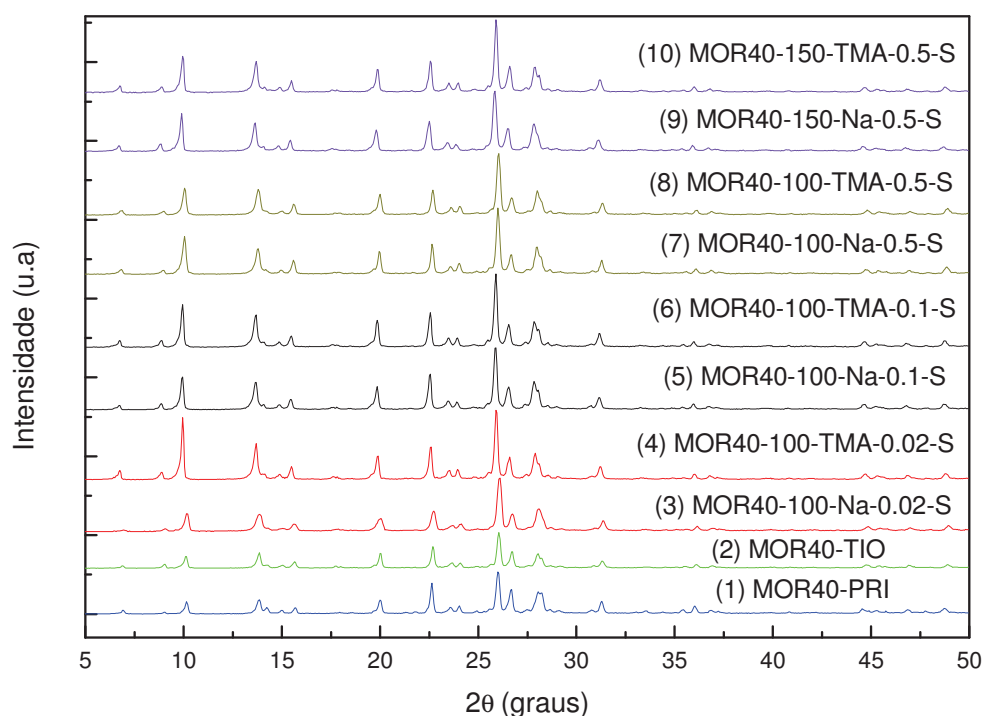


Figura 4.10 – Difratoograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio e hidróxido de tetrametilamônio.

Tabela 4.8: Comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para Cristalinidade, da Cristalinidade e da Razão das intensidades dos picos (111) e (310) da amostra Primitiva MOR40-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento Hidróxido (Sódio ou Tetrametilamônio) à 100°C ou 150°C e com CTABr.

Nr.	AMOSTRAS	ΣI	(C) (%)	(Q)
(01)	MOR40-PRI	2.524,10	100	4,40
(02)	MOR40-TIO	1.896,50	75,14	3,04
(03)	MOR40-100-Na-0.02-S	2.617,70	103,71	3,36
(05)	MOR40-100-Na-0.1-S	3.010,00	119,25	3,53
(07)	MOR40-100-Na-0.5-S	2.794,70	110,72	3,27
(09)	MOR40-150-Na-0.5-S	2.920,60	115,71	3,80
(04)	MOR40-100-TMA-0.02-S	2.926,20	115,93	4,33
(06)	MOR40-100-TMA-0.1-S	2.992,10	118,54	3,93
(08)	MOR40-100-TMA-0.5-S	2.617,20	103,69	3,80
(10)	MOR40-150-TMA-0.5-S	2.863,00	113,43	4,25

(ΣI) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.2.b) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A Figura 4.11 mostra os difratogramas e a Tabela 4.9 apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 40 (Q) da amostra Primitiva MOR40-PRI e as amostras (MOR40-100-Na-0.02-S); (MOR40-100-Na-0.1-S), (MOR40-100-Na-0.5-S) e (MOR40-150-Na-0.5-S).

Não foi obtido um resultado linear, para Cristalinidade e SAR (Q), para fazer uma análise conclusiva para afirmar se a concentração do NaOH influenciou no resultado ou não. Foi observado que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Cristalinidade foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.02-S.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores SAR (Q) do que a amostra padrão. A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S. Mas, essa amostra passou por um tratamento diferente das demais. Dentre as que sofreram o mesmo tratamento, a maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Na comparação dos difratogramas da amostra primitiva MOR40-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR40-100-Na-0.1-S apresenta os picos dos planos (330), (150) e (511) mais intensos, **Figura 4.11 (b)**. Desta forma, a amostra MOR40-100-Na-0.1-S tem o $\sum I$ maior do que todas as outras amostras e conseqüentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.9**.

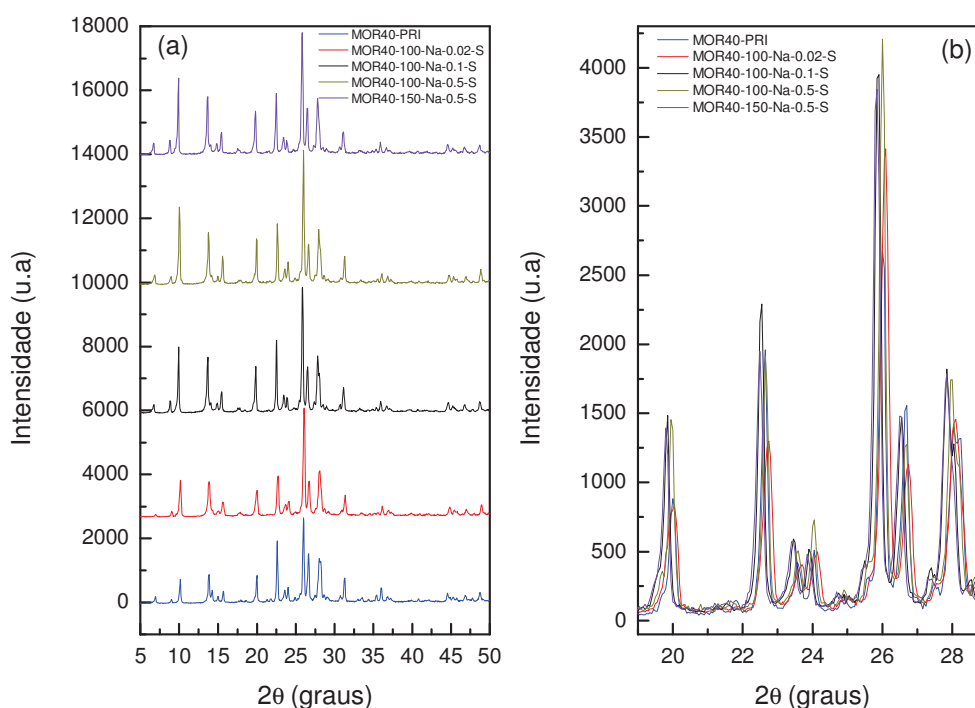


Figura 4.11 – Difratograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio.

Tabela 4.9: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR40-PRI com as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	$\sum I$	(C) (%)	(Q)
MOR40-PRI	2.524,10	100	4,40
MOR40-100-Na-0.02-S	2.617,70	103,71	3,36
MOR40-100-Na-0.1-S	3.010,00	119,25	3,53
MOR40-100-Na-0.5-S	2.794,70	110,72	3,27
MOR40-150-Na-0.5-S	2.920,60	115,71	3,80

($\sum I$) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).

(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.2.c) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A **Figura 4.12** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.10** apresenta a comparação do Somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 40 (Q) da amostra primitiva MOR40-PRI e as amostras (MOR40-100-TMA-0.02-S); (MOR40-100-TMA-0.1-S); (MOR40-100-TMA-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não foi obtido um resultado linear, para Cristalinidade e SAR (Q), para fazer uma análise conclusiva se a concentração do TMAOH influenciou no resultado ou não.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores de cristalinidade do que a amostra padrão. A maior cristalinidade foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores menores de **SAR (Q)** do que a amostra padrão. A maior SAR (Q) foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

Na comparação dos difratogramas da amostra primitiva MOR40-PRI e as suas derivadas, pode-se observar que a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S apresenta os picos dos planos (330), (150) e (202) mais intensos, **Figura 4.12 (b)**. Desta forma, a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S tem o $\sum I$ maior do que todas as outras amostras e consequentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.10**.

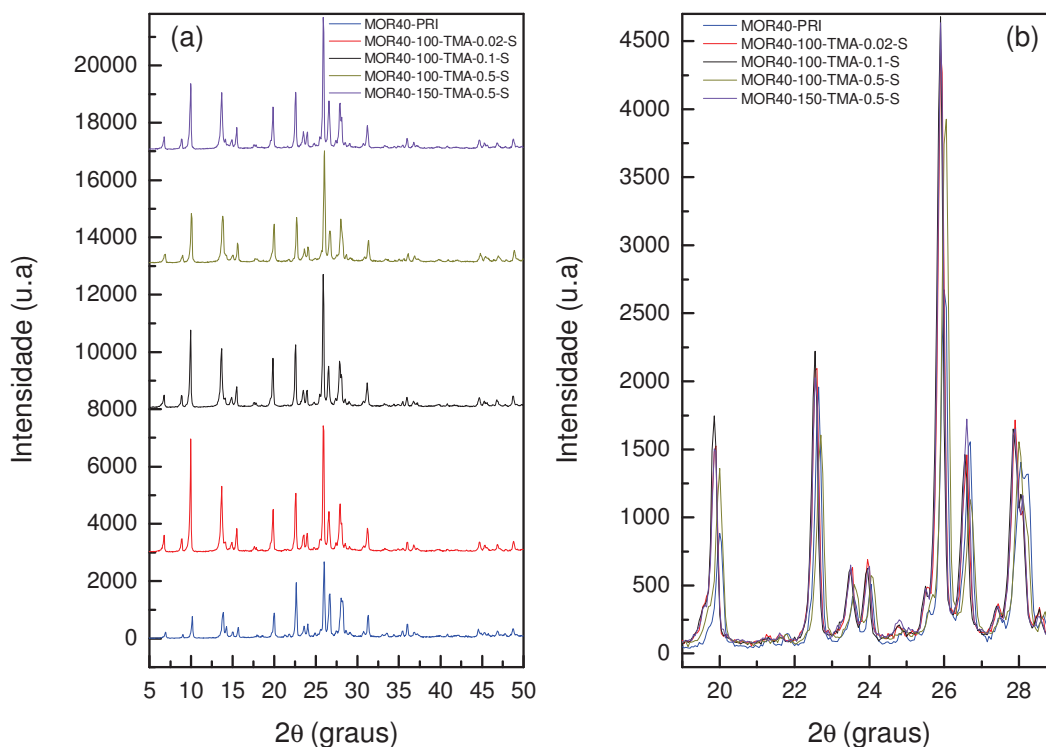


Figura 4.12 – Difratograma da amostra primitiva (MOR40-PRI) e as outras amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de tetrametil amônio.

Tabela 4.10: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva **MOR40-PRI** com as suas derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio** à **100 °C** e **150 °C**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	$\sum I$	(C) (%)	(Q)
MOR40-PRI	2.524,10	100	4,40
MOR40-100-TMA-0.02-S	2.920,20	115,69	4,33
MOR40-100-TMA-0.1-S	2.992,10	118,54	3,93
MOR40-100-TMA-0.5-S	2.617,20	103,69	3,80
MOR40-150-TMA-0.5-S	2.863,00	113,43	4,25

($\sum I$) Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).
(C) Cristalinidade e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

4.1.1.2.d) Comparação entre (MOR40-PRI) e as suas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A **Figura 4.13** mostra os difratogramas e a **Tabela 4.11** apresenta a comparação do somatório das intensidades dos picos parâmetros para cristalinidade, da cristalinidade e da SAR 40 (Q) da amostra Primitiva MOR40-PRI e as amostras (MOR40-150-Na-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Todas as duas amostras apresentaram Cristalinidade e SAR (Q) menores do que a amostra padrão.

Observa-se que a diferença dos resultados de cristalinidade entre as duas bases é muito baixa, 2,00%. A maior cristalinidade foi observada para a amostra tratada com NaOH. Essa pequena diferença de 2,00% entre as duas amostras podem ser consideradas normais. Uma vez que, há imprecisão no método utilizado para coletar os dados utilizados nesses cálculos.

A diferença dos resultados de SAR (Q) entre as duas bases é baixa, 11,84%. A maior SAR (Q) foi observada para a amostra tratada com TMAOH. A diferença de 11,84% existente no valor da SAR (Q), favorável a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, pode ser atribuído a força do Hidróxido de Sódio que é classificada como base forte, base com metal alcalino. O Hidróxido de Tetrametilamônio é classificado como base fraca. Portanto, menor poder de dessilicação.

Na comparação dos difratogramas da amostra Primitiva e as suas duas derivadas, pode-se observar um equilíbrio muito grande nas intensidades dos picos. Porém, a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S apresenta o pico do plano (202) um pouco mais intenso e os picos dos planos (330), (150) e (350) minimamente mais intenso. Por outro lado, a amostra MOR40-150-Na-0.5-S apresenta o pico do plano (511) ligeiramente mais intenso, **Figura 4.13 (b)**. Todavia, considerando todo o intervalo no eixo (2θ), entre 19,00° à 29,00°, a amostra MOR40-150-Na-0.5-S tem o $\sum I$ um pouco maior do que a outra amostra derivada e consequentemente maior (C) da estrutura microporosa da mordenita, **Tabela 4.11**.

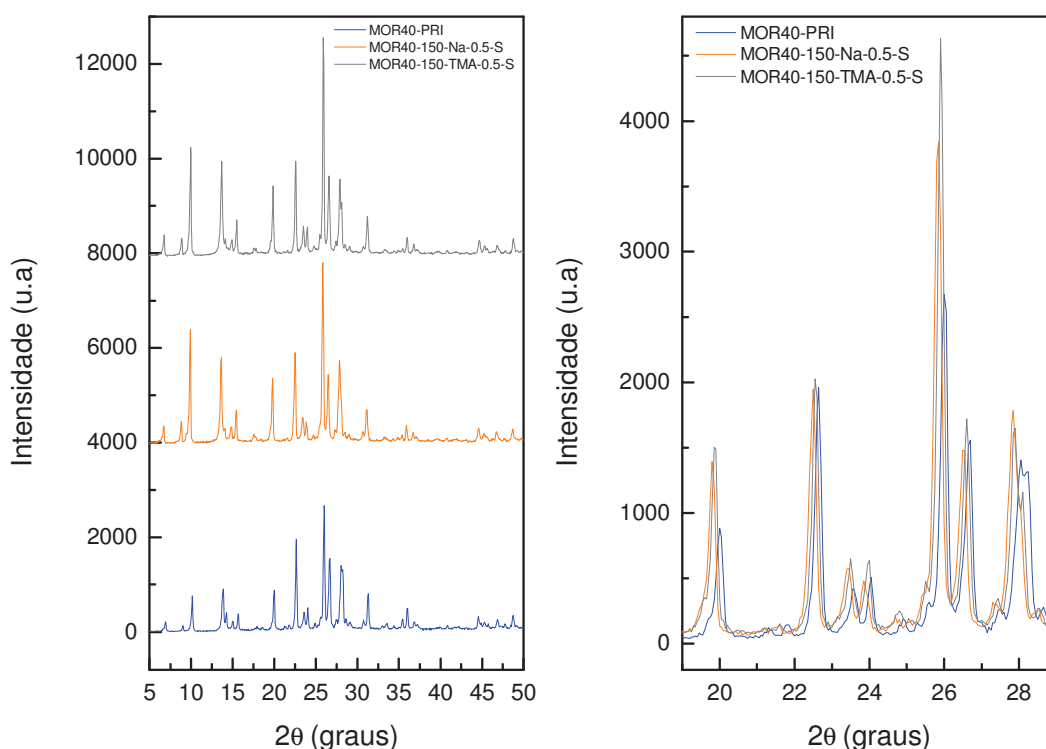


Figura 4.13 – Difratoograma amostras (MOR40-PRI) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.11: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva **MOR40-PRI** e as suas **2 (duas)** derivadas após o tratamento com os **Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio)**, à **150°C**, na presença do **CTABr**.

AMOSTRAS	$\sum I$	(C) (%)	(Q)
MOR40-PRI	2.524,10	100	4,40
MOR40-150-Na-0.5-S	2.920,60	115,71	3,80
MOR40-150-TMA-0.5-S	2.863,00	113,43	4,25

($\sum I$) **Somatório das intensidades dos picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511).**

(C) **Cristalinidade** e (Q) **Razão das intensidades dos picos (111) e (310).**

4.1.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) – COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A **Tabela 4.12** apresenta a comparação da composição Química, determinada por EDX, de todas as amostras de mordenita sintetizada nesse trabalho. Tanto as amostra Primitiva, MOR20-PRI e MOR40-PRI, quanto as suas respectivas derivadas.

Pode-se observar na **Tabela 4.12** que tanto a amostra **MOR20** quanto a **MOR40** apresentaram valores de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores que o valor desta relação dos géis de síntese. Isto indica uma incorporação, preferencial, de alumínio para formar a zeólita mordenita, como normalmente é relatado na literatura.

Observa-se também uma tendência a diminuição da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o aumento da severidade do tratamento alcalino. O aumento da concentração da base provoca um ligeiro aumento da dessilicação das amostras, sendo este efeito ligeiramente mais alto para as amostras derivadas obtidas a partir da amostra primitiva MOR40. No entanto, esta tabela indica que os níveis de dessilicação foram baixos quando comparados com os níveis

geralmente obtidos na literatura. Esta menor dessilicação observada deve ser devido aos elevados teores de alumínio apresentados pelas amostras obtidas neste trabalho.

A baixa dessilicação observada nesse experimento pode ser uma das explicações para a baixíssima geração de mesoporosidade encontrada nas amostras derivadas após o tratamento.

Tabela 4.12: Comparação da composição Química de todas as amostras de mordenita determinada por EDX.

AMOSTRA	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Razão molar Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Na ₂ O (%)	Concentração de Al (μmol/g)
MOR20-PRI	7,72	0,51	5,29	3534
MOR20-TIO	7,37	0,0	0,0	3671
MOR20-100-Na-0.02-N	7,68	0,0	0,0	3549
MOR20-100-Na-0.1-N	7,47	0,0	0,0	3631
MOR20-100-Na-0.5-N	7,41	0,0	0,0	3655
MOR20-100-Na-0.02-S	7,73	0,0	0,0	3531
MOR20-100-Na-0.1-S	7,68	0,0	0,0	3549
MOR20-100-Na-0.5-S	7,46	0,0	0,0	3635
MOR20-150-Na-0.5-S	6,81	0,0	0,0	3912
MOR20-100-TMA-0.02-N	7,47	0,0	0,0	3631
MOR20-100-TMA-0.1-N	7,27	0,0	0,0	3712
MOR20-100-TMA-0.5-N	7,44	0,0	0,0	3643
MOR20-100-TMA-0.02-S	7,38	0,0	0,0	3667
MOR20-100-TMA-0.1-S	7,51	0,0	0,0	3615
MOR20-100-TMA-0.5-S	7,50	0,0	0,0	3619
MOR20-150-TMA-0.5-S	7,20	0,0	0,0	3741
MOR40-PRI	9,03	0,52	4,76	3103
MOR40-TIO	9,21	0,0	0,0	3052
MOR40-100-Na-0.02-S	9,00	0,0	0,0	3111
MOR40-100-Na-0.1-S	9,15	0,0	0,0	3068
MOR40-100-Na-0.5-S	8,78	0,0	0,0	3177
MOR40-150-Na-0.5-S	8,70	0,0	0,0	3201
MOR40-100-TMA-0.02-S	9,24	0,0	0,0	3043
MOR40-100-TMA-0.1-S	9,07	0,0	0,0	3091
MOR40-100-TMA-0.5-S	8,78	0,0	0,0	3177
MOR40-150-TMA-0.5-S	8,70	0,0	0,0	3201

4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TEXTURAL

Foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio no equipamento ASAP, modelo 2020 da Micromeritics. Através dessas isotermas, foram determinadas as áreas específicas e os volumes específicos dos poros das amostras. Os resultados da Análise Textural das amostras padrões (MOR20-TIO e MOR40-TIO) e as outras derivadas estão dispostos nas **Figuras 4.14 à 4.21 e Tabelas 4.13 à 4.22**.

Para a mordenita, a área específica BET teórica é 400 m².g⁻¹, o volume específico de microporos é 0,21 cm³.g⁻¹ e volume específico de mesoporos é 0,2 cm³.g⁻¹. Para que um material seja considerado mesoporoso, o volume específico de mesoporos dessa amostra zeolítica deve ser igual ou maior do que 0,2 cm³.g⁻¹. (137)

Pelos resultados apresentados é possível detectar o aumento no volume de mesoporos para todas as amostras, em relação à amostra padrão correspondente, MOR20-TIO ou MOR40-TIO. Principalmente, para aquelas amostras que passaram pelo tratamento de dessilicação na presença do direcionador de mesoporosidade CTABr. Exceto as amostras MOR20-100-Na-0.1-S e MOR20-150-Na-0.5-S que apresentaram valores abaixo. No entanto, os níveis de mesoporosidade obtidos foram muito baixos para todas as amostras. O que sugere a necessidade de procedimento adicional além da simples adição de surfactantes geradores de mesoporosidade no tratamento de dessilicação, em meio básico, pós-síntese, em mordenita com SAR 20 e SAR 40 para gerar zeólita mordenita mesoporosa.

Mesmo todas as amostras tendo apresentado difratogramas de raios X típicos de mordenita e com ótima cristalinidade, os volumes de microporos encontrados foram menores do que o valor teórico para a mordenita ($0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$), com exceção de uma única amostra, MOR40-100-Na-0.5-S.

Esse fato é muito comum de ocorrer para amostras de mordenita. Elas apresentarem excelente cristalinidade e terem volume de microporos de até $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ ou menores. A explicação está no fato da sua estrutura ser formada por poros monodimensionais, que são altamente sensíveis a bloqueios de pequenas quantidades de materiais amorfs, orgânico ou não. Esses materiais são suficientes para reduzir significativamente o volume dos microporos. Podem ser também, falhas de empilhamento da rede cristalina.

Todas as amostras derivadas da amostra primitiva com SAR 40, MOR40, apresentaram volumes de microporos muito próximos ao valor teórico para a mordenita ($0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$). Enquanto que as derivadas da amostra primitiva com SAR 20, MOR20, apresentaram volume de microporos em torno de $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Todas as amostras derivadas da amostra primitiva com SAR 40, MOR40, apresentaram área específica BET maiores do que o teórico, $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Enquanto que as derivadas da amostra primitiva com SAR 20, MOR20, apresentaram área específica BET abaixo do valor teórico, em torno de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Todas as amostras derivadas da amostra primitiva com SAR 40, MOR40, apresentaram área específica externa elevada, em geral, acima de $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Enquanto que as derivadas da amostra primitiva com SAR 20, MOR20, apresentaram área específica externa de media para baixa, em geral, em torno de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Tendo as amostras MOR20-100-Na-0.1-S e MOR20-150-Na-0.5-S bem baixas, $11,54 \text{ m}^2/\text{g}$ e $14,11 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

A amostra MOR40-100-Na-0.5-S apresenta o melhor resultado textural, dentre todas as amostras apresentadas nesse trabalho. A maior área específica BET e bem acima do valor teórico para a mordenita ($513,80 \text{ m}^2/\text{g}$), maior área específica externa ($43,50 \text{ m}^2/\text{g}$), maior volume específico de microporos e acima do valor teórico para a mordenita ($0,22 \text{ m}^3/\text{g}$), maior volume de mesoporos, o dobro do valor da amostra padrão ($0,026 \text{ m}^3/\text{g}$), **Tabela 4.19** e **Figura 4.19 (c)**.

4.1.3.1 – Série de amostra com SAR 20 (MOR20).

4.1.3.1.a) COMPARAÇÃO ENTRE (MOR20-TIO) E AS OUTRAS DERIVADAS TRATADAS COM (NaOH ou TMAOH), (COM ou SEM CTABr) A (100°C ou 150°C):

A **Tabela 4.13** apresenta a comparação dos resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra derivada MOR20-TIO e as outras amostras derivadas obtidas através dos seis (06) procedimentos, MOR20-100-Na-N, MOR20-100-Na-S, MOR20-150-Na-S, MOR20-100-TMA-N, MOR20-100-TMA-S e MOR20-150-TMA-S.

O uso do CTABr influenciou nos resultados. Mas de forma bem diversificada.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr obtiveram resultados maiores para área específica BET do que as suas correspondentes que não foram tratadas com CTABr. Exceto amostra MOR20-100-Na-0.1-S que foi menor. Já no tratamento com TMAOH, todas que não foram tratadas com CTABr foram maiores do que a sua correspondente.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr obtiveram resultados menores para área específica externa do que a sua correspondente que não foram tratadas com CTABr. Exceto amostra MOR20-100-Na-0.02-S que foi maior. Já no tratamento com TMAOH, todas que foram tratadas com CTABr foram maiores do que a sua correspondente.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr obtiveram resultados maiores de volume específico de microporos do que as suas correspondentes que não foram tratadas com CTABr. Já no tratamento com TMAOH, todas que foram com CTABr foram menores do que a sua correspondente.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr obtiveram resultados menores de volume específico de mesoporos do que a sua correspondente que não foram tratadas com CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-S que foi maior. Já no tratamento com TMAOH, todas que foram tratadas com CTABr foram maiores do que a sua correspondente. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S que apresentou o mesmo valor da sua correspondente.

Observa-se, de modo geral, que entre o uso de NaOH e TMAOH há uma tendência favorável ao uso do TMAOH.

Observa-se que todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram valores de área BET maiores do que as suas correspondentes que foram tratadas com NaOH. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S que apresentou o mesmo valor da sua correspondente.

Observa-se que todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram valores de área externa maiores do que as suas correspondentes que foram tratadas com NaOH. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.02-N e MOR20-100-TMA-0.1-N que apresentaram valores menores do que a sua correspondente. E a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S que apresentou o mesmo valor da sua correspondente.

Observa-se que todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram volumes de microporos maiores do que as suas correspondentes que foram tratadas com NaOH. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S que apresentou valor menor do que a sua correspondente. E as amostras MOR20-100-TMA-0.02-S e MOR20-100-TMA-0.5-S que apresentaram os mesmos valores das suas correspondentes.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH sem CTABr apresentaram volumes de mesoporos maiores do que a sua correspondente tratada com TMAOH sem CTABr. Já todas as amostras tratadas com TMAOH com CTABr apresentaram mesoporos maiores do que a sua correspondente tratadas com NaOH com CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-S que apresentou o mesmo valor da sua correspondente.

Observa-se, de modo geral, que entre os métodos a 100°C e 150°C, há uma tendência favorável ao tratamento a 100°C.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou área específica BET maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 13,73%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou área BET praticamente igual a sua correspondente tratada à 150°C. A maior área BET, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou área externa maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 21,83%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou área externa maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 16,57%. A maior área externa, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou volumes de microporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 13,60%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou volumes de microporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 0,71%. O maior volume de microporos, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observado para as amostras MOR20-100-Na-0.5-S e MOR20-100-TMA-0.5-S e o menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Embora até apresente diferença considerável de volume específico de mesoporos, no tratamento com NaOH, contudo os valores dos volumes de mesoporos foram insignificantes. Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou volumes de mesoporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 50,00%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou volumes de mesoporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 9,10%. O maior volume de mesoporos, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e o menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Entre todas as amostras tratadas com SAR20, a maior área específica BET foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

A maior área específica externa foi observada para as amostras MOR20-100-Na-0.02-S e MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

O maior volume específico de microporos foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

O maior volume específico de mesoporos foi observado para as amostras MOR20-100-Na-0.5-N, MOR20-100-Na-0.02-S e MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Tabela 4.13: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com os Hidróxidos de Sódio e Tetrametilamônio, com e sem o tensoativo CTABr a (100°C ou 150°C).

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-100-Na-0.02-N	323,78	21,40	0,142	0,010
MOR20-100-Na-0.1-N	324,54	19,29	0,143	0,009
MOR20-100-Na-0.5-N	309,68	19,55	0,136	0,013
MOR20-100-Na-0.02-S	337,42	23,72	0,147	0,013
MOR20-100-Na-0.1-S	318,95	11,52	0,144	0,005
MOR20-100-Na-0.5-S	319,50	17,19	0,142	0,009
MOR20-150-Na-0.5-S	280,92	14,11	0,125	0,006
MOR20-100-TMA-0.02-N	372,84	18,57	0,166	0,008
MOR20-100-TMA-0.1-N	339,92	18,39	0,151	0,008
MOR20-100-TMA-0.5-N	333,12	20,93	0,146	0,012
MOR20-100-TMA-0.02-S	337,42	23,72	0,147	0,013
MOR20-100-TMA-0.1-S	319,81	19,04	0,141	0,009
MOR20-100-TMA-0.5-S	325,83	22,61	0,142	0,012
MOR20-150-TMA-0.5-S	320,19	19,43	0,141	0,011

4.1.3.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A Figura 4.14 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a Tabela 4.14 apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-N); (MOR20-100-Na-0.1-N) e (MOR20-100-Na-0.5-N).

Não foi obtido um resultado linear para área BET, área externa, volume de microporos e volume de mesoporos para fazer uma análise conclusiva para dizer se a concentração influenciou ou não nos resultados.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão para área específica BET. A maior área BET foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra Padrão para área específica externa. A maior área externa foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão e abaixo do valor teórico ($0,21 \text{ m}^3/\text{g}$) para volume específico de microporos. Mas ainda compatíveis com mordenita com boa cristalinidade, em torno de $0,15 \text{ m}^3/\text{g}$. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N e o menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão para volume específico de mesoporos. Todas muito abaixo dos valores definido pela literatura para mesoporosos. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N e o menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na **Figura 4.14**.

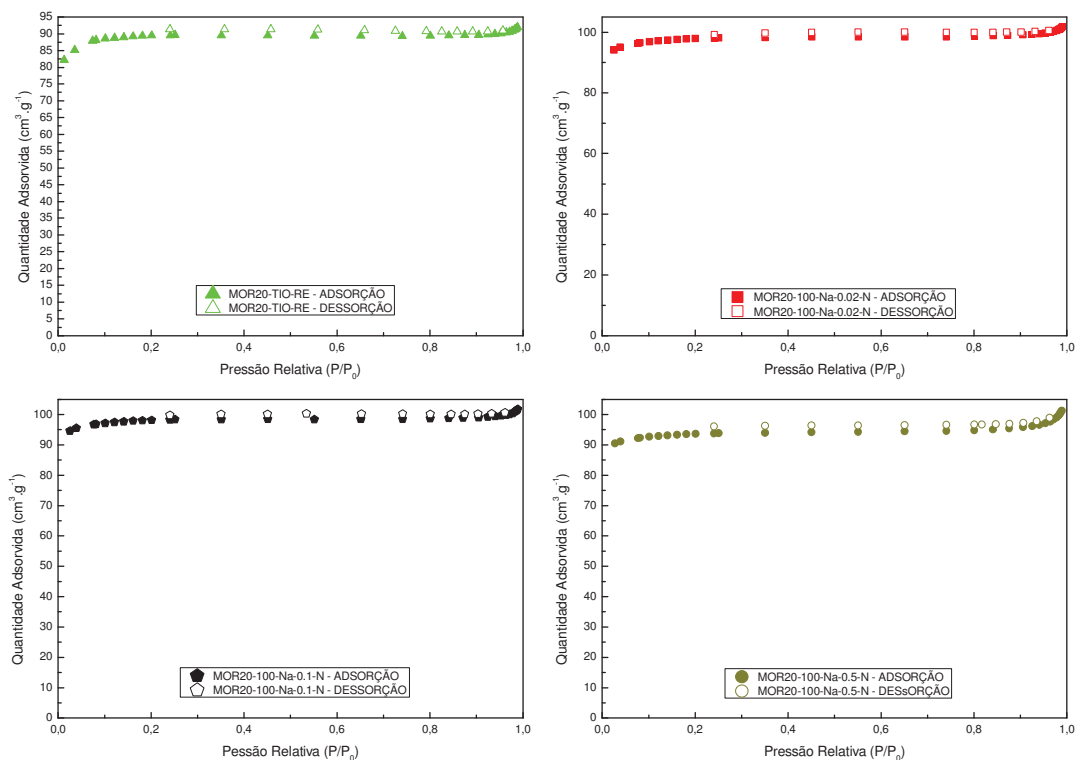


Figura 4.14 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N).

Tabela 4.14: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100 °C, sem o uso do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-100-Na-0.02-N	323,78	21,40	0,142	0,010
MOR20-100-Na-0.1-N	324,54	19,29	0,143	0,009
MOR20-100-Na-0.5-N	309,68	19,55	0,136	0,013

4.1.3.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr À 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.15** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.14** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-S); (MOR20-100-Na-0.1-S), (MOR20-100-Na-0.5-S) e (MOR20-150-Na-0.5-S).

A concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada. Formando uma tendência somente em volumes de microporos.

Não foi observada uma correlação entre os resultados obtidos para área BET e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR20-150-Na-0.5-S que apresentou menor. A maior área BET foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR20-100-Na-0.1-S.

Não se observa uma correlação entre os resultados obtidos para área externa e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior área externa foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de volume de microporos. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão, exceto a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, e abaixo do valor teórico (0,21 m³/g). Mas ainda compatíveis com mordenita com boa cristalinidade, em torno de 0,15 m³/g. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e o menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S.

Não se observa uma correlação entre os resultados obtidos para volume de mesoporos e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Exceto as amostras MOR20-100-Na-0.1-S e MOR20-150-Na-0.5-S que apresentaram valores menores. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e o menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na **Figura 4.15**.

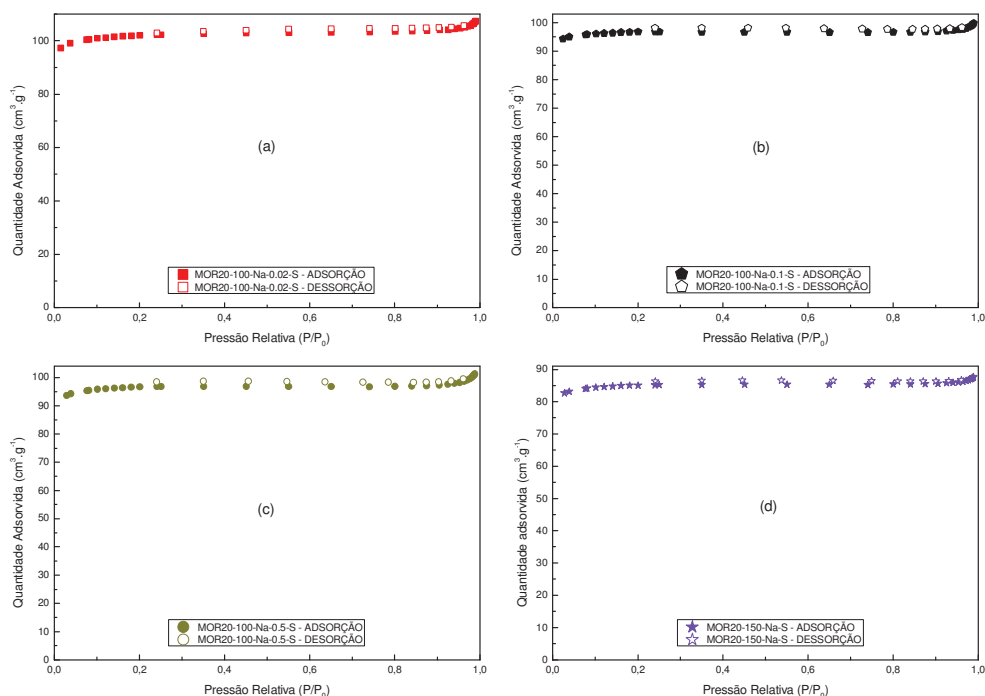


Figura 4.15 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S).

Tabela 4.15: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-100-Na-0.02-S	337,42	23,72	0,147	0,013
MOR20-100-Na-0.1-S	318,95	11,52	0,144	0,005
MOR20-100-Na-0.5-S	319,50	17,19	0,142	0,009
MOR20-150-Na-0.5-S	280,92	14,11	0,125	0,006

4.1.3.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.16** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.16** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-N); (MOR20-100-TMA-0.1-N) e (MOR20-100-TMA-0.5-N).

A concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de área específica BET. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior área BET foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

Não se observa uma correlação entre os resultados obtidos para área específica externa e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior área externa foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de volume específico de microporos. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão, e abaixo do valor teórico ($0,21 \text{ m}^3/\text{g}$). Mas ainda compatíveis com mordenita com boa cristalinidade, em torno de $0,15 \text{ m}^3/\text{g}$. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e o menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores maiores de volume específico de mesoporos. As amostras MOR20-100-TMA-0.02-N e MOR20-100-TMA-0.1-N apresentaram valores iguais. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e o menor foi para as amostras MOR20-100-TMA-0.02-N e MOR20-100-TMA-0.1-N.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na **Figura 4.16**.

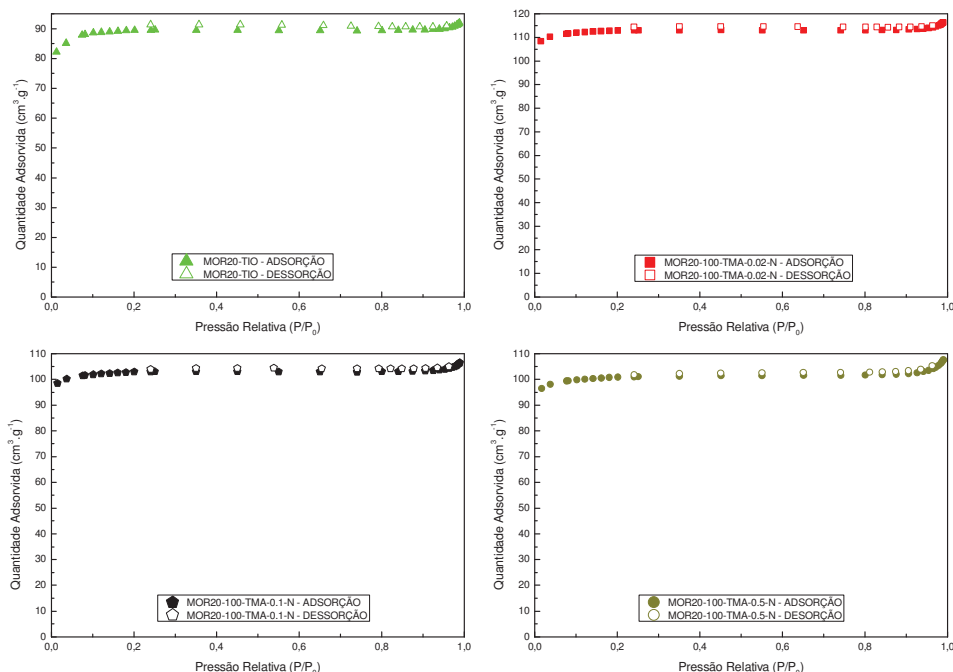


Figura 4.16 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N).

Tabela 4.16: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C, sem o uso do CTABr.**

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-100-TMA-0.02-N	372,84	18,57	0,166	0,008
MOR20-100-TMA-0.1-N	339,92	18,39	0,151	0,008
MOR20-100-TMA-0.5-N	333,12	20,93	0,146	0,012

4.1.3.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.17** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.17** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S); (MOR20-100-TMA-0.1-S), (MOR20-100-TMA-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

A concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada. Não foi observada uma correlação entre os resultados obtidos para área específica BET e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior área BET foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S.

Não foi observada uma correlação entre os resultados obtidos para área específica externa e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra Padrão. A maior área externa foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S.

Não foi observada uma correlação entre os resultados obtidos para volume específico de microporos e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão, e abaixo do valor teórico (0,21 m³/g). Mas ainda compatíveis com mordenita com boa cristalinidade, em torno de 0,15m³/g. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e os menores foram para as amostras MOR20-100-TMA-0.1-S e MOR20-150-TMA-0.5-S.

Não foi observada uma correlação entre os resultados obtidos para volume específico de mesoporos e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e o menor foi para a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR20-100-TMA-0.1-S.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na **Figura 4.17**.

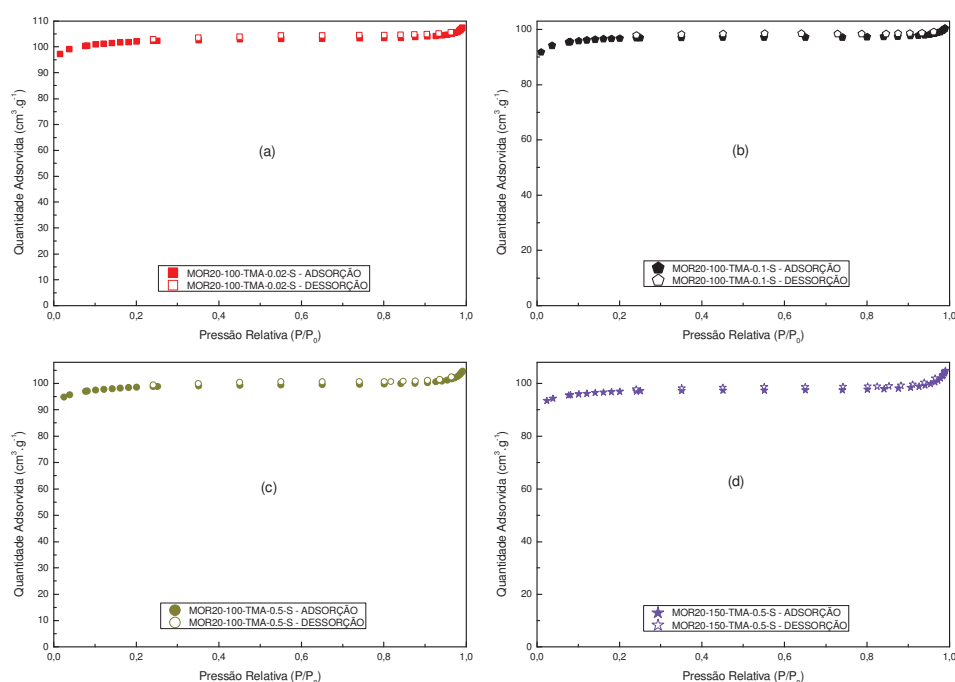


Figura 4.17 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.17: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C ou 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-100-TMA-0.02-S	337,42	23,72	0,147	0,013
MOR20-100-TMA-0.1-S	319,81	19,04	0,141	0,009
MOR20-100-TMA-0.5-S	325,83	22,61	0,142	0,012
MOR20-150-TMA-0.5-S	320,19	19,43	0,141	0,011

4.1.3.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, com CTABr à 150°C:

A **Figura 4.18** mostra as isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.18** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-150-Na-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Embora tenha apresentado exceção. A amostra tratada com a base TMAOH apresenta resultados texturais maiores do que a tratada com NaOH.

Observa-se que a diferença dos resultados da área específica BET entre as duas bases é baixa, 14,00%. A maior área BET foi observada para a amostra tratada com TMAOH. A amostra MOR20-150-TMA-0.5-S apresentou valor de área BET maior do que a amostra padrão e a amostra MOR20-150-Na-0.5-S apresentou menor.

Observa-se que a diferença dos resultados da área específica externa entre as duas bases é alta, 37,70%. A maior área externa foi observada para a amostra tratada com TMAOH. Todas as duas amostras apresentaram valor de Área Externa menor do que a amostra padrão.

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases para volume específico de microporos é baixa, 12,80%. O maior volume de microporos foi observado para a amostra tratada com TMAOH. A amostra MOR20-150-TMA-0.5-S apresentou valor de volume de microporos maior do que a amostra padrão e a amostra MOR20-150-Na-0.5-S apresentou menor.

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases para volume específico de mesoporos é muito alta, 83,33%. Embora a diferença seja enorme, essa diferença não é confiável. Visto que os valores dos volumes de mesoporos são praticamente insignificantes. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra tratada com TMAOH. Sugerindo um melhor desempenho em formar mesoporos do que a amostra tratada com NaOH. A amostra MOR20-150-TMA-0.5-S apresentou valor de volume de mesoporos maior do que a amostra padrão e a amostra MOR20-150-Na-0.5-S apresentou menor.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, podendo ser verificado na **Figura 4.18**.

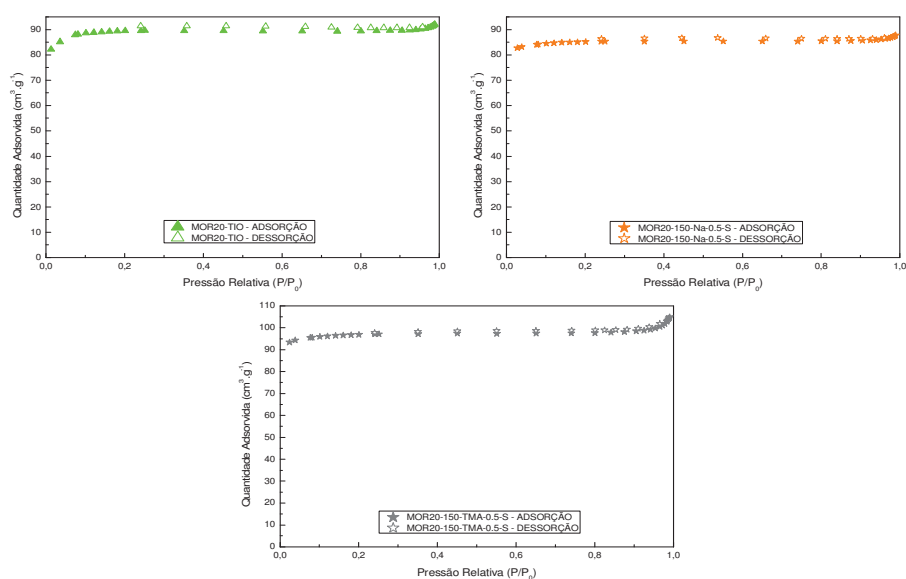


Figura 4.18 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR20-TIO-RE) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.18: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150°C e na presença do CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR20-TIO	296,36	23,95	0,127	0,007
MOR20-150-Na-0.5-S	280,92	14,11	0,125	0,006
MOR20-150-TMA-0.5-S	320,19	19,43	0,141	0,011

4.1.3.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR40).

4.1.3.2.a) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C):

A **Tabela 4.19** apresenta a comparação dos resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra derivada MOR20-TIO e as outras amostras derivadas obtidas através dos quatro (04) procedimentos, MOR40-100-Na-S, MOR40-150-Na-S, MOR40-100-TMA-S e MOR40-150-TMA-S.

Observa-se que, de modo geral, na comparação entre o tratamento com NaOH e TMAOH há uma tendência favorável ao uso do NaOH.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram valores de área específica BET maiores do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH.

Observa-se que duas das quatro amostras tratadas com NaOH apresentaram valores de área específica externa maiores do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH, MOR40-100-Na-0.5-S e MOR40-150-Na-0.5-S. E, duas das quatro amostras tratadas com TMAOH apresentaram valores de área externa maiores do que as suas correspondentes, MOR40-100-TMA-0.02-S e MOR40-100-TMA-0.1-S.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram volumes específicos de microporos maiores do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH.

Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram volumes específicos de mesoporos maiores do que a sua correspondente tratadas com TMAOH. Exceto a amostra MOR40-100-Na-0.02-S que apresentou valor menor. A amostra MOR40-150-Na-0.5-S apresentou o mesmo valor da sua correspondente tratadas com TMAOH.

Observam-se algumas variações significativas nos resultados na comparação entre os métodos de tratamentos a 100°C e 150°C. Todas as amostras tratadas a 100°C apresentaram resultados texturais maiores do que as suas correspondentes tratadas à 150°C.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-Na-0.5-S, apresentou área específica BET maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 26,07%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-TMA-0.5-S, apresentou área BET praticamente igual a sua correspondente tratada à 150°C. A maior área BET, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-Na-0.5-S, apresentou área específica externa maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 44,61%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-TMA-0.5-S, apresentou área externa maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 20,72%. A maior área externa, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-Na-0.5-S, apresentou volumes específico de microporos maior do que a sua correspondente

tratada à 150°C em 24,30%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-TMA-0.5-S, apresentou volumes de microporos sem muita diferença para a sua correspondente tratada à 150°C. O maior volume de microporos, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observado para as amostra MOR40-100-Na-0.5-S e o menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

Embora até apresente diferença considerável para volume específico de mesoporos, no tratamento com NaOH, contudo esses valores foram insignificantes.

Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou volumes de mesoporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 52,94%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou volumes de mesoporos maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 5,88%. O maior volume de mesoporos, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observado para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e o menor foi para as amostras MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S.

A maior área específica BET, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

A maior área específica externa, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

O maior volume específico microporos, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observado para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

O maior volume específico mesoporos, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observado para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S.

Tabela 4.19: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com Hidróxido (Sódio ou Tetrametilamônio, à 100°C ou 150°C) e com CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR40-TIO	407,87	26,30	0,179	0,011
MOR40-100-Na-0.02-S	423,16	30,12	0,184	0,015
MOR40-100-Na-0.1-S	435,84	30,00	0,190	0,014
MOR40-100-Na-0.5-S	513,80	43,50	0,220	0,026
MOR40-150-Na-0.5-S	407,55	30,08	0,177	0,017
MOR40-100-TMA-0.02-S	413,70	34,72	0,178	0,016
MOR40-100-TMA-0.1-S	426,47	30,05	0,186	0,013
MOR40-100-TMA-0.5-S	417,73	36,00	0,179	0,018
MOR40-150-TMA-0.5-S	405,55	29,82	0,176	0,017

4.1.3.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A **Figura 4.19** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.20** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR40-100-Na-0.02-S); (MOR40-100-Na-0.1-S), (MOR40-100-Na-0.5-S) e (MOR40-150-Na-0.5-S).

A concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada. Formando uma tendência na área BET e em volumes de microporos.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de área específica BET. Exceto a amostra MOR40-150-Na-0.5-S que apresentou valor menor do que a amostra tratada com a menor concentração. Porém, essa amostra fez tratamento diferente das demais, 150°C, o que pode justificar. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão, exceto a amostra MOR40-150-Na-0.5-S que apresentou valor ligeiramente abaixo. Mas todas as amostras apresentaram valores maiores do que o teórico (400 m²/g). A maior área BET foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a que apresentou menor valor foi a amostra MOR40-100-Na-0.02-S.

Não se observa uma correlação direta entre os resultados obtidos para área específica externa e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão, e bem elevadas. A maior área externa foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de volume específico de microporos. Exceto a amostra MOR40-150-Na-0.5-S que apresentou valor menor que a amostra tratada com a menor concentração. Porém, essa amostra fez tratamento diferente das demais, 150°C, o que pode justificar. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão, exceto a amostra MOR40-150-Na-0.5-S. E bem próximo do valor teórico (0,21 m³/g). Exceto a amostra MOR40-100-Na-0.5-S que foi à única, entre todas deste experimento, que apresentou valor acima do teórico. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e o menor foi a MOR40-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR40-100-Na-0.02-S.

Não se observa uma correlação entre os resultados obtidos para volume específico de mesoporos e a variação de concentração da base para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Mas não foram observados níveis de mesoporosidade significativos para essas amostras. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e o menor foi a MOR40-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR40-100-Na-0.02-S.

A amostra MOR40-100-Na-0.5-S apresentou isoterma intermediária entre os tipos I e IV, mais próximas do tipo I, e com um laço estreito de histerese do tipo H4, na faixa de pressões relativas P/P_0 entre 0,20 a 0,80, **Figura 4.19 (c)**, características de materiais microporosos e mesoporosos. (138) Desta forma pode-se concluir que os volumes específicos terem ficado com valores abaixo do definido pela literatura, pode ser devido à obstrução dos poros monodimensionais característicos de mordenita.

Este resultado sugere que a adição do surfactante gerador de mesoporosidade, CTABr, no tratamento de dessilicação pós-síntese com hidróxido sódio, em mordenita com SAR 40, pode gerar zeólita mordenita mesoporosa. Porém, talvez seja necessário um procedimento adicional, ao tratamento básico, para desobstrução dos poros monodimensionais característicos de mordenita, como calcinações extras. Com isto, obter os volumes específicos definidos pela literatura para material mesoporoso.

As outras amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, **Figura 4.19 (a), (b) e (d)**.

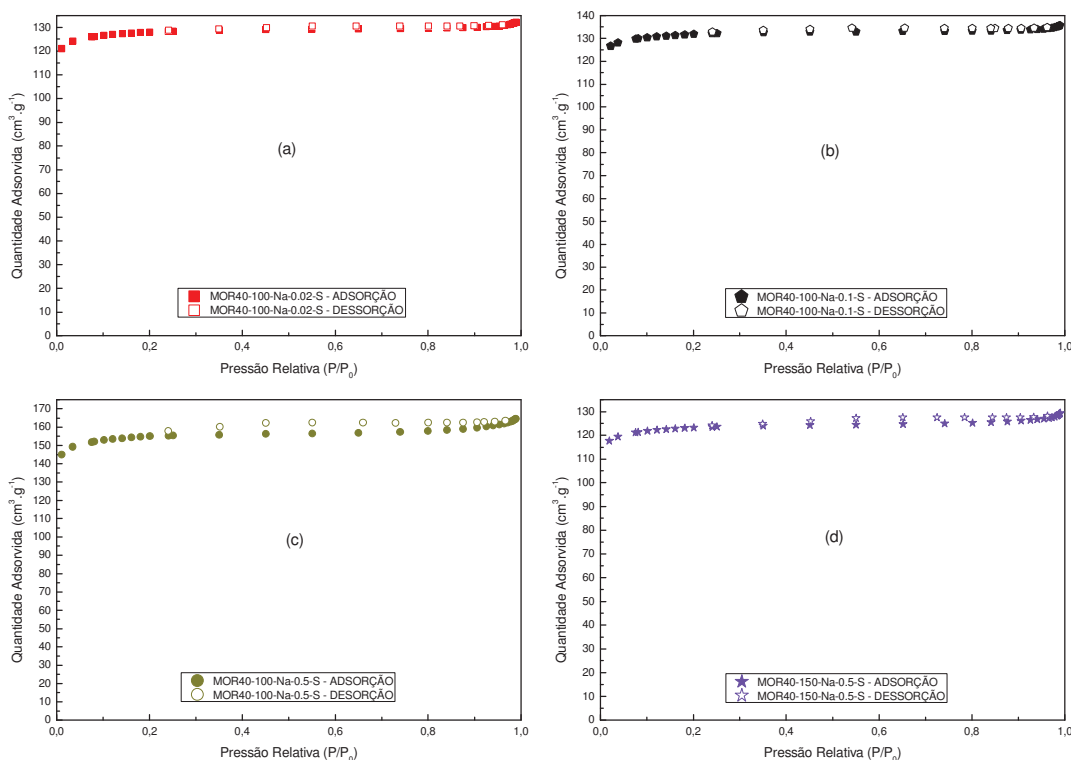


Figura 4.19 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de sódio.

Tabela 4.20: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras amostras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C ou 150°C, com CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR40-TIO	407,87	26,30	0,179	0,011
MOR40-100-Na-0.02-S	423,16	30,12	0,184	0,015
MOR40-100-Na-0.1-S	435,84	30,00	0,190	0,014
MOR40-100-Na-0.5-S	513,80	43,50	0,220	0,026
MOR40-150-Na-0.5-S	407,55	30,08	0,177	0,017

4.1.3.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A **Figura 4.20** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.21** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR40-100-TMA-0.02-S); (MOR40-100-TMA-0.1-S), (MOR40-100-TMA-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não foi obtido um resultado linear para área específica BET, área específica externa, volume específico de microporos e volume específico de mesoporos para fazer uma análise conclusiva se a concentração do TMAOH influenciou no resultado ou não.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão para área específica BET, exceto a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S que apresentou valor ligeiramente abaixo. Mas todas as amostras apresentaram valores maiores do que o teórico (400 m²/g). A maior área BET foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR40-100-TMA-0.02-S.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão para área específica externa, e bem alta. A maior área externa foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR40-100-TMA-0.1-S.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão para volume específico de microporos, exceto a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, e abaixo do valor teórico (0,21 m³/g). Mas bem próximos e compatíveis com mordenita com boa cristalinidade. O maior volume de microporos foi observado para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e o menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR40-100-TMA-0.5-S.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão para volume específico de mesoporos. Mas não foram observados níveis de mesoporosidade significativos para essas amostras. O maior volume de mesoporos foi observado para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S e o menor foi à amostra MOR40-100-TMA-0.1-S.

Todas as amostras aumentaram os seus valores de volume de mesoporos em relação à amostra padrão. Este resultado sugere que a adição do surfactante gerador de mesoporosidade, CTABr, no tratamento de dessilicação pós-síntese com hidróxido Tetrametilamônio, em mordenita com SAR 40, pode gerar zeólita mordenita mesoporosa. Porém, talvez seja necessário um procedimento adicional, ao tratamento básico, para desobstrução dos poros monodimensionais característicos de mordenita, como calcinações extras. Com isto, obter os volumes específicos definidos pela literatura para material mesoporoso.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos, **Figura 4.20**.

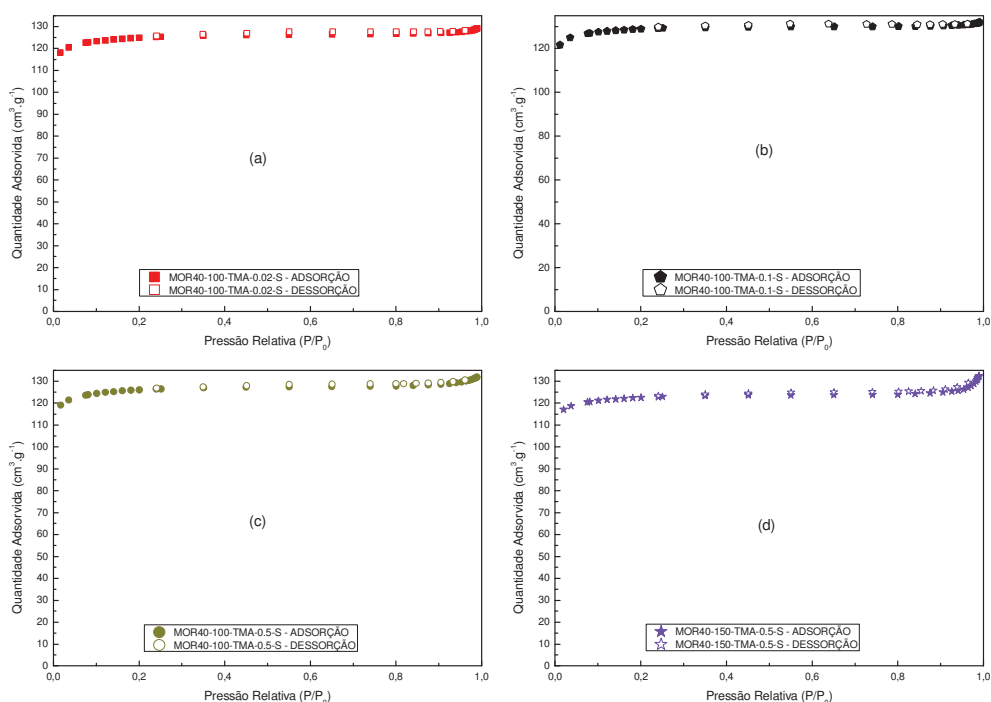


Figura 4.20 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras após os seus respectivos tratamentos com hidróxido de tetrametilamônio.

Tabela 4.21: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C ou 150°C, com CTABr.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR40-TIO	407,87	26,30	0,179	0,011
MOR40-100-TMA-0.02-S	413,70	34,72	0,178	0,016
MOR40-100-TMA-0.1-S	426,47	30,05	0,186	0,013
MOR40-100-TMA-0.5-S	417,73	36,00	0,179	0,018
MOR40-150-TMA-0.5-S	405,55	29,82	0,176	0,017

4.1.3.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH OU TMAOH) à 0,5 Mol/L, com CTABr à 150°C:

A **Figura 4.21** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a **Tabela 4.22** apresenta os resultados texturais da amostra padrão MOR40-TIO e as amostras (MOR40-150-Na-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. A amostra tratada com a base NaOH apresenta resultados texturais maiores do que as tratadas com TMAOH.

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixíssima, 0,49%, para área específica BET. Praticamente não existe diferença entre as amostras. A maior área BET foi observada para a amostra tratada com NaOH. Ambas as amostras apresentaram valor de Área BET menor do que a amostra padrão, mas maiores do que o valor teórico (400 m²/g).

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixíssima, 0,87%, para área específica externa. Praticamente não existe diferença entre as amostras. A maior área externa foi observada para a amostra tratada com NaOH. Todas as duas amostras apresentaram valor de área externa maior do que a amostra Padrão e bem alta.

Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixíssima, 0,57%, para volume específico de microporos. Não existe diferença significativa. O maior volume de microporos foi observado para a amostra tratada com NaOH. Todas as duas amostras apresentaram valor de volume de microporos menor do que a amostra padrão e abaixo do valor teórico ($0,21 \text{ m}^3/\text{g}$). Mas próximos e compatíveis com mordenita com boa cristalinidade.

Observa-se que as duas amostras apresentaram resultados iguais e inferiores ao valor da amostra padrão para volume específico de mesoporos. Não foi observado níveis de mesoporosidade significativos para essas amostras.

Todas as duas amostras apresentaram valores muito abaixo do definido pela literatura para serem classificadas como materiais mesoporosos ($0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$). Sugerindo um desempenho inferior em formar mesoporos do que as amostras tratadas a 100°C . Todas as duas amostras apresentaram isoterma do tipo I que é típico de materiais microporosos. Muito parecida com a amostra padrão que não passou por tratamento de dessilicação, **Figura 4.21**.

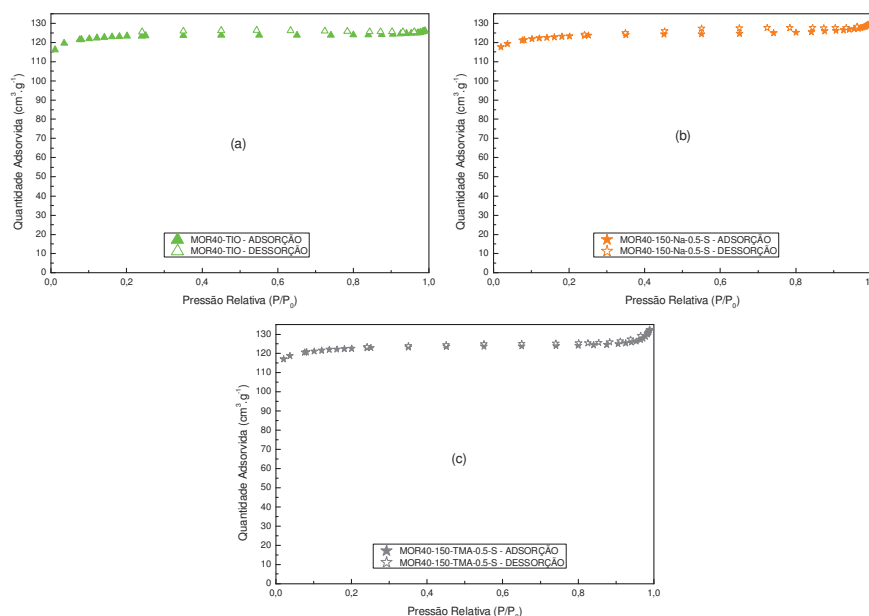


Figura 4.21 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S)

Tabela 4.22: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra derivada **MOR40-TIO** e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os **Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio)**, a 150°C e na presença do **CTABr**.

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA (m^2/g)		VOLUME ESPECÍFICO (cm^3/g)	
	BET	EXTERNA (t-plot)	MICROPOROS (t-plot)	MESOPOROS (BJH)
MOR40-TIO	407,87	26,30	0,179	0,011
MOR40-150-Na-0.5-S	407,55	30,08	0,177	0,017
MOR40-150-TMA-0.5-S	405,55	29,82	0,176	0,017

4.1.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (TPD-NH₃)

A partir de medidas de acidez por dessorção de amônia à temperatura programada, os sítios ácidos presentes nas zeólitas podem ser diferenciados como fracos, moderados e fortes de acordo com a temperatura de dessorção. (139) Os sítios ácidos fracos e moderados podem estar presentes tanto em zeólitas quanto em aluminossilicatos mesoporosos. (139) (140) Por outro lado, sítios ácidos fortes são comuns somente em zeólitas.

Os perfis de TPD/NH₃ obtidos neste trabalho com amostras de mordenita, em geral, apresentaram dois (02) picos bem definidos e bem distintos. Um bem acentuado em torno de 250°C e outro pico, não tão proeminente, em torno de 500°C. Para todas as amostras sintetizadas, é possível observar que a dessorção de amônia iniciou-se aproximadamente em 110°C, no 1º pico, e terminou, aproximadamente, em 580°C no 2º pico. A maioria dos sítios ácidos observados encontra-se na região de baixa e média temperatura, 100°C a 400°C, sendo então considerados sítios ácidos fracos e moderados. Também foi observado formação de picos referentes aos sítios ácidos fortes, acima de 400°C, em praticamente todas as amostras. Porém, em áreas menores do que 12% em relação ao total, indicando uma pequena contribuição da acidez forte. Exceto a amostra MOR40-TIO que apresentou força ácida um pouco maior, 19,10%. No geral, observam-se diferenças pouco significativas de uma amostra para outra dentro dos seus grupos de tratamento.

Observa-se que todas as amostras apresentaram valores de Acidez Total abaixo dos valores teóricos. Isso supondo que cada átomo de alumínio, presente na estrutura, possa gerar um sítio ácido. Isto indica que pode haver a presença de alumínio extra-rede ou de sítios ácidos inacessíveis a molécula de amônia, devido a algum bloqueio.

Por outro lado, observa-se que todas as amostras tratadas, com exceção da amostra MOR20-100-Na-0.02-N, apresentaram acidez total maior que a amostra de partida na forma ácida, amostra Padrão, MOR20-TIO ou MOR40-TIO. Isto indica que houve uma geração de sítios ácidos adicionais com os tratamentos utilizados. Este aumento de acidez se deve provavelmente ao aumento da concentração de alumínio em coordenação tetraédrica localizado na rede da mordenita, pela retirada de silício.

De forma geral, não são observadas diferenças muito significativas de acidez de uma amostra tratada para outra, isto se deve ao fato de não ter ocorrido níveis de dessilicação muito significativos, conforme relatado no item 4.1.2 – Caracterização por EDX – Composição Química.

As amostras MOR20-100-Na-0.02-N e MOR40-TIO apresentaram valores anormalmente baixos para a acidez total, no entanto, suas cristalinidades e volumes de microporos eram muito parecidos com os das outras amostras. O que pode caracterizar que essas amostras possuem mais sítios ácidos inacessíveis à molécula de amônia, devido a bloqueios.

Os dados de acidez total das amostras sintetizadas foram obtidos pela diferença entre as quantidades de NH₃ adsorvidas nos picos da 1ª curva e da 2ª curva. A variação na acidez pode está relacionada ao volume de mesoporo e microporos, ou pode ter sido influenciada

pela composição global e de rede. Um aumento na acidez pode estar relacionado à maior acessibilidade aos centros ácidos.

Para monitorar a corrente de saída, utilizou-se uma Unidade de Sistema Analítico Multipropósito acoplado a um detector de condutividade térmica, **Figuras 3.22**, com o objetivo de determinar a distribuição da força e concentração de sítios ácidos dos catalisadores.

Acidez Total (A_T) de cada amostra foi calculada pela diferença entre as áreas sob os picos das curvas de adsorção de amônia.

$$AT = ((A1 - A2) \times 1000000 \times Vazão\ He \times fração\ da\ amônia\ na\ mistura) \div (22.400 \times massa\ Cat. \times h)$$

A Força Ácida foi calculada em porcentagem e feito da seguinte forma:

FORÇA 01 – fica entre 100°C – 400°C, ela é dada pelo quociente entre a área de dessorção de NH₃ da 1ª curva e a área total (S_1/S_T) X 100.

FORÇA 02 – fica entre 400°C – 600°C, ela é dada pelo quociente entre a área de dessorção de NH₃ da 2ª curva e a área total (S_2/S_T) X 100.

4.1.4.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR20).

4.1.4.1.a) **COMPARAÇÃO ENTRE (MOR20-TIO) E TODAS AS OUTRAS AMOSTRAS TRATADAS COM (NaOH ou TMAOH), (COM ou SEM CTABr) A (100°C ou 150°C):**

A **Tabela 4.23** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (acidez teórica) das amostras obtidas através dos seis (06) procedimentos, MOR20-100-Na-N, MOR20-100-Na-S, MOR20-150-Na-S, MOR20-100-TMA-N, MOR20-100-TMA-S e MOR20-150-TMA-S.

O uso do CTABr influenciou nos resultados comparando entre o uso e não uso do CTABr. Mas de forma bem diversificada.

Força Ácida 01 – Observa-se que no tratamento com NaOH, todas as amostras tratadas com CTABr apresentaram Força Ácida 01 maior do que a sua correspondente que foi tratada sem CTABr. Já no tratamento com TMAOH todas as amostras tratadas sem CTABr apresentaram maior Força Ácida 01. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N que apresentou menor.

Força Ácida 02 – Observa-se que no tratamento com NaOH, todas as amostras tratadas sem CTABr apresentaram Força Ácida 02 maior do que a sua correspondente que foi tratada com CTABr. Já no tratamento com TMAOH todas as amostras tratadas com CTABr apresentaram maior Força Ácida 02. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S que apresentou menor.

Acidez Total – Observa-se que no tratamento com NaOH, todas as amostras tratadas com CTABr apresentaram Acidez Total maior do que a sua correspondente que foi tratada sem CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.5-S que apresentou menor. Já no tratamento com TMAOH todas as amostras tratadas sem CTABr apresentaram maior Acidez Total. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N que apresentou menor.

Acidez Total Teórica – Observa-se que todas as amostras que foram tratamento sem CTABr e com NaOH ou TMAOH apresentaram Acidez Total Teórica maior do que a sua correspondente. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N que apresentou menor.

Não foi obtido um resultado linear fazendo a comparação entre o tratamento com NaOH e TMAOH, entre Força Ácida 01, Força Ácida 02, Acidez Total e Acidez Total Teórica, para fazer uma análise conclusiva para afirmar que houve uma tendência favorável ou não ao uso da base NaOH ou TMAOH.

Força Ácida 01 – Observa-se que no tratamento com TMAOH e sem CTABr, todas as amostras apresentaram Força Ácida 01 maior do que a sua correspondente tratadas com NaOH e sem CTABr. Já no tratamento com CTABr, todas as amostra tratadas com NaOH apresentaram maior Força Ácida 01 que a sua correspondente tratadas com TMAOH e com CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-S que apresentou menor.

Força Ácida 02 – Observa-se que no tratamento com NaOH e sem CTABr, todas as amostras apresentaram Força Ácida 02 maior do que a sua correspondente tratadas com TMAOH e sem CTABr. Já no tratamento com CTABr, todas as amostra tratadas com TMAOH apresentaram maior Força Ácida 02. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S que apresentou menor.

Acidez Total – Observa-se que no tratamento com TMAOH e sem CTABr, todas as amostras apresentaram Acidez Total maior do que a sua correspondente tratadas com NaOH e sem CTABr. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N que apresentou menor. Já no tratamento com CTABr, todas as amostra tratadas com NaOH apresentaram maior Acidez Total do que a sua correspondente tratadas com TMAOH e com CTABr.

Acidez Total Teórica – Observa-se que, em linha geral, a maioria das amostras tratadas com TMAOH apresentou valores de Acidez Total Teórica maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.5-N e MOR20-100-TMA-0.5-S que apresentaram menores.

Não se observa variações significativas nos resultados apresentados na comparação entre os métodos de tratamentos a 100°C e 150°C e não foi obtido um resultado linear entre os dois métodos de tratamento para fazer uma análise conclusiva para uma tendência.

Força Ácida 01 – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou Força Ácida 01 maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 1,17%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-TMA-0.5-S, apresentou Ácida 01 maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 0,94%. A maior **Força Ácida 01**, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Força Ácida 02 – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou Força Ácida 02 maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 35%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, apresentou Ácida 02 maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 15,80%. A maior Força Ácida 02, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e

150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Acidez Total – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S, apresentou Acidez Total maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 7,80%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-TMA-0.5-S, apresentou Acidez Total maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 6,97%. A maior Acidez Total, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Acidez Total Teórico – Observa-se que tanto no tratamento com NaOH como no tratamento com TMAOH as amostras tratadas à 150°C mostraram maior Acidez Total Teórico que a sua correspondente tratada à 100°C, MOR20-150-Na-0.5-S e MOR20-150-TMA-0.5-S, relativamente, 7,62% e 3,37%. A maior Acidez Total Teórico, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

A maior força ácida 01, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

A maior força ácida 02, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

A maior acidez total, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

A maior acidez total teórica, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S.

Tabela 4.23: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al (μmol/g)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-100-Na-0.02-N	92,34	7,66	839,95	3549
MOR20-100-Na-0.1-N	92,88	7,12	2570,13	3631
MOR20-100-Na-0.5-N	(nd)	(nd)	2877,19	3655
MOR20-100-Na-0.02-S	94,94	5,06	3363,63	3531
MOR20-100-Na-0.1-S	95,83	4,17	3243,16	3549
MOR20-100-Na-0.5-S	95,68	4,32	2677,12	3635
MOR20-150-Na-0.5-S	96,80	3,20	2479,31	3912
MOR20-100-TMA-0.02-N	95,32	4,68	2692,75	3631
MOR20-100-TMA-0.1-N	95,67	4,33	2606,44	3712
MOR20-100-TMA-0.5-N	95,01	4,99	2499,78	3643
MOR20-100-TMA-0.02-S	95,66	4,34	2512,44	3667
MOR20-100-TMA-0.1-S	94,57	5,43	2650,54	3615
MOR20-100-TMA-0.5-S	93,55	6,45	2198,25	3619
MOR20-150-TMA-0.5-S	94,43	5,57	2351,53	3741

(Força 01) **Fraco e Moderado** (100°C – 400°C), (Força 02) **Forte** (400°C – 600°C) e (A_T) **Acidez Total**.

4.1.4.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.22** mostra a curva de dessorção de NH_3 e a **Tabela 4.24** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-N); (MOR20-100-Na-0.1-N) e (MOR20-100-Na-0.5-N).

Observa-se que a concentração do NaOH influenciou no resultado. Mas de forma bem diversificada.

Força Ácida 01 – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maior de Força Ácida 01. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. Não foi detectado valor para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N nesse item do experimento. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

Força Ácida 02 – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de força ácida 02. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Não foi detectado valor para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N nesse item do experimento. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N.

Acidez Total – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de Acidez Total. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.02-N. A maior acidez total foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

Acidez Total Teórica – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maior de acidez total teórica. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior Acidez Total Teórica foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

A **Figura 4.22** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção maiores do que a da amostra padrão. Porém, com valores bem próximos, **Tabela 7.36**. O que indica que as amostras possuem Forças Ácidas similares, **Tabela 4.24**.

Comparando as curvas de Força de Acidez da amostra padrão (MOR20-TIO) com as outras derivadas, observa-se uma maior intensidade no pico em torno de 235°C e um leve deslocamento da curva para a direita indicando que houve um pequeno aumento da força ácida, **Figura 4.22**, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados.

Observa-se a formação de picos nas curvas em torno de 575°C, não muito proeminente, arredondado, mas bem definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

Observa-se que, de modo geral, a concentração do Hidróxido de Sódio não influenciou no perfil da Força Ácida nesse experimento. Uma vez que o perfil das curvas é exatamente o mesmo, embora tenha sido aumentado cinco vezes e vinte e cinco vezes a concentração da base utilizada e mesmo assim o perfil é praticamente o mesmo.

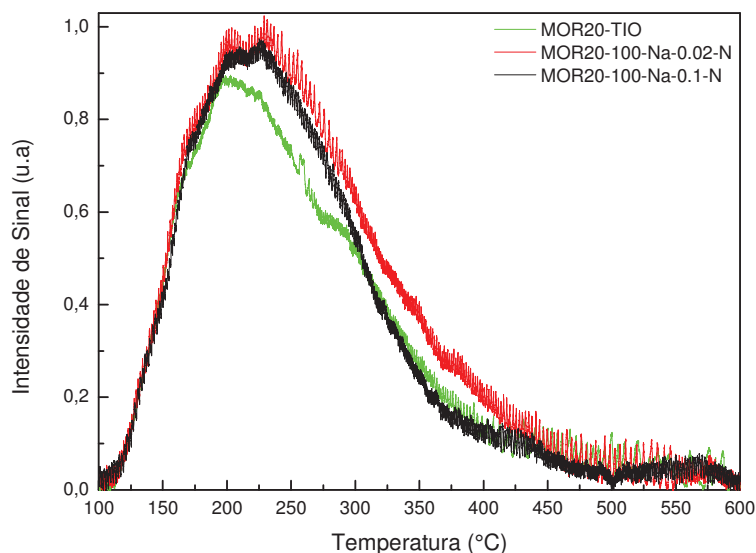


Figura 4.22 – Curva de desorção de NH₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) DE 100°C A 600°C.

A **Tabela 4.24** mostra que todas as amostras apresentaram **valores de Acidez Total** maior do que a amostra padrão. Exceto a amostra **MOR20-100-Na-0.02-N** que apresentou **valor bem abaixo**. A maior acidez foi observada para a amostra **MOR20-100-Na-0.5-N**.

Tabela 4.24: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio**, **sem o uso** do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al (μmol/g)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-100-Na-0.02-N	92,34	7,66	839,95	
MOR20-100-Na-0.1-N	92,88	7,12	2570,13	3549
MOR20-100-Na-0.5-N	(nd)	(nd)	2877,19	3631

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C), (A_T) Acidez Total e (nd) não determinado.

4.1.4.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.23** mostra a curva de desorção de NH₃ e a **Tabela 4.25** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-S); (MOR20-100-Na-0.1-S), (MOR20-100-Na-0.5-S) e (MOR20-150-Na-0.5-S).

Observa-se que a concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada.

Força Ácida 01 – Não foi obtido um resultado linear para Força Ácida 01 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S.

Força Ácida 02 – Não foi obtido um resultado linear para Força Ácida 02 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S.

Acidez Total – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de acidez total. Apresentando um ponto de máximo. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Acidez Total foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, é a MOR20-100-Na-0.5-S.

Acidez Total Teórica – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de acidez total teórica. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR20-150-Na-0.5-S que fez tratamento diferente das demais, 150°C. A maior acidez total teórica foi observada para a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, a maior foi MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N.

A **Figura 4.23** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção maiores do que a da amostra padrão, exceto a amostra MOR20-150-Na-0.5-S, **Tabela 7.36**. O que indica que esta última amostra apresenta menor quantidade de alumínio presente na rede tetraédrica ou mais sítios ácidos inacessíveis a molécula de amônia, devido a bloqueios, do que a amostra padrão.

Comparando as curvas de força de acidez da amostra padrão (MOR20-TIO) com as outras derivadas, observa-se que a amostra MOR20-100-Na-0.02-S tem uma maior intensidade no pico em torno de 250°C e um leve deslocamento da curva para a direita indicando que houve um pequeno aumento da força ácida, **Figura 4.23**, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados. Todas as demais amostras apresentaram perfis de dessorção de NH₃ semelhantes, o que indica que as amostras apresentaram propriedades ácidas similares.

Observa-se que a concentração do Hidróxido de Sódio influenciou levemente na Força Ácida nesse experimento. Uma vez que a intensidade do pico das curvas em torno de 250°C vai aumentando à medida que é utilizada uma base menos concentrada. Há também formação de ombros de curvas em torno de 500°C, não muito proeminente, pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

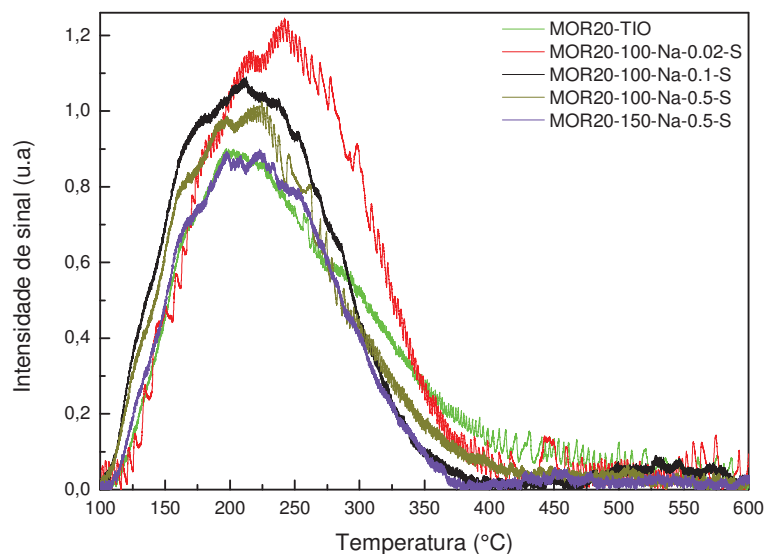


Figura 4.23 – Curva de desorção de NH₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S) DE 100°C A 600°C.

A **Tabela 4.25** apresenta um máximo para a acidez total. Onde a maior Acidez Total foi observada para a amostra tratada com a base menos concentrada, MOR20-100-Na-0.02-S, e a menor acidez total foi observada para a amostra tratada com a base mais concentrada, MOR20-150-Na-0.5-S. Ou seja, a concentração do Hidróxido de Sódio influenciou no valor da Acidez Total nesse experimento. Quanto menor a concentração da base utilizada, maior foi a Acidez Total obtida.

Observa-se que a presença de um máximo indica que dois fenômenos estão atuando: a acidez aumenta com o tratamento básico, pois está ocorrendo uma desilicação e aumentando a concentração de alumínio na amostra. Por outro lado, a acidez diminui porque o tratamento usando NaOH mais concentrado tende a destruir a estrutura

Tabela 4.25: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al (μmol/g)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-100-Na-0.02-S	94,94	5,06	3363,63	3531
MOR20-100-Na-0.1-S	95,83	4,17	3243,16	3549
MOR20-100-Na-0.5-S	95,68	4,32	2677,12	3635
MOR20-150-Na-0.5-S	96,80	3,20	2479,31	3912

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C) e (A_T) Acidez Total.

4.1.4.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.24** mostra a curva de desorção de NH₃ e a **Tabela 4.26** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de

alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-N); (MOR20-100-TMA-0.1-N) e (MOR20-100-TMA-0.5-N).

Observa-se que a concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada.

Força Ácida 01 – Não foi obtido um resultado linear para Força Ácida 01 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

Força Ácida 02– Não foi obtido um resultado linear para Força Ácida 02 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N.

Acidez Total – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de acidez total. Apresentando um ponto de máximo. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. A maior Acidez Total foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

Acidez Total Teórica – Não foi obtido um resultado linear para acidez total teórica para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N que apresentou maior. A maior Acidez Total Teórica foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N.

A **Figura 4.24** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção maiores do que a da amostra padrão. Porém, com valores bem próximos, **Tabela 7.37**.

Comparando as curvas de Força de Acidez da amostra padrão (MOR20-TIO) com as outras derivadas, notamos que os perfis de dessorção de NH_3 têm formatos muito semelhantes, diferindo apenas em pequena escala na intensidade. O que indica que as amostras apresentaram propriedades ácidas similares e que a concentração do Hidróxido de Tetrametilamônio não influenciou na Força Ácida nesse experimento. Embora as concentrações tenham aumentado cinco vezes e vinte e cinco vezes, os perfis não se alteraram muito.

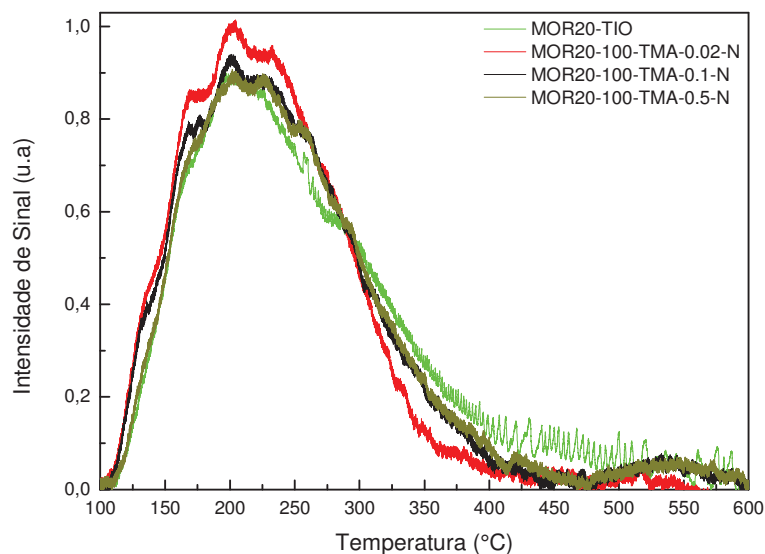


Figura 4.24 – Curva de desorção de NH_3 das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N) DE 100°C A 600°C.

Observa-se que a amostra MOR20-100-TMA-0.02-N tem uma maior intensidade no pico em torno de 200°C, o que indica que houve um pequeno aumento da força ácida em relação à amostra padrão com o tratamento, **Figura 4.24**, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados. Há também formação de pico nas curvas em torno de 550°C, não é muito proeminente, bem arredondado e bem definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

A **Tabela 4.26** apresenta um máximo para a acidez total. Onde a maior acidez total foi observada para a amostra tratada com a base menos concentrada, MOR20-100-TMA-0.02-N, e a menor Acidez Total foi observada para a amostra tratada com a base mais concentrada, MOR20-100-TMA-0.5-N. Ou seja, a concentração do Hidróxido de Tetrametilamônio influenciou no valor da acidez total nesse experimento. Quanto menor a concentração da base utilizada, maior foi a acidez total obtida. Embora a diferença seja bem pequena, mas é o suficiente para caracterizar um máximo para a acidez total

Tabela 4.26: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio**, sem o uso do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A_T) $\mu\text{mol NH}_3$ g^{-1} de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al ($\mu\text{mol/g}$)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-100-TMA-0.02-N	95,32	4,68	2692,75	3631
MOR20-100-TMA-0.1-N	95,67	4,33	2606,44	3712
MOR20-100-TMA-0.5-N	95,01	4,99	2499,78	3643

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C) e (A_T) Acidez Total.

4.1.4.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.25** mostra a curva de desorção de NH_3 e a **Tabela 4.27** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de

alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S); (MOR20-100-TMA-0.1-S), (MOR20-100-TMA-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Observa-se que a concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada.

Força Ácida 01 – Observa-se um máximo para Força Ácida 01, conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de Força Ácida 01. Exceto a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Força Ácida 02 – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores levemente maiores de Força Ácida 02. Exceto a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Acidez Total – Observa-se um máximo para acidez total para a concentração do TMAOH em 0,1 Mol/L. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.5-S e MOR20-150-TMA-0.5-S que apresentaram valores menores. A maior Acidez Total foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Acidez Total Teórica – Não foi obtido um resultado linear para acidez total teórica para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S que apresentou maior. A maior Acidez Total Teórica foi observada para a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, a maior foi MOR20-100-TMA-0.02-S. e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S.

A **Figura 4.25** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção menores do que a da amostra padrão. Porém, com valores bem próximos, **Tabela 7.37**.

A **Tabela 4.27** apresenta um máximo para a acidez total. Onde a maior acidez total foi observada para a amostra tratada com a base concentrada em 0,1 Mol/L, MOR20-100-TMA-0.1-S. Ou seja, Conforme foi aumentando a concentração do TMAOH foi aumentando a Acidez Total até o limite da concentração de 0,1 Mol/L nesse experimento.

Observa-se que a presença de um máximo indica que dois fenômenos estão atuando: a acidez aumenta com o tratamento básico, pois está ocorrendo uma dessilicação e aumentando a concentração de alumínio na amostra. Por outro lado, a acidez diminui porque o tratamento usando TMAOH mais concentrado tende a destruir a estrutura

Observa-se que as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH₃ semelhantes, indicando a presença de propriedades ácidas similares. Tem uma maior intensidade nos picos

em torno de 225°C, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados. Há formação de ombros de curvas em torno de 450°C, não muito proeminente, pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

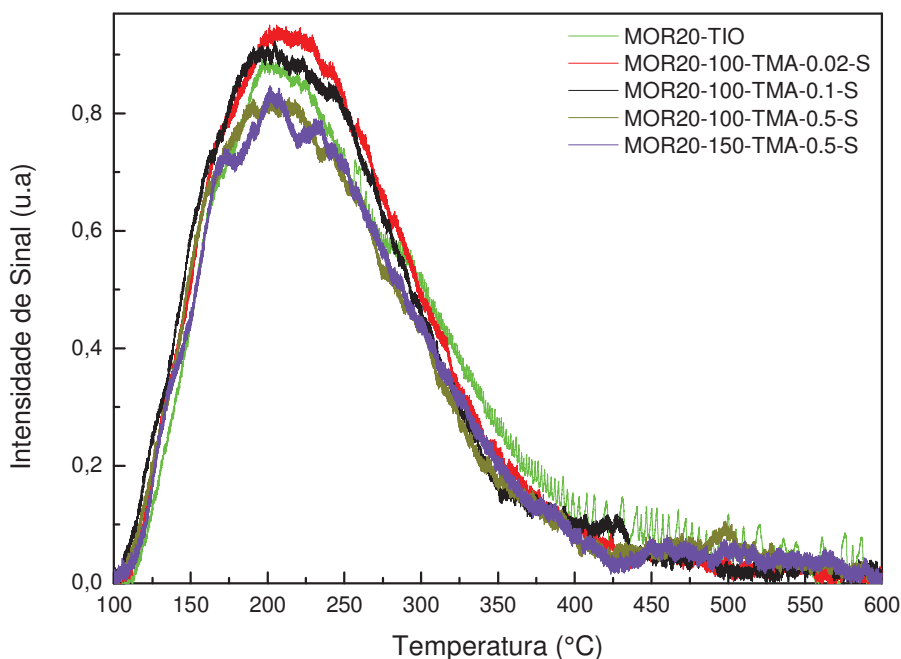


Figura 4.25 – Curva de desorção de NH₃ das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S) de 100°C a 600°C.

Tabela 4.27: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al (μmol/g)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-100-TMA-0.02-S	95,66	4,34	2512,44	3667
MOR20-100-TMA-0.1-S	94,57	5,43	2650,54	3615
MOR20-100-TMA-0.5-S	93,55	6,45	2198,25	3619
MOR20-150-TMA-0.5-S	94,43	5,57	2351,53	3741

(Força 01) **Fraco e Moderado (100°C – 400°C)**, (Força 02) **Forte (400°C – 600°C)** e (A_T) **Acidez Total**.

4.1.4.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A **Figura 4.26** mostra a curva de desorção de NH₃ e a **Tabela 4.28** apresenta a comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **acidez total** e **concentração de alumínio** (Acidez Teórica) da amostra padrão **MOR20-TIO** e as amostras (**MOR20-150-Na-0.5-S**) e (**MOR20-150-TMA-0.5-S**).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Porém, Observa-se uma leve tendência para o tratamento com Hidróxido de Sódio sobre o tratamento com Hidróxido de Tetrametilamônio

Força Ácida 01 – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é muito baixa, 2,51%. A maior força ácida 01 foi observada para a amostra tratada com NaOH. As duas amostras apresentaram força ácida 01 maiores do que a amostra padrão.

Força Ácida 02 – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é bem alta, 74,10%. Mas os valores de força ácida 02 são tão insignificantes que praticamente essa diferença pode ser desconsiderada. A maior força ácida 02 foi observada para a amostra tratada com TMAOH. As duas amostras apresentaram força ácida 02 menores do que a amostra padrão.

Acidez Total – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixa, 5,43%. A maior acidez total foi observada para a amostra tratada com NaOH. A amostra MOR20-150-Na-0.5-S apresenta acidez total maior do que a amostra Padrão e a amostra MOR20-150-TMA-0.5-S apresenta menor do que a amostra padrão.

Acidez Total Teórica – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixa, 4,57%. A maior acidez total teórica foi observada para a amostra tratada com NaOH. As duas amostras apresentaram acidez total teórica maiores do que a amostra padrão.

A **Figura 4.26** mostra que as duas amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção menores do que a da amostra padrão, **Tabelas 7.36 e 7.37**.

Observa-se que as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH_3 semelhantes, indicando a presença de propriedades ácidas similares. Tem uma maior intensidade nos picos em torno de 225°C, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados. Há formação de ombros de curvas iniciando em torno de 425°C e terminando em torno de 550°C, não muito proeminente, pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

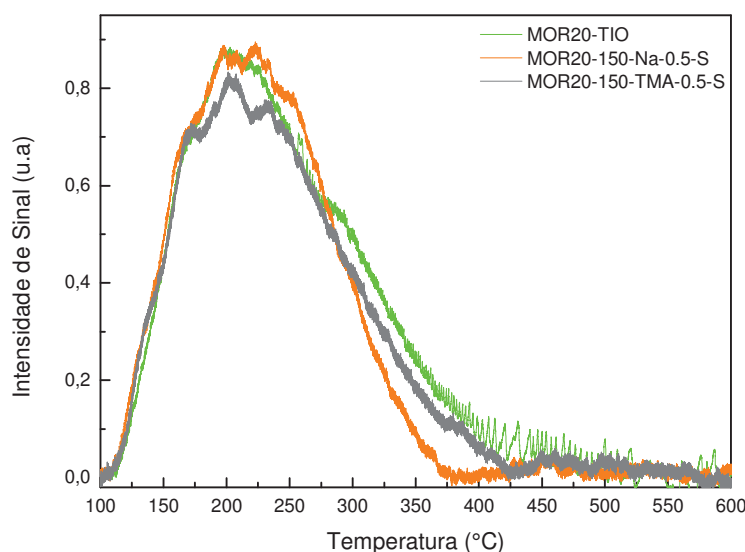


Figura 4.26 – Curva de dessorção de NH_3 das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C.

A **Tabela 4.28** apresenta que o tratamento com Hidróxido de Sódio influenciou levemente para uma maior Acidez Total do que o tratamento com Hidróxido de Tetrametilamônio. Isto indica que o Hidróxido de Sódio favoreceu mais a geração de sítios ácidos adicionais com o tratamento utilizado. Este aumento de acidez se deve provavelmente ao aumento da concentração de alumínio em coordenação tetraédrica localizado na rede da mordenita, pela retirada de silício.

Tabela 4.28: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR20-TIO** e as outras **duas (02)** únicas derivadas que foram tratadas com os **Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio)**, a **150 °C** e **na presença do CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100 °C-400 °C)	(FORÇA 02) (%) (400 °C-600 °C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	CONCENTRAÇÃO Al (μmol/g)
MOR20-TIO	91,21	8,79	2396,95	3671
MOR20-150-Na-0.5-S	96,80	3,20	2479,31	3912
MOR20-150-TMA-0.5-S	94,43	5,57	2351,53	3741

(Força 01) **Fraco e Moderado (100°C – 400°C)**, (Força 02) **Forte (400°C – 600°C)** e (A_T) **Acidez Total**.

4.1.4.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR40).

4.1.4.2.a) **Comparação entre (MOR40-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr A (100°C ou 150°C):**

A **Tabela 4.29** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) das amostras obtidas através dos quatro (04) procedimentos, MOR40-100-Na-S, MOR40-150-Na-S, MOR40-100-TMA-S e MOR40-150-TMA-S.

Não foi obtido um resultado linear fazendo a comparação entre o tratamento com NaOH e TMAOH, entre Força Ácida 01, Força Ácida 02, acidez total e acidez total teórica, para fazer uma análise conclusiva para afirmar que houve uma tendência favorável ou não ao uso da base NaOH ou TMAOH.

Força Ácida 01 – Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram Força Ácida 01 maior do que a suas correspondentes tratadas com TMAOH.

Força Ácida 02 – Observa-se que todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram Força Ácida 02 maior do que a suas correspondentes tratadas com NaOH.

Acidez Total – Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH apresentaram Acidez Total maior do que a suas correspondentes tratadas com TMAOH. Exceto a amostra MOR40-100-Na-0.5-S

Acidez Total Teórica – Observa-se que, em linha geral, os dois tratamentos foram equivalentes, a maioria das amostras tiveram valores iguais e um valor maior para cada grupo de tratamento.

Não se observa variações significativas nos resultados apresentados na comparação entre os métodos de tratamentos a 100°C e 150°C e não foi obtido um resultado linear entre os dois métodos de tratamento para fazer uma análise conclusiva para uma tendência.

Força Ácida 01 – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S, apresentou Força Ácida 01 maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 0,45%. No tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-TMA-0.5-S, apresentou Ácida 01 maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 1,27%. A maior Força Ácida 01, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

Força Ácida 02 – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-Na-0.5-S, apresentou Força Ácida 02 maior do que a sua correspondente tratada à 150°C em 7,30%. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-TMA-0.5-S, apresentou Ácida 02 maior do que a sua correspondente tratada à 100°C em 12,53%. A maior Força Ácida 02, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S.

Acidez Total – Observa-se que tanto no tratamento com NaOH e TMAOH, as amostras tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S, mostraram maior Acidez Total que a sua correspondente tratada à 100°C. Respectivamente maior em torno de 10,28% e 4,53%. A maior Acidez Total, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Acidez Total Teórico – Observa-se que tanto no tratamento com NaOH como no tratamento com TMAOH as amostras tratadas à 150°C mostraram maior Acidez Total Teórico que a sua correspondente tratada à 100°C com os mesmos valores, MOR20-150-Na-0.5-S e MOR20-150-TMA-0.5-S, maior em 0,76%. A maior Acidez Total Teórico, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para as amostras MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para as amostras MOR40-100-Na-0.5-S e MOR40-100-TMA-0.5-S.

A maior Força Ácida 01, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S.

A maior Força Ácida 02, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

A maior Acidez Total, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

A maior Acidez Total Teórica, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foi observada para as amostras MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S.

Tabela 4.29: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR40-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com **Hidróxido (de Sódio e de Tetrametilamônio)**, a **100°C** ou **150°C** e na **presença** do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	Concentração de Al (μmol/g)
MOR40-TIO	80,90	19,10	956,54	3052
MOR40-100-Na-0.02-S	95,25	4,75	2507,43	3111
MOR40-100-Na-0.1-S	95,37	4,63	2777,64	3068
MOR40-100-Na-0.5-S	93,83	6,17	2205,94	3177
MOR40-150-Na-0.5-S	94,25	5,75	2432,62	3201
MOR40-100-TMA-0.02-S	92,76	7,24	2330,81	3043
MOR40-100-TMA-0.1-S	88,45	11,55	2477,76	3091
MOR40-100-TMA-0.5-S	90,90	9,10	2242,16	3177
MOR40-150-TMA-0.5-S	89,76	10,24	2343,68	3201

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C) e (A_T) Acidez Total.

4.1.4.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A **Figura 4.27** mostra a curva de dessorção de NH₃ e a **Tabela 4.30** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR40-TIO e as amostras (MOR40-100-Na-0.02-S); (MOR40-100-Na-0.1-S); (MOR40-100-Na-0.5-S) e (MOR40-150-Na-0.5-S).

A concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada.

Força Ácida 01 – Observa-se um máximo para Força ácida 01 para a concentração do NaOH em 0,1 Mol/L. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Força Ácida 02 – Não foi obtido um resultado linear para Força Ácida 02 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

Acidez Total – Observa-se um máximo para acidez total para a concentração do NaOH em 0,1 Mol/L. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Acidez Total foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Acidez Total Teórica – Não foi obtido um resultado linear para acidez total teórico para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Acidez Total Teórica foi observada para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, a maior foi MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

A **Figura 4.27** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção bem maiores do que a amostra padrão, **Tabela 7.38**.

Comparando as curvas de Força de Acidez da amostra padrão (MOR40-TIO) com as outras derivadas, observa-se que as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH_3 semelhantes entre si, indicando a presença de propriedades ácidas similares. Observa-se uma maior intensidade no pico em torno de 250°C para todas as amostras tratadas com base indicando que houve um grande aumento dos sítios ácidos, **Figura 4.27**, relacionados a sítios ácidos fracos e moderados. Observa-se também a formação de pico nas curvas em torno de 550°C , não muito proeminente, arredondado, mas bem definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

Observa-se que a concentração do Hidróxido de Sódio influenciou levemente na Força Ácida 01 e na Acidez Total nesse experimento. Uma vez que a intensidade do pico das curvas em torno de 250°C vai aumentando à medida que é utilizada uma base mais concentrada, até o máximo da concentração de $0,1\text{ Mol/L}$. Há também formação de ombros de curvas em torno de 500°C , não muito proeminente, pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

A presença de um máximo indica que dois fenômenos estão atuando: a Acidez Total e a Força Ácida 01 foram aumentando com o tratamento básico, pois estava ocorrendo dessilicação e aumentando a concentração de alumínio na amostra. Foi o que ocorreu neste experimento até a concentração de $0,1\text{ Mol/L}$. Por outro lado, passou diminuir porque o tratamento usando NaOH mais concentrado tende a destruir a estrutura

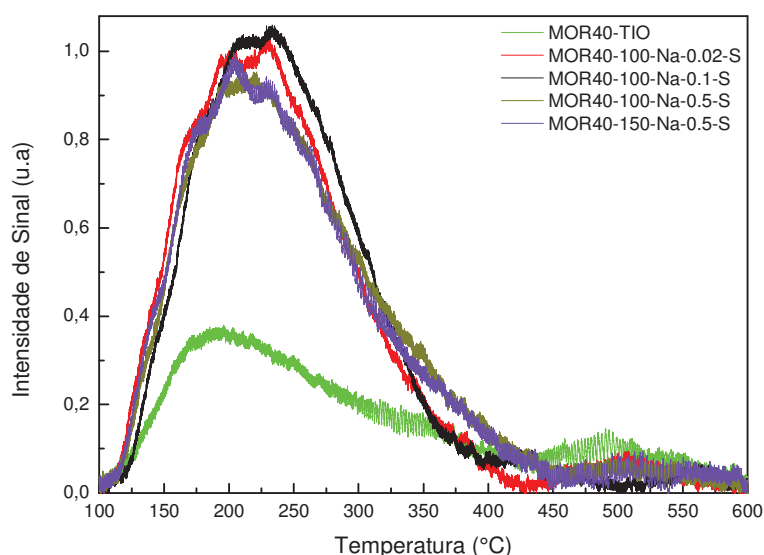


Figura 4.27 – Curva de dessorção de NH_3 das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-Na-0.02-S) X (MOR40-100-Na-0.1-S) X (MOR40-100-Na-0.5-S) X (MOR40-150-Na-0.5-S) DE 100°C A 600°C .

Tabela 4.30: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR40-TIO** e todas as outras derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio** à **100°C** ou **150°C**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	Concentração de Al (μmol/g)
MOR40-TIO	80,90	19,10	956,54	3052
MOR40-100-Na-0.02-S	95,25	4,75	2507,43	3111
MOR40-100-Na-0.1-S	95,37	4,63	2777,64	3068
MOR40-100-Na-0.5-S	93,83	6,17	2205,94	3177
MOR40-150-Na-0.5-S	94,25	5,75	2432,62	3201

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C) e (A_T) Acidez Total.

4.1.4.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A **Figura 4.28** mostra a curva de dessorção de NH₃ e a **Tabela 4.31** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR40-TIO e as amostras (MOR40-100-TMA-0.02-S); (MOR40-100-TMA-0.1-S), (MOR40-100-TMA-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

A concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada.

Força Ácida 01 – Não se observa um resultado linear para força ácida 01 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 01 foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S.

Força Ácida 02 – Não foi obtido um resultado linear para força ácida 02 para fazer uma análise conclusiva. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Força Ácida 02 foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S.

Acidez Total – Observa-se um máximo para acidez total para a concentração do TMAOH em 0,1 Mol/L. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior Acidez Total foi observada para a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

Acidez Total Teórica – Observa-se que conforme foi aumentando a concentração do TMAOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez maiores de Acidez Total Teórica. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Exceto a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S que apresentou menor. A maior Acidez Total Teórica foi observada para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, que fez tratamento diferente das demais, 150°C. Dentre as tratadas à 100°C, a maior foi MOR40-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S.

A **Figura 4.28** mostra que todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção maiores do que a da amostra padrão, **Tabela 7.38**. Observa-se que as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH₃ semelhantes entre si, indicando que suas

distribuições de força ácida não apresentam diferenças significativas. Elas têm propriedades ácidas similares. Observa-se também, uma maior intensidade no pico em torno de 225 °C para todas as amostras tratadas com base, e formação de ombro nas curvas em torno de 550°C, não muito proeminente e pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

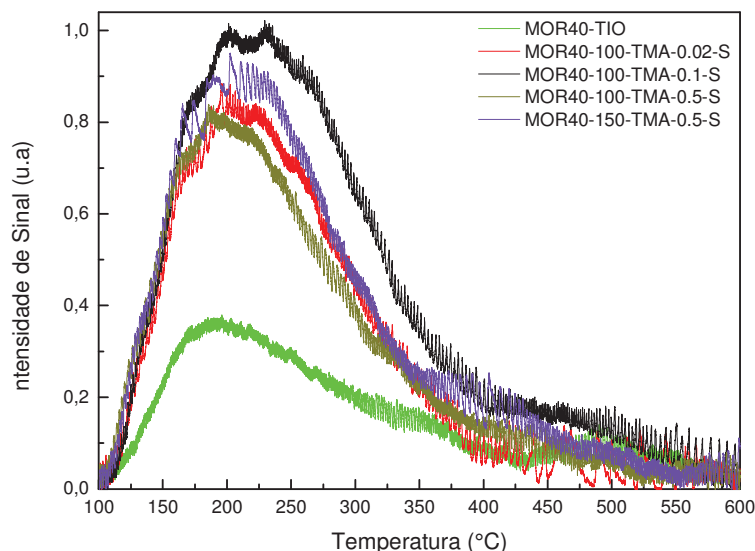


Figura 4.28 – Curva de desorção de NH₃ das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-TMA-0.02-S) X (MOR40-100-TMA-0.1-S) X (MOR40-100-TMA-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C.

Tabela 4.31: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR40-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio** à **100°C** ou **150°C**, na presença do tensoativo **CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	Concentração de Al (μmol/g)
MOR40-TIO	80,90	19,10	956,54	3052
MOR40-100-TMA-0.02-S	92,76	7,24	2330,81	3043
MOR40-100-TMA-0.1-S	88,45	11,55	2477,76	3091
MOR40-100-TMA-0.5-S	90,90	9,10	2242,16	3177
MOR40-150-TMA-0.5-S	89,76	10,24	2343,68	3201

(Força 01) Fraco e Moderado (100°C – 400°C), (Força 02) Forte (400°C – 600°C) e (A_T) Acidez Total.

4.1.4.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A **Figura 4.29** mostra a curva de desorção de NH₃ e a **Tabela 4.32** apresenta a comparação das forças ácidas, FORÇA 01 e FORÇA 02, acidez total e concentração de alumínio (Acidez Teórica) da amostra padrão MOR40-TIO e as amostras (MOR40-150-Na-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Porém, Observa-se uma leve tendência para o tratamento com Hidróxido de Sódio sobre o tratamento com Hidróxido de Tetrametilamônio

Força Ácida 01 – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixa, 5,00%. A maior força ácida 01 foi observada para a amostra tratada com NaOH. As duas amostras apresentaram força ácida 01 maiores do que a amostra padrão.

Força Ácida 02 – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é bem alta, 78,10%. Mas os valores de força ácida 02 são tão insignificantes que praticamente essa diferença pode ser desconsiderada. A maior força ácida 02 foi observada para a amostra tratada com TMAOH. As duas amostras apresentaram Força Ácida 02 menores do que a amostra padrão.

Acidez Total – Observa-se que a diferença dos resultados entre as duas bases é baixa, 3,80%. A maior acidez total foi observada para a amostra tratada com NaOH. As duas amostras apresentaram acidez total bem maior do que a amostra padrão.

Acidez Total Teórica – Observa-se que as duas amostras apresentaram acidez total teórica iguais entre si e maiores do que a amostra padrão.

A **Figura 4.29** mostra que as duas amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção maiores do que a da amostra padrão, **Tabelas 7.38**.

Comparando as curvas de força de acidez da amostra padrão (MOR40-TIO) com as outras duas amostras derivadas, observa-se que as amostras derivadas apresentaram perfis de dessorção de NH_3 semelhantes, indicando propriedades ácidas similares e maior quantidade de sítios ácidos fracos e médios. Foi observado formação de ombros de curvas iniciando em torno de 450°C e terminando em torno de 550°C , não muito proeminente e pouco definido. Caracterizando a existência de sítios ácidos fortes.

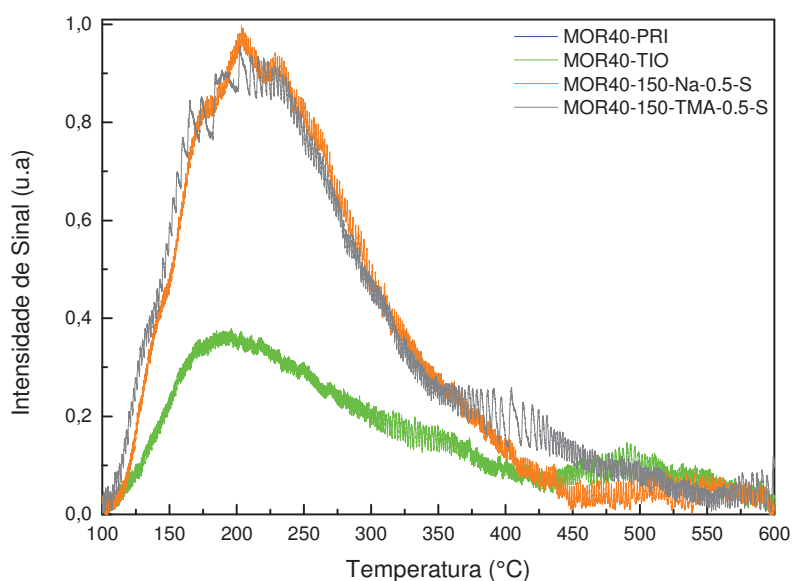


Figura 4.29 – Curva de dessorção de NH_3 DAS amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S) DE 100°C A 600°C .

Tabela 4.32: Comparação das forças ácidas, **FORÇA 01** e **FORÇA 02**, **Acidez Total** e **Concentração de Alumínio** (Acidez Teórica) da amostra Padrão **MOR40-TIO** e as suas **duas (02)** únicas derivadas que foram tratadas com os **Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio)**, a **150°C** e **na presença do CTABr**.

AMOSTRAS	(FORÇA 01) (%) (100°C-400°C)	(FORÇA 02) (%) (400°C-600°C)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.	Concentração de Al (μmol/g)
MOR40-TIO	80,90	19,10	956,54	3052
MOR40-150-Na-0.5-S	94,25	5,75	2432,62	3201
MOR40-150-TMA-0.5-S	89,76	10,24	2343,68	3201

(Força 01) **Fraco e Moderado (100°C – 400°C)**, (Força 02) **Forte (400°C – 600°C)** e (A_T) **Acidez Total**.

4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Todas as amostras de mordenitas sintetizadas nesse experimento foram submetidas à Avaliação Catalítica da reação de craqueamento do n-heptano. Tanto as amostras padrões quanto as outras derivadas, tratadas basicamente com direcionador de mesoporosidade ou não (CTABr), foram submetidas a esse teste catalítico. A atividade catalítica de todas as amostras sofre redução ao longo da corrida devido à formação de coque, ocasionando bloqueio dos sítios ativos e/ou dos poros.

SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR20).

Todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr, apresentaram atividade catalítica inicial e conversão maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH e sem CTABr. Já no tratamento com TMAOH não teve uma linearidade para fazer uma análise conclusiva.

Praticamente todas as amostras tratadas com CTABr apresentaram taxa de desativação menor do que as que não usaram CTABr.

Todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram atividade catalítica inicial maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.02-S e MOR20-150-TMA-0.5-S.

O tratamento à 150°C com NaOH mostrou os parâmetros catalítica expressivamente muito maior do que a sua correspondente tratada à 100°C com NaOH. Já no tratamento com TMAOH a diferença foi mínima para atividade catalítica e baixo para taxa de desativação, em torno de 2,27% e 12,5, respectivamente. Praticamente sem diferença entre os dois métodos.

SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR40).

Todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram atividade catalítica inicial e conversão maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto a amostra MOR40-100-TMA-0.1-S.

Praticamente todas as amostras tratadas com NaOH tiveram taxa de desativação menor do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH. Exceto a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

O tratamento à 150°C com NaOH mostrou atividade catalítica inicial e conversão expressivamente muito maior do que a sua correspondente tratada à 100°C com NaOH. Um valor quase cinco vezes maior. Já no tratamento com TMAOH a diferença dos resultados ficou em torno de 12%. Praticamente sem diferença entre os dois métodos.

As Principais conversões do N-Heptano pelas amostras foram: Propano, Butanos e apenas traços de Etano.

4.2.1 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 20 (MOR 20).

4.2.1.a) Comparação entre (MOR20-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), (com ou sem CTABr) a (100°C ou 150°C):

A **Tabela 4.33** apresenta a comparação do comportamento da amostra padrão MOR20-TIO e das amostras obtidas através dos seis (06) procedimentos, MOR20-100-Na-N, MOR20-100-Na-S, MOR20-150-Na-S, MOR20-100-TMA-N, MOR20-100-TMA-S e MOR20-150-TMA-S, com relação as propriedades catalíticas.

O uso do CTABr influenciou nos resultados reacionais entre o uso e não uso do CTABr para os tratamentos com NaOH.

Atividade Catalítica – Observa-se que todas as amostras tratadas com NaOH e CTABr obtiveram resultados maiores do que as suas correspondentes que foram tratadas com NaOH e sem CTABr. Já no tratamento com TMAOH não se observa uma correlação linear entre o uso ou não do CTABr para fazer uma análise conclusiva.

Taxa de Desativação – Observa-se que praticamente todas as amostras tratadas com CTABr teve taxa de desativação menor do que a sua correspondente tratada sem CTABr. As que tiveram maior taxa de desativação, também tiveram maior Atividade Catalítica e maior Conversão, o que se justifica, MOR20-100-Na-0.5-S e MOR20-100-TMA-0.1-S.

Conversão – Observa-se que no tratamento com NaOH e CTABr, todas foram maiores que a sua correspondente que foram tratadas com NaOH e sem CTABr. Já no tratamento com TMAOH não se observa uma correlação linear entre o uso ou não do CTABr para fazer uma análise conclusiva.

Observa-se que, de modo geral, na comparação entre o tratamento com NaOH e TMAOH há uma tendência favorável ao uso do TMAOH.

Atividade Catalítica – Observa-se que, em linha geral, todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram valores de atividade catalítica inicial maiores que as suas correspondentes. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.02-S e MOR20-150-TMA-0.5-S que apresentaram valores menores.

Taxa de Desativação – Observa-se que praticamente todas as amostras tratadas com TMAOH tiveram taxa de desativação menor do que a sua correspondente. A única exceção

foi a amostra MOR20-150-Na-0.5-S que teve menor taxa de desativação, mesmo tendo maior Atividade Catalítica e maior Conversão.

Conversão – Observa-se que praticamente todas as amostras tratadas com TMAOH tiveram conversão maior do que a sua correspondente. Exceto as amostras MOR20-100-TMA-0.02-S e MOR20-150-TMA-0.5-S que apresentaram menores.

Não se observa variações significativas nos resultados apresentados, entre os métodos de tratamentos a 100°C e 150°C, e não foi obtido um resultado linear entre os dois métodos de tratamento para fazer uma análise conclusiva para uma tendência.

Atividade Catalítica – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-Na-0.5-S, apresentou atividade catalítica inicial expressivamente maior do que a sua correspondente tratada à 100°C, MOR20-100-Na-0.5-S. Um valor quase 3 vezes maior, mesmo apresentando menor acidez total. Já no tratamento com TMAOH a diferença dos resultados ficou em torno de 2,27%, muito pequena, podemos dizer insignificante. Sendo maior para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S tratada à 100°C. A maior atividade catalítica inicial, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S.

Taxa de Desativação – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-Na-0.5-S, apresentou taxa de desativação menor do que a sua correspondente tratada à 100°C em 23,00%, mesmo apresentando atividade catalítica inicial e conversão expressivamente maiores que a sua correspondente tratada à 100°C. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, mostrou menor taxa de desativação, em torno de 12,5%, que a sua correspondente tratada à 150°C. Mesmo apresentando Atividade Catalítica Inicial e conversão um pouquinho maior. A maior taxa de desativação, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

Conversão – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR20-150-Na-0.5-S, apresentou uma conversão expressivamente maior do que a sua correspondente tratada à 100°C. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR20-100-TMA-0.5-S, mostrou conversão um pouquinho maior do que a sua correspondente tratada à 150°C. A maior conversão, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S.

A maior atividade catalítica inicial, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

A maior taxa de desativação, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.1-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

A maior conversão, entre todas as amostras tratadas com SAR20, foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

Tabela 4.33: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após os seus respectivos tratamentos.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-100-Na-0.02-N	0,56	329,74	6,19	839,95
MOR20-100-Na-0.1-N	0,60	311,78	5,84	2570,13
MOR20-100-Na-0.5-N	0,29	38,15	0,71	2877,19
MOR20-100-Na-0.02-S	0,43	563,34	10,56	3363,63
MOR20-100-Na-0.1-S	0,42	337,48	6,38	3243,16
MOR20-100-Na-0.5-S	0,53	172,98	3,23	2677,12
MOR20-150-Na-0.5-S	0,43	498,09	9,35	2479,31
MOR20-100-TMA-0.02-N	0,49	517,90	9,69	2692,75
MOR20-100-TMA-0.1-N	0,43	340,41	6,39	2606,44
MOR20-100-TMA-0.5-N	0,56	751,46	14,11	2499,78
MOR20-100-TMA-0.02-S	0,35	356,64	6,67	2512,44
MOR20-100-TMA-0.1-S	0,55	695,08	12,99	2650,54
MOR20-100-TMA-0.5-S	0,40	508,84	9,53	2198,25
MOR20-150-TMA-0.5-S	0,45	497,56	9,31	2351,53

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.1.b) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A Figura 4.30 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.34 apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-N); (MOR20-100-Na-0.1-N) e (MOR20-100-Na-0.5-N).

Observa-se que a concentração do NaOH influenciou no resultado. Todas as amostras apresentaram valores menores que a amostra padrão em atividade catalítica inicial, taxa de desativação e conversão. Conforme foi aumentando a concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano. Embora o valor da Acidez Total fosse cada vez mais alta, respectivamente.

A maior atividade catalítica inicial, taxa de desativação e conversão foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.02-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-N. Esta última amostra apresentou um valor anormalmente baixo para as propriedades catalíticas, no entanto, sua cristalinidade e volume de microporos eram muito parecidos com os das outras amostras.

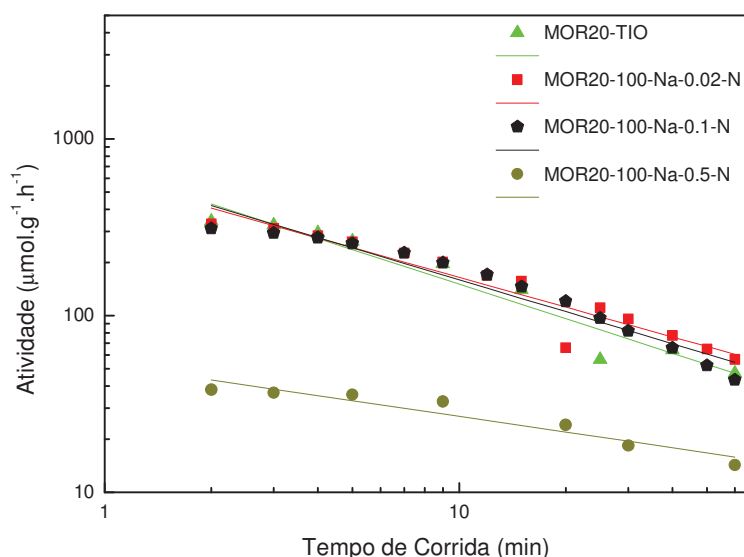


Figura 4.30 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-N) X (MOR20-100-Na-0.1-N) X (MOR20-100-Na-0.5-N).

Tabela 4.34: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, sem o uso do tensoativo CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-100-Na-0.02-N	0,56	329,74	6,19	839,95
MOR20-100-Na-0.1-N	0,60	311,78	5,84	2570,13
MOR20-100-Na-0.5-N	0,29	38,15	0,71	2877,19

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.1.c) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, COM CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A Figura 4.31 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.35 apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-Na-0.02-S); (MOR20-100-Na-0.1-S), (MOR20-100-Na-0.5-S) e (MOR20-150-Na-0.5-S).

Observa-se que a concentração do NaOH influenciou no resultado, mas de forma diversificada. Observando que há uma tendência para a diminuição das atividades catalíticas, conjuntamente da acidez total com o aumento da concentração da base.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que com o aumento da concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de atividade catalítica inicial e conversão. As amostras MOR20-100-Na-0.02-S e MOR20-150-Na-0.5-S apresentaram valores maiores do que a amostra Padrão. Enquanto que as amostras MOR20-100-Na-0.1-S e MOR20-100-Na-0.5-S apresentaram valores menores do que a amostra

padrão. A maior atividade catalítica inicial e conversão foram observadas para a amostra MOR20-100-Na-0.02-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S.

Taxa de Desativação – Observa-se que todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Com o aumento da concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valor cada vez menores de taxa de desativação. Exceto a amostra MOR20-100-Na-0.5-S. Mesmo apresentando menor atividade catalítica inicial e conversão. A maior taxa de desativação foi observada para a amostra MOR20-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

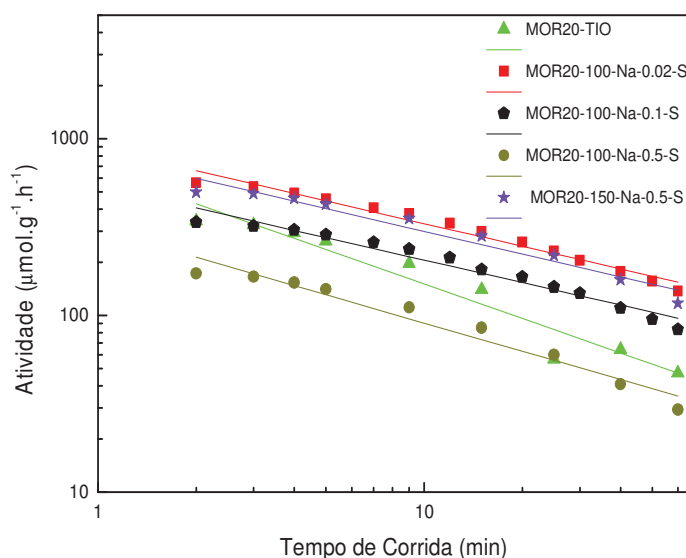


Figura 4.31 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-Na-0.02-S) X (MOR20-100-Na-0.1-S) X (MOR20-100-Na-0.5-S) X (MOR20-150-Na-0.5-S).

Tabela 4.35: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio, na presença do tensoativo CTABr.

	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-100-Na-0.02-S	0,43	563,34	10,56	3363,63
MOR20-100-Na-0.1-S	0,42	337,48	6,38	3243,16
MOR20-100-Na-0.5-S	0,53	172,98	3,23	2677,12
MOR20-150-Na-0.5-S	0,43	498,09	9,35	2479,31

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.1.d) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, sem CTABr à 100°C variando a concentração da base:

A Figura 4.32 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.36 apresenta a Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-N); (MOR20-100-TMA-0.1-N) e (MOR20-100-TMA-0.5-N).

Não foi obtido um resultado linear, das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano, para fazer uma análise conclusiva para dizer se a concentração do TMAOH influenciou ou não no resultado.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que as amostras MOR20-100-TMA-0.02-N e MOR20-100-TMA-0.5-N apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Enquanto que a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N apresentou valor menor do que a amostra padrão. A maior atividade catalítica inicial e conversão foram observadas para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N.

Taxa de Desativação – Observa-se que todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. A maior taxa de desativação foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.5-N e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-N.

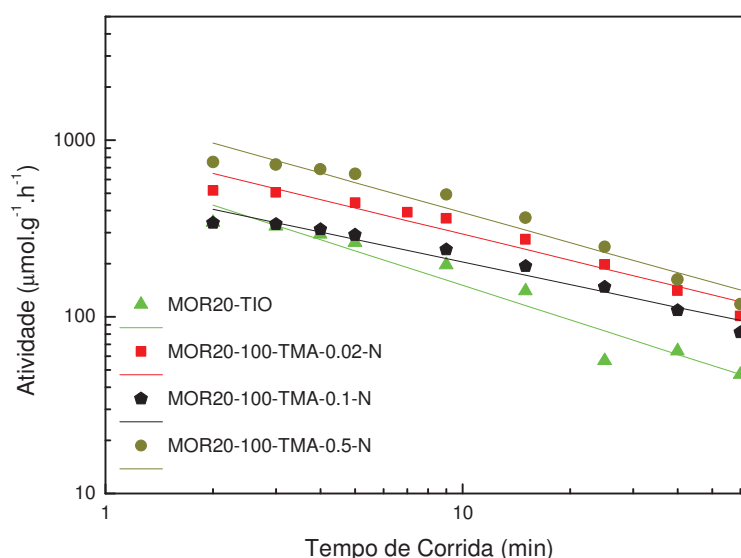


Figura 4.32 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-N) X (MOR20-100-TMA-0.1-N) X (MOR20-100-TMA-0.5-N).

Tabela 4.36: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio, sem o uso do tensoativo CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-100-TMA-0.02-N	0,49	517,90	9,69	2692,75
MOR20-100-TMA-0.1-N	0,43	340,41	6,39	2606,44
MOR20-100-TMA-0.5-N	0,56	751,46	14,11	2499,78

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.1.e) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras amostras deriva das tratadas com TMAOH, com CTABr à 100°C ou 150°C variando a concentração da base:

A **Figura 4.33** mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a **Tabela 4.37** apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-100-TMA-0.02-S); (MOR20-100-TMA-0.1-S), (MOR20-100-TMA-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Observa-se que a concentração do TMAOH influenciou no resultado, mas de forma bem diversificada.

Atividade Catalítica e Conversão – Observam-se um máximo para atividade catalítica inicial e conversão para a concentração do TMAOH em 0,1 Mol/L. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior atividade catalítica inicial e conversão foram observadas para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S.

Taxa de Desativação – Todas as amostras apresentaram valores menores do que a amostra padrão. Com o aumento da concentração do TMAOH, não houve uma linearidade nos resultados para fazer uma análise conclusiva. A maior taxa de desativação foi observada para a amostra MOR20-100-TMA-0.1-S e a menor foi para a amostra MOR20-100-TMA-0.02-S.

A **Tabela 4.37** apresenta um máximo para a atividade catalítica e conversão. O valor máximo foi observado para a amostra tratada com a base concentrada em 0,1 Mol/L, MOR20-100-TMA-0.1-S. Ou seja, Conforme foi aumentando a concentração do TMAOH foi aumentando a acidez total, a atividade catalítica e a conversão até o limite da concentração de 0,1 Mol/L. Observa-se que é o mesmo efeito ocorrido no item 4.1.4.1.e) que descreve sobre acidez total para esse grupo de amostras. Os efeitos estão interligados.

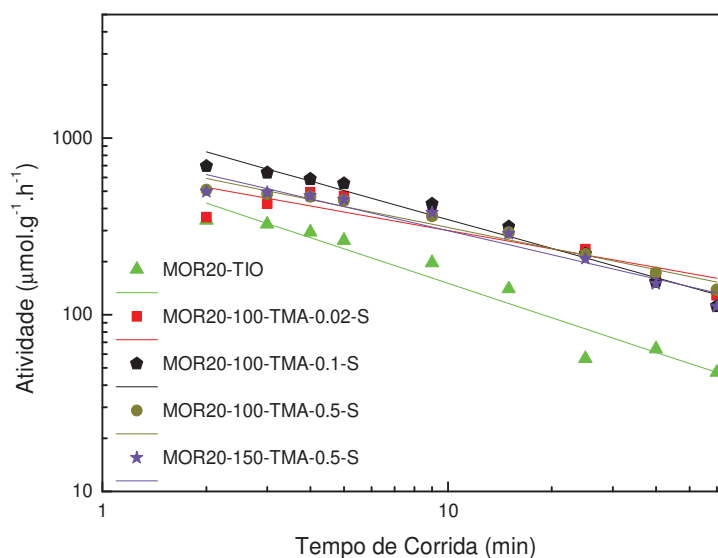


Figura 4.33 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-100-TMA-0.02-S) X (MOR20-100-TMA-0.1-S) X (MOR20-100-TMA-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.37: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão **MOR20-TIO** e todas as outras **derivadas** após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio**, na presença do tensoativo **CTABr**.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-100-TMA-0.02-S	0,35	356,64	6,67	2512,44
MOR20-100-TMA-0.1-S	0,55	695,08	12,99	2650,54
MOR20-100-TMA-0.5-S	0,40	508,84	9,53	2198,25
MOR20-150-TMA-0.5-S	0,45	497,56	9,31	2351,53

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.1.f) Comparação entre (MOR20-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A **Figura 4.34** mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a **Tabela 4.38** apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR20-150-Na-0.5-S) e (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Não se observa variações significativas nos resultados quando utilizado as bases NaOH ou TMAOH no método a 150°. Todas as duas amostras apresentaram propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano melhores do que a amostra padrão. Observa-se uma leve tendência para o tratamento com NaOH. Mas este último de valor insignificante.

Atividade Catalítica – Observa-se que a diferença entre os dois tratamentos é de 0,1%, insignificante. A maior atividade catalítica inicial foi observada para a amostra tratada com NaOH.

Taxa de Desativação – Observa-se que a diferença entre os dois tratamentos é de 4,7%, muito baixa. A menor taxa de desativação foi observada para a amostra tratada com NaOH.

Conversão – Observa-se que a diferença entre os dois tratamentos é de 0,43%, insignificante. A maior conversão foi observada para a amostra tratada com NaOH.

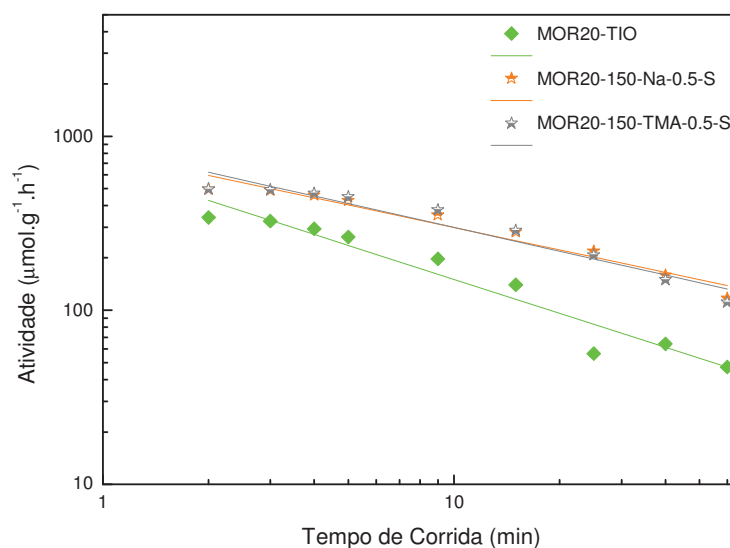


Figura 4.34 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR20-TIO) X (MOR20-150-Na-0.5-S) X (MOR20-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.38: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras duas (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150 °C e na presença do CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total (μmolNH_3)
MOR20-TIO	0,65	342,18	6,40	2396,95
MOR20-150-Na-0.5-S	0,43	498,09	9,35	2479,31
MOR20-150-TMA-0.5-S	0,45	497,56	9,31	2351,53

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.2 – SÉRIE DE AMOSTRA COM SAR 40 (MOR 40).

4.2.2.a) Comparação entre (MOR40-TIO) e todas as outras amostras derivadas tratadas com (NaOH ou TMAOH), com CTABr a (100°C ou 150°C):

A Tabela 4.39 apresenta a comparação do comportamento da amostra padrão MOR40-TIO e das amostras obtidas através dos quatro (04) procedimentos, MOR40-100-Na-S, MOR40-150-Na-S, MOR40-100-TMA-S e MOR40-150-TMA-S, com relação as propriedades catalíticas.

Observa-se que, de modo geral, na comparação entre o tratamento com NaOH e TMAOH o uso do TMAOH é mais favorável.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que, em geral, todas as amostras tratadas com TMAOH apresentaram valores de atividade catalítica inicial e conversão maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

Taxa de Desativação – Observa-se que praticamente todas as amostras tratadas com NaOH tiveram taxa de desativação menor do que a sua correspondente tratadas com TMAOH. A única exceção foi a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S que teve menor taxa de desativação, mesmo tendo atividade catalítica inicial e conversão expressivamente maiores do que a sua correspondente. Em torna 4,5 vezes maior. As duas amostras do tratamento à 150°C tiveram taxa de desativação igual, MOR40-150-Na-0.5-S e MOR40-150-TMA-0.5-S.

Não se observa variações significativas nos resultados apresentados na comparação entre os métodos de tratamentos a 100°C e 150°C. Porém, Observa-se uma leve tendência para o método a 150°C.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S, apresentou atividade catalítica inicial e conversão expressivamente maiores do que a sua correspondente tratada à 100°C, MOR40-100-Na-0.5-S. Um valor quase 5 vezes maior. Já no tratamento com TMAOH a diferença dos resultados ficou em torno de 12%. Sendo maior para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S tratada à 150°C. A maior atividade catalítica inicial e conversão, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Taxa de Desativação – Observa-se que no tratamento com NaOH, a amostra tratada à 150°C, MOR40-150-Na-0.5-S, apresentou taxa de desativação levemente menor, porém a mesma apresenta atividade catalítica inicial e conversão expressivamente maiores do que a sua correspondente tratada à 100°C. Já no tratamento com TMAOH, a amostra tratada à 100°C, MOR40-100-TMA-0.5-S, mostrou menor taxa de desativação, em torno de 20%, que a sua correspondente tratada à 150°C. A maior taxa de desativação, entre as amostras correspondentes tratadas a 100°C e 150°C, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

A maior atividade catalítica inicial e conversão, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foram observadas para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

A maior taxa de desativação, entre todas as amostras tratadas com SAR40, foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

Tabela 4.39: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento (Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio, a 100°C, 150°C e na presença do tensoativo CTABr).

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total ($\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}\text{Cat}$)
MOR40-TIO	0,07	128,57	2,42	956,54
MOR40-100-Na-0.02-S	0,42	817,77	15,29	2507,43
MOR40-100-Na-0.1-S	0,35	714,47	13,42	2777,64
MOR40-100-Na-0.5-S	0,57	216,61	4,05	2205,94
MOR40-150-Na-0.5-S	0,56	1004,04	18,88	2432,62
MOR40-100-TMA-0.02-S	0,52	1053,10	19,74	2330,81
MOR40-100-TMA-0.1-S	0,56	329,74	6,19	2477,76
MOR40-100-TMA-0.5-S	0,45	953,58	17,76	2242,16
MOR40-150-TMA-0.5-S	0,56	1066,33	20,01	2343,68

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.2.b) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com NaOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A Figura 4.35 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.40 apresenta a Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR40-100-Na-0.02-S); (MOR40-100-Na-0.1-S); (MOR40-100-Na-0.5-S) e (MOR40-150-Na-0.5-S).

A concentração do NaOH influenciou no resultado, mas com observação para o método a 150°C.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que com o aumento da concentração do NaOH, as amostras passaram a apresentar valores cada vez menores de atividade catalítica inicial e conversão. Exceto a amostra MOR40-150-Na-0.5-S que apresentou o maior valor da série. Porém, essa amostra passou por um tratamento diferente das demais. Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior atividade catalítica inicial e Conversão foram observadas para a amostra MOR40-150-Na-0.5-S, Mas, essa amostra passou por um tratamento diferente das demais. Dentre as que sofreram o mesmo tratamento, a maior atividade catalítica e conversão foram observadas para a amostra MOR40-100-Na-0.02-S e a menor foi a amostra MOR40-100-Na-0.5-S.

Taxa de Desativação – Todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. Com o aumento da concentração do NaOH, não houve uma linearidade nos resultados para fazer uma análise conclusiva. A maior taxa de desativação foi observada para a amostra MOR40-100-Na-0.5-S e a menor foi para a amostra MOR40-100-Na-0.1-S.

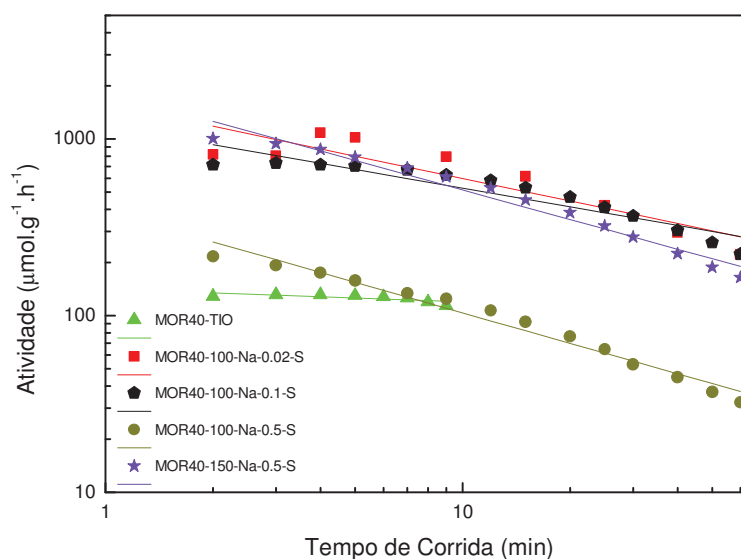


Figura 4.35 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-Na-0.02-S) X (MOR40-100-Na-0.1-S) X (MOR40-100-Na-0.5-S) X (MOR40-150-Na-0.5-S).

Tabela 4.40: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total ($\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}\text{Cat}$)
MOR40-TIO	0,07	128,57	2,42	956,54
MOR40-100-Na-0.02-S	0,42	817,77	15,29	2507,43
MOR40-100-Na-0.1-S	0,35	714,47	13,42	2777,64
MOR40-100-Na-0.5-S	0,57	216,61	4,05	2205,94
MOR40-150-Na-0.5-S	0,56	1004,04	18,88	2432,62

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.2.c) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras amostras derivadas tratadas com TMAOH, CTABr à (100°C ou 150°C) variando a concentração da base:

A Figura 4.36 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.41 apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR40-100-TMA-0.02-S); (MOR40-100-TMA-0.1-S); (MOR40-100-TMA-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Não foi obtido um resultado linear das propriedades catalíticas, da reação de craqueamento de n-heptano, para fazer uma análise conclusiva para afirmar se concentração do TMAOH influenciou ou não no resultado.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior atividade catalítica inicial e conversão foram observadas para a amostra MOR40-150-TMA-0.5-S, Mas, essa amostra passou por um tratamento diferente das demais. Dentre as que sofreram o mesmo tratamento, a maior

atividade catalítica e conversão foram observadas para a amostra MOR40-100-TMA-0.02-S e a menor foi para amostra MOR40-100-TMA-0.1-S.

Taxa de Desativação – Observa-se que todas as amostras apresentaram valores maiores do que a amostra padrão. A maior taxa de desativação foi observada para as amostras MOR40-100-TMA-0.02-S e MOR40-100-TMA-0.1-S, que foram iguais e a menor foi para a amostra MOR40-100-TMA-0.5-S.

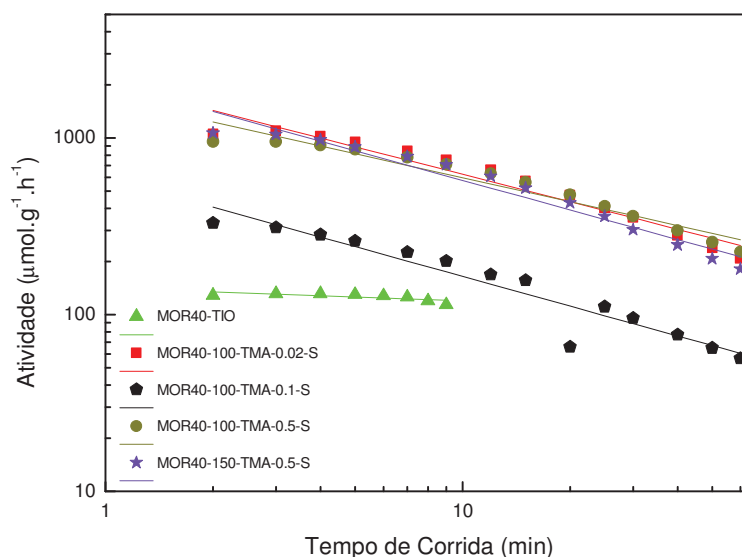


Figura 4.36 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-100-TMA-0.02-S) X (MOR40-100-TMA-0.1-S) X (MOR40-100-TMA-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.41: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR40-TIO e todas as outras derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio à 100°C e 150°C, na presença do tensoativo CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total ($\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}\text{Cat}$)
MOR40-TIO	0,07	128,57	2,42	956,54
MOR40-100-TMA-0.02-S	0,52	1053,10	19,74	2330,81
MOR40-100-TMA-0.1-S	0,56	329,74	6,19	2477,76
MOR40-100-TMA-0.5-S	0,45	953,58	17,76	2242,16
MOR40-150-TMA-0.5-S	0,56	1066,33	20,01	2343,68

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

4.2.2.d) Comparação entre (MOR40-TIO) e as outras duas amostras derivadas tratadas variando as bases entre (NaOH ou TMAOH) à 0,5 Mol/L, CTABr à 150°C:

A Figura 4.37 mostra o Gráfico de Atividade X Tempo de Corrida e a Tabela 4.42 apresenta a comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento do n-heptano e acidez total da amostra padrão MOR20-TIO e as amostras (MOR40-150-Na-0.5-S) e (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Observa-se que todas as duas amostras apresentaram propriedades catalíticas, da reação de craqueamento de n-heptano, muito melhores do que a amostra padrão. Mesmo apresentando taxa de desativação muito maior. Pois são proporcionais a superioridade apresentada em torno de 8 vezes em atividade catalítica e conversão. A amostra tratada com TMAOH apresentou propriedades catalíticas levemente superior a amostra tratada com NaOH.

Atividade Catalítica e Conversão – Observa-se uma baixa diferença entre os dois tratamentos de 6,0%. A maior atividade catalítica inicial e conversão foram observadas para a amostra tratada com TMAOH.

Taxa de Desativação – Não houve diferença, são exatamente iguais.

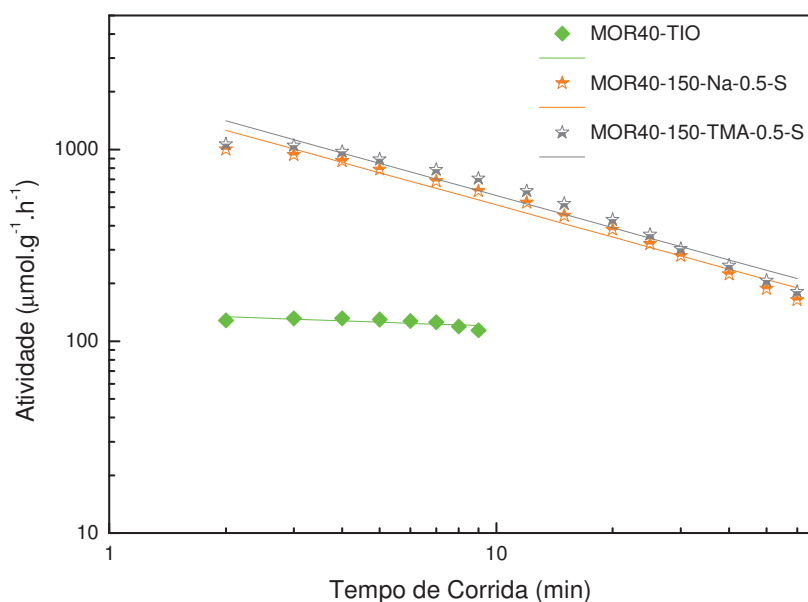


Figura 4.37 – Gráfico de atividade X tempo de corrida das amostras (MOR40-TIO) X (MOR40-150-Na-0.5-S) X (MOR40-150-TMA-0.5-S).

Tabela 4.42: Comparação das propriedades catalíticas da reação de craqueamento de n-heptano e Acidez Total da amostra Padrão MOR20-TIO e as outras (02) únicas derivadas que foram tratadas com os Hidróxidos (Sódio e Tetrametilamônio), a 150 °C e na presença do CTABr.

Amostras	Taxa de Desativação (Voorhies)**	Atividade Inicial ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$)*	Conversão (%)*	Acidez Total ($\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}\text{Cat}$)
MOR40-TIO	0,07	128,57	2,42	956,54
MOR40-150-Na-0.5-S	0,56	1004,04	18,88	2432,62
MOR40-150-TMA-0.5-S	0,56	1066,33	20,01	2343,68

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

*Atividade e conversão no tempo de 2 minutos.

CAPÍTULO V

5.0 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Pela caracterização por difratometria de raios X, DRX, foi constatada a formação da fase mordenita com alta **crystalinidade** para todas as amostras produzidas. Apresentaram diferença mínima, entre si, de cristalinidade, conforme mostram os difratogramas. O tratamento básico, praticamente, não alterou a cristalinidade das amostras.

As **propriedades químicas** analisadas por EDX mostraram que tanto as amostras **MOR20** quanto as **MOR40** apresentaram valores de SAR menores que o valor de SAR dos géis de síntese. O que indica uma incorporação, preferencial, de alumínio para formar a zeólita mordenita. Foi observado que o aumento da concentração da base provoca um ligeiro aumento da dessilicação das amostras. No entanto, os níveis de dessilicação foram baixos quando comparados com os níveis obtidos na literatura devido aos elevados teores de alumínio apresentados pelas amostras. Este fato pode ser uma das explicações para a baixíssima geração de mesoporosidade encontrada nas amostras derivadas após o tratamento.

Pelos resultados apresentados para **propriedades texturais**, é possível detectar que a amostra Padrão **MOR20-TIO** e as suas correspondentes derivadas apresentaram valores de Área Específica BET, Área Específica Externa, Volumes de Microporos e Volume de Mesoporos muito abaixo do valor teórico para a mordenita. Enquanto que a amostra Padrão **MOR40-TIO** e as suas correspondentes derivadas apresentaram valores de Área Específica BET, Área Específica Externa e Volumes de Microporos acima ou muito próximo do valor teórico para a mordenita. Com relação a **Volume de Mesoporos**, todas as amostras aumentaram o volume em relação à amostra Padrão correspondente, **MOR20-TIO** ou **MOR40-TIO**. Principalmente, para aquelas amostras que passaram pelo tratamento de dessilicação na presença do direcionador de mesoporosidade CTABr. No entanto, os níveis de mesoporosidade obtidos foram insignificantes para todas as amostras.

Os **perfis de TPD/NH₃** obtidos neste trabalho apresentaram dois (02) picos bem definidos e bem distintos. Um bem acentuado em torno de 250°C e outro pico, não tão proeminente, em torno de 500°C. A maioria dos sítios ácidos observados encontra-se na região de baixa e média temperatura, 100°C a 400°C, classificados como sítios ácidos fracos e moderados. Também foi observado formação de picos referentes aos sítios ácidos fortes, acima de 400°C, em todas as amostras. Porém, em áreas menores do que 12% em relação ao total, indicando uma pequena contribuição da acidez forte. Observa-se que todas as amostras apresentaram valores de Acidez Total abaixo dos valores teóricos. Isso supondo que cada átomo de alumínio, presente na estrutura, possa gerar um sítio ácido. Indicando que pode haver a presença de alumínio extra-rede ou de sítios ácidos inacessíveis a molécula de amônia, devido a algum bloqueio.

Todas as amostras com SAR20 e SAR40 **tratadas com TMAOH** apresentaram **Atividade Catalítica Inicial** maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH. Exceto as amostras **MOR20-100-TMA-0.02-S**, **MOR20-150-TMA-0.5-S** e **MOR40-100-TMA-0.1-S**.

Todas as amostras com SAR20 e SAR40 **tratadas à 150°C com NaOH** mostraram os **Parâmetros Catalítica** expressivamente muito maior do que a sua correspondente tratada à 100°C com NaOH. Já no tratamento com TMAOH a diferença foi mínima para Atividade Catalítica e baixo para Taxa de Desativação. Praticamente sem diferença entre os dois métodos.

Todas as amostras com SAR 20 tratadas com **NaOH e CTABr**, apresentaram **Atividade Catalítica Inicial e Conversão** maiores do que as suas correspondentes tratadas com NaOH e sem CTABr. Praticamente todas as amostras tratadas com CTABr apresentaram Taxa de Desativação menor do que as que não usaram CTABr.

Praticamente todas as amostras com SAR 40 **tratadas com NaOH tiveram Taxa de Desativação** menor do que as suas correspondentes tratadas com TMAOH. Exceto a amostra **MOR40-100-TMA-0.5-S**.

1

Neste trabalho, Não houve formação significativa de mesoporos nas zeólitas mordenitas, por tratamentos alcalino pós-síntese de dessilicação.

Os níveis de mesoporosidade obtidos foram muito baixos para todas as amostras. O que sugere a necessidade de procedimento adicional além da simples adição de surfactantes geradores de mesoporosidade no tratamento de dessilicação, em meio básico, para gerar mordenita mesoporosa.

Sugere-se realizar tratamento término de forma controlada, por exemplo, calcinações e/ou outros, para complementar esse experimento com o objetivo de melhorar a geração de mesoporos e desobstrução dos microporos e canais.

Com isso obter amostras com melhores resultados texturais, ácidos e catalíticos com o mesmo método utilizado nesse trabalho.

Foi feito um experimento piloto com as amostras MOR20-TIO e MOR40-TIO, onde essas amostras passaram por uma calcinação extra e os resultados foram muito positivos e animadores com a análise textural. Podendo ser feita calcinações extra em todas as amostras e, posteriormente, novas caracterizações nas amostras.

Na 1ª análise da amostra MOR40-TIO, obtivemos Isoterma de Adsorção/Dessorção de nitrogênio do tipo I, típica de materiais microporosos sem laço de histerese.

Uma 2ª análise na amostra MOR40-TIO, com o objetivo de pesquisar a tendência dos dados da análise textural da amostra, foi feita após uma calcinação extra.

Após a calcinação extra e 2ª análise para a obtenção de dados, obteve-se dados completo da amostra **MOR40-TIO**, Área Específica, Volume Específico e a Isoterma de Adsorção/Dessorção de nitrogênio observada é a isoterma intermediária entre os **tipos I e IV**, **mais próximas do tipo I**, e **com um laço estreito de histerese do tipo H4**, na faixa de

pressões relativas P/P_0 entre 0,25 a 0,85, características de materiais microporosos e mesoporosos.

Desta forma concluindo-se que pode ter ocorrido obstrução dos poros monodimensionais dessa amostra mordenita (**MOR40-TIO**) e, principalmente, que o tratamento término de forma controlada, calcinações e/ou outros, pode funcionar perfeitamente para ajudar na geração de mesoporos e desobstrução dos microporos e canais. Com isso obter amostras com melhores resultados texturais, ácidos e catalíticos com o mesmo método utilizado nesse trabalho.

CAPÍTULO VI

6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) SZOSTAK, R. **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**. New York: 1989. 524.
- 2) ESCOBAR, M. F. A.; Batista, M. S; Urquieta-González, E. A.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 303; Dimitrova, R.; Gunduz, G.; Dimitrov, L.; Tsoncheva, T.; Yialmaz, S.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 265; Grecco, S. T. F.; Gomes, L. P.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158*, 1937; Ramos, M. S.; Grecco, S. T.; Gomes, L. P.; Oliveira, A. C.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 809; Pereira, A. L. C.; González- Carballo, J. M.; Pérez-Alonso, F. J.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G.; Rangel, M. D. C.; *Top. Catal.* **2011**, *54*, 179; Fonseca, J. D. S. L.; Júnior, A. D. C. F.; Grau, J. M.; Rangel, M. D. C.; *Appl. Catal. A* **2010**, *386*, 201.
- 3) CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev.*, v. 97, p. 2373–2419, 1997.
- 4) RABO, J.; “*Zeolite Chemistry and Catalysis*”, **American Chemical Society** – Washigton Washington, DC, 1976, Cap. 2.
- 5) ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Wheinheim, Germany: v.1, 3865 p., 2008.
- 6) OGURA, M.; ZHANG, Y.; ELANGO VAN, S. P.; OKUBO, T. Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 224–230, 2007.
- 7) MAJANO G.; MINTOVA S.; OVSITSER O.; MIHAILOVA B.; BEIN T. Zeolite Beta Nanosized Assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 227, 2005.
- 8) CORMA, A. et al. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure. *Zeolites* 1996, *16*, 7-14.
- 9) LANDAU, M. V. et al. Colloidal nanocrystals of zeolite _ stabilized in alumina matrix. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 8, p. 2030–2037, 1999.
- 10) YANG, H. et al. Synthesis of nanocrystal zeolite Y and its host effect. In: *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*. [S.l.]: Elsevier Sci. Pub., 2001, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 135). p. 1–8.
- 11) TAO, Y. et al. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 896–910, 2006.
- 12) EGBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M.; CHRISTENSEN, C. H. Templating Mesoporous Zeolites. **Chemistry Materials**, v. 20, p. 946, 2008.

- 13) BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984
- 14) KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Manual of Mineralogy. 21st Edition, New York: John Wiley & Sons, INC., 1977.
- 15) PÉREZ-PARIENTE, J. Química Estructural de Materiales Zeolíticos, In: PÉREZ-PARIENTE, J.; MARTÍNEZ, J. G. Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. San Vicente: Universidad Alicante, 2002. Cap. 1.
- 16) IZA: <http://www.iza-structure.org/databases>. Acessado em 20/06/2013.
- 17) 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.
- 18) BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- 19) 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.
- 20) MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionado as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, p. 25-34, 2001.
- 21) FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.58. p.13-16, 1991.
- 22) FLANIGEN, E. M., 1980; In: REES, L. V.C. Proceedings of the fifth international conference on zeolites. London, p. 760-780, 1980.
- 23) WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175, 2000.
- 24) BARRER, R. M. Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazite-Like Sorptive Properties **Journal of the Chemical Society**, 1948, 127.
- 25) MILTON, R. M. Zeolite Synthesis, OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E. (Eds.), ACS Symposium Series, **American Chemical Society**, v. 398, Washington, 1989.
- 26) SHERMAN, J. D.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, 96, 3471.
- 27) BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- 28) DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chemistry of Materials*, v.4, n.4, p.156-768, 1992.

- 29) PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer, In: AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolites Science and Technology, New York: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 1.
- 30) GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- 31) AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: 2003.
- 32) LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série: Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, v. 68, 36-37 p. 1995.
- 33) WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. Structural Chemistry and Properties of Zeolites, In: MARTÍNEZ, C.; PEREZ-PARIENTE, J. Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications, Valencia: Universitat Politècnica de València, 2011. Cap 1.
- 34) YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- 35) 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>.
- 36) WEITKAMP, J.; PUPPE, L. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. **Journal of Materials Chemistry**. 1. ed. New York, 564 p., 1999.
- 37) KERR, G. Forty years of zeolite research, **4º Seminário Brasileiro de Catálise – IBP**, p.1-15, 1989.
- 38) MACEDO, J. L. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. Tese (Doutorado) 119 f. Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2007.
- 39) LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- 40) SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28, n. 1/2, p. 65–78, 2007.
- 41) GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131, 2013
- 42) ROZANSKA, X.; VAN SANTEN, R. A. Reaction Mechanisms in Zeolite Catalysis. **ChemInform**, v. 35, n. 26, p. 49, 2004.
- 43) SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction**. **Chapman & Hall**. 3. ed. London, 2005.

- 44) 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>>.
- 45) CORMA, A. State of the Art Future Challenges of Zeolites as Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298, 2003.
- 46) SOUSA-AGUIAR, E. F.; CORREA, R. J. Principios de La Catálisis por Zeolitas, In: PÉREZPARIENTE, J.; MARTÍNEZ, J. G. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. San Vicente: Universidad Alicante, 2002. Cap. 6.
- 47) MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538, 2009.
- 48) XU, B.; BORDIGA, S.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Effect of Framework Si/Al Ratio and Extra-Framework Aluminum on the Catalytic Activity of Y Zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 245, 2007.
- 49) NUR, H.; RAMLI, Z.; EFENDI, J.; RAHMAN, A. N. A.; CHANDREN, S.; YUAN, L. S. Synergistic role of Lewis and Brønsted acidities in Friedel–Crafts alkylation of resorcinol over gallium-zeolite beta. **Catalysis Communications**, v. 12, 822, 2011.
- 50) MISTRY, S. R.; MAHERIA, K. C. Synthesis of diarylpyrimidinones (DAPMs) using large pore zeólitas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 210, 2012.
- 51) AUGUSTINE, R. L.; **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**, Marcel Dekker, New Jersey, 1995.
- 52) CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, **Chem. Rev.**, 95, n. 3, p. 559 - 614, 1995.
- 53) SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22 , HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. Dissertação (Mestrado), 124 f. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 54) THOMAS, J.M. Solid acid catalysts. **Scientific American**, v. 226, p. 112-118, n. 4, 1992.
- 55) GUINET, M.; MAGNOUX, P. Coking and deactivation of zeolites: influence of the pore structure. **Applied Catalysis**, v. 54, p. 1, 1989.
- 56) JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 99–105, 1985.
- 57) VACLAVIK, F. D. **Avaliação E Otimização Do Uso De Zeólitas No Tratamento Terciário**. Dissertação (Mestrado), 71 p. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- 58) DYER, A.; **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, John Wiley & Sons – University of Salford, Reino Unido, 1988.

- 59) OPREA, C.; POPESCU, V.; BIRGHILA, S. New Studies About The Modified Mordenites **National Conference on Applied Physics**, v. 53, p. 231–239, 2008.
- 60) International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>> acessado em 01 de outubro de 2015 as 19:00h.
- 61) BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 62) MACEDO, J. L. **Caracterização da Acidez de Zeólitas por Métodos Térmicos e Espectroscópicos**. Dissertação (Mestrado) 90 f. Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2003.
- 63) SHIOKAWA, K.; ITO, M.; ITABASHI, K. Crystal structure of synthetic mordenites. **Zeolites**, v. 9, n. 3, p. 170-176, 1989.
- 64) LEI, G. D.; CARVILL, B. T.; SACHTLER, W. M. H. Single file diffusion in mordenite channels: neopentane conversion and H/D Exchange as catalytic probes. **Appl. Catal. A**, v. 142, p. 347-359, 1996.
- 65) Fonte: Disponível em <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12172/12172_3.PDF> Acessado em 30 de janeiro de 2021.
- 66) 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.
- 67) 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.
- 68) LU, B.; OUMI, Y.; SANO, T. Convenient synthesis of large mordenite crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 2, p. 521–526, 2006.
- 69) CHUMBHALE, V. R.; CHANDWADKAR, A. J.; RAO, B. S. Characterization of siliceous mordenite obtained by direct synthesis or by dealumination. **Zeolites**, v. 12, n. 1, p. 63–69, 1992.
- 70) BAJPAI, P. K. Synthesis of mordenite type zeolite. **Zeolites**, v. 6, n. 1, p. 2-8, 1986. ISSN 0144-2449.
- 71) ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of Mordenite Zeolite in Absence of Organic Template. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 757, 2012.
- 72) CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

- 73) FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. Tese (Doutorado), 108 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 74) BEKKUM, H. V. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. . Amsterdam: Elsevier, 2001.
- 75) KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H., **Verified Synthesis of Zeolitic Material**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, p. 19-20, 2001.
- 76) BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 771 p.,1974.
- 77) THOMPSON, R. W.; ROBSON, K. P. H. Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis. **Verifield Syntheses of Zeolitic Materials, Elsevier**, p. 21-23, 2001.
- 78) FALAMAKI, et al. Zeolites 19, 2 p., 1987. In: FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. Tese (Doutorado), 108 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 79) LI, X.; PRINSA, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 257, 2009.
- 80) 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.
- 81) 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>>.
- 82) ZHOU, J.; HUA, Z.; LIU, Z.; WU, W.; ZHU, Y., SHI, J. 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.
- 83) 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>>.
- 84) 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.
- 85) TADROS, T. F. **Applied Surfatants Principles and Applications**. Wiley, 2005.

- 86) 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
- 87) MARTINEZ, G. J.; LI, K. **Mesoporous Zeolites - Preparation, Characterization and Applications**. 2015. 608.
- 88) SZOSTAK, R. **Handbook of Molecular Sieves**. Eds Van Nostrand Reinhold, New York, 557 p. 1992.
- 89) CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005.
- 90) YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. Elsevier, 3th edition, vol. 168, p. 39-103, 2007.
- 91) CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chem. Rev.**, vol 103, p. 663-701. 2003.
- 92) VALDÉS, M. G., PÉREZ-CORDOVES, A. I., DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeólita-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25 p. 24-30, 2006.
- 92) XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. **Ed. John Wiley & Sons**, 2007.
- 93) NISHI, K.; THOMPSON, R. W. Synthesis of classical zeolites. In: SCHUTH, F; SING, K. A; DUTTA, P. K. (eds). **Handbook of porous solids**. V. 2 Weinheim: Wiley-VCH, p. 736-814, 2002.
- 94) DONK, S. V. Adsorption, Diffusion and Reaction Studies of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts. PdD Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 2002.
- 95) CHRISTENSEN, C. H.; JOHANNSEN, K.; TÖRNQVIST, E.; SCHMIDT, I.; TOPSØE, H.; CHRISTENSEN, C. H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. **Catalysis today**, v. 128, p. 117-122, 2007.
- 96) JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A. Mesoporous Zeolite Single Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 7116, 2000.
- 97) OGURA, M. Towards realization of a micro- and mesoporous composite silicate catalyst. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 1, p. 16-27, 2008.

- 98) ZHU, H.; LIU, Z.; KONG, D.; WANG, Y.; YUAN, X.; XIE, Z. Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 432–438, 2009.
- 99) GROEN, J. C.; MOULIJIN, J. A.; RAMÍREZ, J. P. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 2121–2131, 2006.
- 100) ALVES, I. C.; NASCIMENTO, T. L. P. M.; VELOSO, C. O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, 2012.
- 101) GROEN, J. C. et al. Mesoporosity development in ZSM-5 Zeolite upon optimized desilication conditions in Alkaline medium. Elsevier, p. 53–58, p. 13062–13065, July 2004
- 102) GROEN, J. C. et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. *J. Catal.*, v. 251, p. 21–27, 2007.
- 103) KIM, G.; AHN, W. Direct synthesis and characterization of high-sio₂-content mordenites. *Zeolites*, v. 11, p. 745–750, 1991.
- 104) SILVESTRE-ALBERO, A. et al. Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules. *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, 44, n. SI, p. 35–39, JAN 10 2014. ISSN 1566-7367.
- 105) SACHSE, A. et al. Development of intracrystalline mesoporosity in zeolites through surfactant-templating. *Crystal Growth & Design*, v. 17, n. 8, p. 4289–4305, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00619>>.
- 106) 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>>.
- 107) CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts o Modern Catalysis and Kinetics**. 1. Ed. WILEY-VCH, Weinheim, 452 p., 2003.
- 108) CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering An Integrated Approach**. 3. JOHN WILEY & SONS, INC., 2008.
- 109) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, p. 252-274.
- 110) FERNANDES, L. D. **Estudo sobre Catalisadores Bifuncionais na Reação de Hidroisomerização de n-Alcanos e de Etilbenzeno**. Tese (Doutorado) 193 f. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- 111) TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, 5th Revised Edition, 2007.

- 112) ITABASHI, Keiji; FUKUSHIMA, Toshihisa e IGAWA, Kazushige, Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite, Chemical Research Laboratory, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd. Shinnayo, Yamaguchi, Japan. 1984.
- 113) RAMOS, F. S. O.; MUNSIGNATTI, E. C. O.; PASTORE, H. O. 2D–3D Structures: The Hydrothermal Transformation of a Layered Sodium Silicate, Na-RUB-18, into Mordenite Zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 177, p. 143, 2013.
- 114) RAYALU, S. S.; UDHOJI, J. S.; MESHARAM, S. U.; NAIDU, R. R.; DEVOTTA, S. Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. **Current Science**, v. 89, p. 2147, 2005.
- 115) TEIXEIRA, Alete Paixão. Determinação de elementos essenciais em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva. Dissertação de Mestrado – UFBA – Salvador, 2010.
- 116) JENKIS, R. X-ray fluorescence spectrometry. 2 ed. New York: Wiley Interscience, 1999
- 117) NAGATA, N. Uso de métodos de calibração multivariada na análise de amostras de interesse industrial e espécies de importância ambiental por fluorescência de raios-X. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 118) SCHNEIDER, P.; HUDEC, P.; SOLCOVA, O. Pore-volume and surface area in microporous-mesoporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 491–496, 2008.
- 119) GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 1–17, 2003.
- 120) FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3. New Delhi: 2009. 967.
- 121) BURWELL, R. L. J. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 577–638, 1975.
- 122) ARAÚJO, N. F. DE. **Estudo de variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. Dissertação (Mestrado), 77 f. Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.
- 123) CONDON, J. **Surface Area and porosity Determinations by Physisorption, measurements and Theory**. Journal of Chemical Information and Modeling. Elsevier. v. 53, n. 9, 297 p., 2013.
- 124) BRUNAUER, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E.; On the theory of the van der Waals adsorption gases. **J. Am. Chem. Soc.** v. 62, p. 1723-1732, 1940.

- 125) GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, ed. 2. Academic Press, London, 1982.
- 126) GONÇALVES, M. L. **Sólidos Micro-Mesoestruturados Tipo Zeólita Zsm-5/Peneira Molecular Mcm-41 - Síntese E Estudo De Propriedades**. Dissertação (Mestrado), 130 f. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 127) PALIK, E. S. Specific surface área measurements on ceramic powders. **Powder technology**, v. 18, n. 1., p. 45-48, 1977.
- 128) BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1951.
- 129) HUDEC, P. et al. Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method—State-of-the-art. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, p. 1587–1594, 2002.
- 130) MINTOVA, S.; CEJKA, J. Chapter 9 – Micro/mesoporous composites. In: JIRÍ CEJKA, et al. (Ed.). **Studies in surface science and Catalysis**: Elsevier, v. 168, p. 301-326, 2007.
- 131) 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>>.
- 132) LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and Hordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, 293, 2001.
- 133) TRIANTAFYLLIDIS, K. S. et al. Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 75, p. 89–100, 2004.
- 134) CHEN, N. Y.; GARWOOD, W. E. Industrial applications of chape selective catalysis, **Catal. Rev. – Sci. Eng.** v. 28, p. 185, 1986.
- 135) 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.
- 136) GONÇALVES, A. A. S. **Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas: Atividade, Seletividade e Influência da Presença de Mesoporosidade**. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 137) Lopes, Glenda Cristina da Silva, Produção de mordenita mesoporosa por síntese direta usando diferentes direcionadores / Glenda Cristina da Silva Lopes. – 2016
- 138) SCHNEIDER, P. Adsorption Isotherms of Microporous-Mesoporous Solids Revisited. **Applied Catalysis A: General**, v. 129, p. 157, 1995.

139) RAMOS, M. S.; GRECCO, S. T.; GOMES, L. P.; OLIVEIRA, A. C.; REYES, P.; OPORTUS, M.; RANGEL, M. C. Evaluation of MY Zeolites (M= Pt, Pd, Ni) in the Transalkylation of Trimethylbenzene with Benzene. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 156, p. 809, 2005.

140) WANG, J.; HUANG, L.; CHEN, H.; LI, Q. Acid Function of Al-MCM-41 Supported Platinum Catalysts in Hydrogenation of Benzene, Toluene O-Xylene. **Catalysis Letters**, v. 55, p. 157, 1998.

CAPÍTULO VII

7.0 – APÊNDICE

7.1 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS MOR20 E MOR40

7.1.1.a – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – MOR20

Tabela 7.1: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-PRI**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,99	14,39	1,39	330,3
2 θ = 15,28(310)	15,18	15,88	0,70	95,82
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,45
2 θ = 19,68(330)	19,17	20,37	1,19	210,10
2 θ = 22,40(150)	21,96	22,860	0,90	387,10
2 θ = 25,74 (202)	25,06	26,15	1,10	579,10
2 θ = 26,40 (350)	26,015	26,86	0,70	640,80
2 θ = 27,64 (511)	27,16	28,73	1,57	569,00
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.386,10

- (2 θ ₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (2 θ ₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (D2 θ) Intervalo no “eixo 2 θ ” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.2: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-TIO**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,89	14,68	1,80	346,3
2 θ = 15,28 (310)	15,179	15,876	0,70	115,3
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,00
2 θ = 19,68 (330)	19,36	20,57	1,21	278,40
2 θ = 22,40 (150)	22,10	23,58	1,00	463,30
2 θ = 25,74 (202)	25,24	26,25	1,00	560,60
2 θ = 26,40 (350)	26,24	27,05	0,82	565,70
2 θ = 27,64 (511)	27,12	28,85	1,73	474,10
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.342,10

- (2 θ ₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (2 θ ₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (D2 θ) Intervalo no “eixo 2 θ ” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.3: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos(330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-100-Na-0.02-N**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,79	14,49	1,70	315,20
2 θ = 15,28 (310)	15,19	15,78	0,59	114,40
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,76
2 θ = 19,68 (330)	19,17	20,57	1,39	311,70
2 θ = 22,40 (150)	22,10	22,96	0,90	442,80
2 θ = 25,74 (202)	25,35	26,15	0,81	514,00
2 θ = 26,40 (350)	26,25	27,15	0,90	551,40
2 θ = 27,64 (511)	27,146	28,74	1,60	546,60
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.366,50

- (2 θ ₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (2 θ ₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”; (D2 θ) Intervalo no “eixo 2 θ ” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.4: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra MOR20-100-Na-0.1-N.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,88	14,39	1,50	355,90
20 = 15,28 (310)	1518	15,78	0,62	121,20
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,94
20 = 19,68 (330)	19,17	20,47	1,30	288,20
20 = 22,40 (150)	22,10	22,95	0,89	451,00
20 = 25,74 (202)	25,35	26,26	0,91	671,10
20 = 26,40 (350)	26,26	27,17	0,92	558,00
20 = 27,64 (511)	27,15	28,92	1,77	520,90
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.489,20

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.5: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra MOR20-100-Na-0.5-N.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,69	14,49	1,81	362,60
20 = 15,28 (310)	15,08	15,68	0,60	137,00
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,65
20 = 19,68 (330)	19,01	20,86	1,78	399,50
20 = 22,40 (150)	21,88	23,06	1,18	525,10
20 = 25,74 (202)	25,23	26,15	0,92	812,30
20 = 26,40 (350)	26,13	36,95	0,81	864,40
20 = 27,64 (511)	27,05	28,74	1,70	703,7
∑ I	(-)	(-)	(-)	3.305,00

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.6: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra MOR20-100-Na-0.02-S.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,99	14,39	1,39	356,60
20 = 15,28 (310)	15,19	15,78	0,59	148,70
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,40
20 = 19,68 (330)	19,10	20,57	1,49	356,00
20 = 22,40 (150)	21,97	22,86	0,89	473,40
20 = 25,74 (202)	24,24	26,15	0,91	648,70
20 = 26,40 (350)	26,15	27,05	0,91	1060,00
20 = 27,64 (511)	27,03	28,85	1,82	649,80
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.398,00

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.7: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra MOR20-100-Na-0.1-S.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,88	14,49	1,61	308,40
20 = 15,28 (310)	15,18	15,78	0,59	136,40
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,26
20 = 19,68 (330)	18,97	20,57	1,60	367,00
20 = 22,40 (150)	22,16	22,96	0,80	534,10
20 = 25,74 (202)	25,26	26,15	0,90	584,20
20 = 26,40 (350)	26,14	27,15	1,00	689,50
20 = 27,64 (511)	27,03	28,83	1,81	589,40
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.764,20

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.8: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-100-Na-0.5-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,88	14,49	1,61	352,80
20 = 15,28 (310)	15,08	15,68	0,60	124,90
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,83
20 = 19,68 (330)	18,97	20,57	1,60	371,60
20 = 22,40 (150)	21,87	22,96	1,10	483,70
20 = 25,74 (202)	25,25	26,10	0,80	644,20
20 = 26,40 (350)	26,06	26,96	0,90	615,60
20 = 27,64 (511)	27,06	28,76	1,70	598,90
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.714,00

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.9: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-150-Na-0.5-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,99	14,48	1,49	253,00
20 = 15,28 (310)	15,19	15,88	0,69	103,90
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,44
20 = 19,68 (330)	19,28	20,57	1,29	248,10
20 = 22,40 (150)	22,10	23,06	0,99	375,90
20 = 25,74 (202)	25,26	26,15	0,90	469,60
20 = 26,40 (350)	26,15	27,15	0,99	798,00
20 = 27,64 (511)	27,25	28,74	1,49	463,60
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.355,20

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.10: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-100-TMA-0.02-N**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,59	14,39	1,80	331,70
20 = 15,28 (310)	15,18	15,78	0,60	118,80
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,97
20 = 19,68 (330)	18,97	20,86	1,89	316,20
20 = 22,40 (150)	21,85	22,95	1,10	457,30
20 = 25,74 (202)	25,24	26,14	0,90	571,50
20 = 26,40 (350)	26,14	27,13	0,99	699,80
20 = 27,64 (511)	27,12	28,81	1,69	562,80
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.607,60

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.11: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-100-TMA-0.1-N**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,90	14,49	1,60	404,20
20 = 15,28 (310)	15,10	15,78	0,70	151,80
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,66
20 = 19,68 (330)	19,17	20,57	1,40	321,50
20 = 22,40 (150)	21,96	22,96	1,00	494,20
20 = 25,74 (202)	25,15	26,15	1,00	624,60
20 = 26,40 (350)	26,15	27,05	0,91	658,60
20 = 27,64 (511)	27,12	28,85	1,73	638,20
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.647,10

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.12: Razão entre as intensidades dos Picos dos planos (111) e (310) e Somatório das intensidades dos Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) da amostra MOR20-100-TMA-0.5-N.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,80	14,29	1,50	353,40
20 = 15,28 (310)	14,99	15,68	0,70	142,60
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,48
20 = 19,68 (330)	19,10	20,37	1,29	291,80
20 = 22,40 (150)	21,87	22,86	0,99	464,60
20 = 25,74 (202)	25,26	25,95	0,70	559,10
20 = 26,40 (350)	25,95	26,95	0,99	824,90
20 = 27,64 (511)	27,05	28,63	1,60	579,70
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.720,10

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.13: Razão entre as intensidades dos Picos dos planos (111) e (310) e Somatório das intensidades dos Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) da amostra MOR20-100-TMA-0.02-S.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,59	14,39	1,80	425,20
20 = 15,28 (310)	15,08	15,70	0,60	139,90
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,04
20 = 19,68 (330)	19,17	20,37	1,19	321,40
20 = 22,40 (150)	21,87	22,96	1,10	525,80
20 = 25,74 (202)	25,15	25,95	0,80	642,50
20 = 26,40 (350)	26,05	26,95	0,90	912,70
20 = 27,64 (511)	27,04	28,63	1,60	646,00
∑ I	(-)	(-)	(-)	3.048,4

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.14: Razão entre as intensidades dos Picos dos planos (111) e (310) e Somatório das intensidades dos Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) da amostra MOR20-100-TMA-0.1-S.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,88	14,49	1,61	328,30
20 = 15,28 (310)	15,18	15,78	0,60	136,20
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,41
20 = 19,68 (330)	19,10	20,66	1,57	331,30
20 = 22,40 (150)	21,95	23,06	1,11	472,70
20 = 25,74 (202)	25,04	26,15	1,11	629,20
20 = 26,40 (350)	26,15	27,15	1,00	834,50
20 = 27,64 (511)	27,23	28,84	1,61	541,20
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.808,90

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.15: Razão entre as intensidades dos Picos dos planos (111) e (310) e Somatório das intensidades dos Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511) da amostra MOR20-100-TMA-0.5-S.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,49	14,59	2,10	332,80
20 = 15,28 (310)	15,28	15,98	0,71	128,00
(Q) = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,60
20 = 19,68 (330)	19,17	20,77	1,60	295,20
20 = 22,40 (150)	22,07	23,15	1,10	400,50
20 = 25,74 (202)	25,46	26,25	0,80	585,60
20 = 26,40 (350)	26,26	27,24	0,98	749,50
20 = 27,64 (511)	27,47	28,93	1,47	496,60
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.527,40

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.16: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR20-150-TMA-0.5-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,79	14,58	1,80	332,90
20 = 15,28 (310)	15,28	15,98	0,70	127,50
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	2,61
20 = 19,68 (330)	19,10	20,77	1,70	316,10
20 = 22,40 (150)	22,16	23,15	0,99	398,00
20 = 25,74 (202)	25,15	26,25	1,10	520,60
20 = 26,40 (350)	26,25	27,15	0,90	580,30
20 = 27,64 (511)	27,24	28,83	1,60	524,80
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.339,80

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

7.1.1.b – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) - MOR 40

Tabela 7.17: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-PRI**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	13,29	14,48	1,19	295,4
20 = 15,28 (310)	15,38	15,98	0,602	67,03
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	4,40
20 = 19,68 (330)	19,17	20,57	1,40	222,40
20 = 22,40 (150)	22,16	23,15	0,99	433,50
20 = 25,74 (202)	25,15	26,34	1,19	721,4
20 = 26,40 (350)	26,25	27,15	0,90	429,30
20 = 27,64 (511)	27,15	28,94	1,80	717,50
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.524,10

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.18: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-TIO**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,899	14,71	1,807	299,5
20 = 15,28 (310)	15,2857	15,98	0,697	98,53
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,04
20 = 19,68 (330)	19,28	20,57	1,30	248,60
20 = 22,40 (150)	22,10	23,15	1,10	335,10
20 = 25,74 (202)	25,46	26,34	0,90	574,80
20 = 26,40 (350)	26,35	27,15	0,80	295,00
20 = 27,64 (511)	27,26	28,94	1,68	443,00
∑ I	(-)	(-)	(-)	1.896,50

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.19: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-Na-0.02-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,69	14,58	1,90	459,90
20 = 15,28 (310)	15,28	15,98	0,71	136,90
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,36
20 = 19,68 (330)	19,27	20,66	1,40	308,90
20 = 22,40 (150)	22,05	23,06	1,00	401,20
20 = 25,74 (202)	25,36	26,54	1,18	977,30
20 = 26,40 (350)	26,45	27,24	0,80	296,70
20 = 27,64 (511)	27,35	28,93	1,60	633,60
∑ I	(-)	(-)	(-)	2.617,70

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (∑ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.20: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-Na-0.1-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,89	14,49	1,61	559,30
20 = 15,28 (310)	15,18	16,08	0,91	158,30
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,53
20 = 19,68 (330)	18,77	20,65	1,88	386,10
20 = 22,40 (150)	21,96	23,05	1,09	523,80
20 = 25,74 (202)	25,24	26,24	0,99	985,20
20 = 26,40 (350)	26,24	26,93	0,70	364,50
20 = 27,64 (511)	27,06	28,71	1,69	750,20
Σ I	(-)	(-)	(-)	3.010,00

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.21: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-Na-0.5-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,99	15,49	1,50	544,50
20 = 15,28 (310)	15,19	15,89	0,69	166,60
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,27
20 = 19,68 (330)	19,17	20,47	1,30	355,90
20 = 22,40 (150)	22,27	23,15	0,89	393,80
20 = 25,74 (202)	25,24	26,35	1,11	1008,00
20 = 26,40 (350)	26,34	27,16	0,82	309,10
20 = 27,64 (511)	27,24	28,96	1,73	727,90
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.794,70

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.22: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-150-Na-0.5-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,59	14,29	1,70	567,70
20 = 15,28 (310)	15,08	15,87	0,71	149,50
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,80
20 = 19,68 (330)	18,77	20,66	1,89	396,20
20 = 22,40 (150)	21,96	22,96	1,00	446,70
20 = 25,74 (202)	25,05	26,15	1,10	1029,00
20 = 26,40 (350)	26,15	27,05	0,90	370,00
20 = 27,64 (511)	27,05	28,74	1,69	688,80
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.920,60

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.23: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-TMA-0.02-S**.

PICOS	20 ₁	20 ₂	D20	(S)
20 = 13,54 (111)	12,59	14,39	1,80	750,20
20 = 15,28 (310)	15,18	15,88	0,70	173,40
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	4,33
20 = 19,68 (330)	19,17	20,77	1,60	414,60
20 = 22,40 (150)	21,96	23,15	1,20	520,30
20 = 25,74 (202)	25,24	26,25	1,00	1055,00
20 = 26,40 (350)	26,24	27,15	0,91	323,90
20 = 27,64 (511)	27,22	28,83	1,62	607,00
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.920,20

- (20₁) 1º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (20₂) 2º ponto do Intervalo no “eixo 20”; (D20) Intervalo no “eixo 20” (S) Área da Intensidade do Pico e (Σ I) Somatório das intensidades dos picos.

Tabela 7.24: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-TMA-0.1-S**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,99	14,39	1,40	606,50
2 θ = 15,28 (310)	15,08	15,88	0,79	154,40
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,93
2 θ = 19,68 (330)	19,08	20,57	1,49	456,40
2 θ = 22,40 (150)	22,17	22,86	0,69	423,90
2 θ = 25,74 (202)	25,23	26,25	1,02	1081,00
2 θ = 26,40 (350)	26,22	27,15	0,92	352,40
2 θ = 27,64 (511)	27,16	28,83	1,70	678,40
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.992,10

- (2 θ ₁) **1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (2 θ ₂) **2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (D2 θ) **Intervalo no “eixo 2 θ ”** (S) **Área da Intensidade do Pico** e (Σ I) **Somatório das intensidades dos picos.**

Tabela 7.25: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-100-TMA-0.5-S**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,99	14,59	1,60	535,5
2 θ = 15,28 (310)	15,29	15,87	0,59	141,30
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	3,80
2 θ = 19,68 (330)	19,28	20,47	1,20	381,30
2 θ = 22,40 (150)	22,17	23,06	0,89	379,90
2 θ = 25,74 (202)	25,23	26,45	1,22	996,50
2 θ = 26,40 (350)	26,34	27,24	0,90	293,40
2 θ = 27,64 (511)	27,24	28,93	1,70	566,10
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.617,20

- (2 θ ₁) **1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (2 θ ₂) **2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (D2 θ) **Intervalo no “eixo 2 θ ”** (S) **Área da Intensidade do Pico** e (Σ I) **Somatório das intensidades dos picos.**

Tabela 7.26: Razão entre as intensidades dos **Picos dos planos (111) e (310)** e Somatório das intensidades dos **Picos dos planos (330), (150), (202), (350) e (511)** da amostra **MOR40-150-TMA-0.5-S**.

PICOS	2 θ ₁	2 θ ₂	D2 θ	(S)
2 θ = 13,54 (111)	12,99	14,38	1,40	548,10
2 θ = 15,28 (310)	15,19	15,78	0,50	128,90
Q = (111) / (310)	(-)	(-)	(-)	4,25
2 θ = 19,68 (330)	19,17	20,57	1,40	384,7
2 θ = 22,40 (150)	21,96	22,96	1,00	449,60
2 θ = 25,74 (202)	25,15	26,25	1,10	104,80
2 θ = 26,40 (350)	26,25	26,95	0,70	381,00
2 θ = 27,64 (511)	27,15	28,74	1,60	599,70
Σ I	(-)	(-)	(-)	2.863,00

- (2 θ ₁) **1º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (2 θ ₂) **2º ponto do Intervalo no “eixo 2 θ ”;** (D2 θ) **Intervalo no “eixo 2 θ ”** (S) **Área da Intensidade do Pico** e (Σ I) **Somatório das intensidades dos picos.**

7.1.1.c – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) - MOR 20

Tabela 7.27: Razão (Q) entre as intensidades dos **picos dos planos (111) e (310)** da amostra **MOR20-Na**.

AMOSTRAS	(S)(111)	(S)(310)	(Q)
MOR20-PRI	330,30	95,82	3,45
MOR20-TIO	346,30	115,30	3,00
MOR20-100-Na-0.02-N	330,30	95,82	2,76
MOR20-100-Na-0.1-N	355,90	121,20	2,94
MOR20-100-Na-0.5-N	362,60	137,00	2,65
MOR20-100-Na-0.02-S	356,60	148,70	2,40
MOR20-100-Na-0.1-S	308,40	136,40	2,26
MOR20-100-Na-0.5-S	352,80	124,90	2,83
MOR20-150-Na-0.5-S	253,00	103,90	2,44

(S) **Área da Intensidade do Pico** e (Q) **Razão das intensidades dos picos (111) e (310).**

Tabela 7.28 Razão (Q) entre os picos dos planos (111) e (310) da amostra MOR20-TMA.

AMOSTRAS	(S)(111)	(S)(310)	(Q)
MOR20-PRI	330,30	95,82	3,45
MOR20-TIO	346,30	115,30	3,00
MOR20-100-TMA-0.02-N	331,70	111,80	2,97
MOR20-100-TMA-0.1-N	404,2	151,80	2,66
MOR20-100-TMA-0.5-N	353,40	142,60	2,48
MOR20-100-TMA-0.02-S	425,20	139,90	3,04
MOR20-100-TMA-0.1-S	328,30	136,20	2,41
MOR20-100-TMA-0.5-S	332,80	128,00	2,60
MOR20-150-TMA-0.5-S	332,90	127,5	2,61

(S) Área da Intensidade do Pico e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

Tabela 7.29: Razão (Q) entre os picos dos planos (111) e (310) da amostra MOR40.

AMOSTRAS	(S)(111)	(S)(310)	(Q)
MOR40-PRI	295,40	67,03	4,40
MOR40-TIO	299,50	98,53	3,04
MOR40-100-Na-0.02-S	459,90	136,90	3,36
MOR40-100-Na-0.1-S	559,30	158,30	3,53
MOR40-100-Na-0.5-S	544,50	166,60	3,27
MOR40-150-Na-0.5-S	567,70	149,50	3,80
MOR40-100-TMA-0.02-S	750,20	173,40	4,33
MOR40-100-TMA-0.1-S	606,50	154,40	3,93
MOR40-100-TMA-0.5-S	535,50	141,30	3,80
MOR40-150-TMA-0.5-S	548,10	128,90	4,25

(S) Área da Intensidade do Pico e (Q) Razão das intensidades dos picos (111) e (310).

Tabela 7.30: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Sódio.

AMOSTRAS	(S)(330)	(S)(150)	S(202)	(S)(350)	(S)(511)	ΣI	(C) (%)
MOR20-PRI	210,10	387,10	579,10	640,80	569,00	2.386,10	100
MOR20-TIO	278,40	463,30	560,60	565,70	474,10	2.342,10	98,15
MOR20-100-Na-0.02-N	311,70	442,80	514,00	551,40	546,60	2.366,50	99,18
MOR20-100-Na-0.1-N	288,20	451,00	671,10	558,00	520,90	2.489,20	104,32
MOR20-100-Na-0.5-N	399,50	525,10	812,30	864,40	703,7	3.305,00	138,51
MOR20-100-Na-0.02-S	356,00	473,40	648,70	1060,00	649,80	2.398,00	100,50
MOR20-100-Na-0.1-S	367,00	534,10	584,20	689,50	589,40	2.764,20	115,85
MOR20-100-Na-0.5-S	371,60	483,70	644,20	615,60	598,90	2.714,00	113,74
MOR20-150-Na-0.5-S	248,10	375,90	469,60	798,00	463,60	2.355,20	98,70

(S) Área da Intensidade do Pico, (ΣI) Somatório das intensidades dos picos e (C) Cristalinidade.

Tabela 7.31: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR20-PRI e todas as suas derivadas após o tratamento com o Hidróxido de Tetrametilamônio.

AMOSTRAS	(S)(330)	(S)(150)	(S)(202)	(S)(350)	(S)(511)	ΣI	(C) (%)
MOR20-PRI	210,10	387,10	579,10	640,80	569,00	2.386,10	100
MOR20-TIO	278,40	463,30	560,60	565,70	474,10	2.342,10	98,15
MOR20-100-TMA-0.02-N	316,20	457,30	571,50	699,80	562,80	2.607,60	109,28
MOR20-100-TMA-0.1-N	321,50	494,20	624,60	658,60	638,20	2.647,10	110,94
MOR20-100-TMA-0.5-N	291,80	464,60	559,10	824,90	579,70	2.720,10	114,00
MOR20-100-TMA-0.02-S	321,40	525,80	642,50	912,70	646,00	3.048,40	127,76
MOR20-100-TMA-0.1-S	331,30	472,70	629,20	834,50	541,20	2.808,90	117,72
MOR20-100-TMA-0.5-S	295,20	400,50	585,60	749,50	496,60	2.527,40	105,92
MOR20-150-TMA-0.5-S	316,10	398,00	520,60	580,30	524,80	2.339,80	98,06

(S) Área da Intensidade do Pico, (ΣI) Somatório das intensidades dos picos e (C) Cristalinidade.

Tabela 7.32: Comparação da Cristalinidade entre a amostra Primitiva MOR40-PRI e todas as suas derivadas após todos os tratamentos (Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Tetrametilamônio, à 100 °C, 150 °C e na presença do tensoativo CTABr).

AMOSTRAS	(S)(330)	(S)(150)	(S)(202)	(S)(350)	(S)(511)	ΣI	(C) (%)
MOR40-PRI	222,40	433,50	721,4	429,30	717,50	2.524,10	100
MOR40-TIO	248,60	335,10	574,80	295,00	443,00	1.896,50	75,14
MOR40-100-Na-0.02-S	308,90	401,20	977,30	296,70	633,60	2.617,70	103,71
MOR40-100-Na-0.1-S	386,10	523,80	985,20	364,50	750,20	3.010,00	119,25
MOR40-100-Na-0.5-S	355,90	393,80	1008,00	309,10	727,90	2.794,70	110,72
MOR40-150-Na-0.5-S	396,20	446,70	1029,00	370,00	688,80	2.920,60	115,71
MOR40-100-TMA-0.02-S	414,60	520,30	1055,00	323,90	607,00	2.920,20	115,69
MOR40-100-TMA-0.1-S	456,40	423,90	1081,00	352,40	678,40	2.992,10	118,54
MOR40-100-TMA-0.5-S	381,30	379,90	996,50	293,40	566,10	2.617,20	103,69
MOR40-150-TMA-0.5-S	384,7	449,60	104,80	381,00	599,70	2.863,00	113,43

(S) Área da Intensidade do Pico, ΣI Somatório das intensidades dos picos e (C) Cristalinidade.

7.1.2 - CARACTERIZAÇÃO POR DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

D) ACIDEZ TOTAL

Tabela 7.33: Acidez Total (A_T) calculada pela diferença entre as áreas sob os picos das curvas de adsorção de amônia (A₁) e (A₂) das amostras MOR20-Na.

AMOSTRAS	(A ₁)	(A ₂)	(ΔA)	Mas.Cat (g)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.
MOR20-PRI	49,98	16,52	33,46	0,1252	2237,045727
MOR20-TIO	51,10	14,65	36,45	0,1251	2396,950463
MOR20-100-Na-0.02-N	28,23	15,53	12,7	0,1250	839,9470899
MOR20-100-Na-0.1-N	55,65	15,43	40,22	0,1252	2570,13254
MOR20-100-Na-0.5-N	58,68	16,52	42,16	0,1258	2877,190377
MOR20-100-Na-0.02-S	69,29	18,01	51,28	0,1245	3363,628731
MOR20-100-Na-0.1-S	64,24	16,15	48,09	0,1249	3243,160566
MOR20-100-Na-0.5-S	57,75	16,51	41,24	0,1258	2677,11732
MOR20-150-Na-0.5-S	52,31	15,69	36,62	0,1252	2479,306166

(A₁) Área da 1ª curva de adsorção de NH₃, (A₂) Área da 2ª curva de adsorção de NH₃, (ΔA) Diferença entre às áreas (A₁) e (A₂), (Mas.Cat) Massa de catalisador utilizado e (A_T) Acidez Total.

Tabela 7.34: Acidez Total (A_T) calculada pela diferença entre as áreas sob os picos das curvas de adsorção de amônia (A₁) e (A₂) das amostras MOR20-TMA.

AMOSTRAS	(A ₁)	(A ₂)	(ΔA)	Mas.Cat (g)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.
MOR20-PRI	49,98	16,52	33,46	0,1252	2237,045727
MOR20-TIO	51,10	14,65	36,45	0,1251	2396,950463
MOR20-100-TMA-0.02-N	56,69	15,51	41,18	0,1255	2692,747916
MOR20-100-TMA-0.1-N	54,83	15,08	39,75	0,1250	2606,443434
MOR20-100-TMA-0.5-N	52,65	15,09	37,56	0,1253	2499,782412
MOR20-100-TMA-0.02-S	53,54	15,40	38,14	0,1255	2512,437024
MOR20-100-TMA-0.1-S	54,19	14,96	39,23	0,1253	2650,537752
MOR20-100-TMA-0.5-S	50,61	16,47	34,14	0,1253	2198,252593
MOR20-150-TMA-0.5-S	49,95	15,52	34,43	0,1257	2351,529238

(A₁) Área da 1ª curva de adsorção de NH₃, (A₂) Área da 2ª curva de adsorção de NH₃, (ΔA) Diferença entre às áreas (A₁) e (A₂), (Mas.Cat) Massa de catalisador utilizado e (A_T) Acidez Total.

Tabela 7.35: Acidez Total (A_T) calculada pela diferença entre as áreas sob os picos das curvas de adsorção de amônia (A₁) e (A₂) das amostras MOR40.

AMOSTRAS	(A ₁)	(A ₂)	(ΔA)	Mas.Cat (g)	(A _T) μmol NH ₃ g ⁻¹ de Cat.
MOR40-PRI	10,14	6,41	3,73	0,1259	241,9426817
MOR40-TIO	26,57	11,87	14,7	0,1255	956,5396949
MOR40-100-Na-0.02-S	56,88	19,18	37,7	0,1243	2507,427839
MOR40-100-Na-0.1-S	57,28	18,31	38,97	0,1251	2777,642828
MOR40-100-Na-0.5-S	51,26	17,90	33,36	0,1258	2205,935253
MOR40-150-Na-0.5-S	53,40	16,56	36,84	0,1252	2432,615751
MOR40-100-TMA-0.02-S	50,03	14,76	35,27	0,1251	2330,807312
MOR40-100-TMA-0.1-S	53,36	16,27	37,09	0,1253	2477,758736
MOR40-100-TMA-0.5-S	50,65	16,64	34,01	0,1254	2242,1637
MOR40-150-TMA-0.5-S	51,49	15,53	35,96	0,1253	2343,678308

(A₁) Área da 1ª curva de adsorção de NH₃, (A₂) Área da 2ª curva de adsorção de NH₃, (ΔA) Diferença entre às áreas (A₁) e (A₂), (Mas.Cat) Massa de catalisador utilizado e (A_T) Acidez Total.

II) FORÇA ÁCIDA

Tabela 7.36: Somatório das áreas (S_1) e (S_2) dos gráficos de força ácida da amostra Primitiva **MOR20-PRI** e todas as suas derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Sódio**.

AMOSTRAS	(S_1)	(S_2)	(S_T)	Mas.Cat (g)
MOR20-PRI	152,4	10,98	163,38	0,1252
MOR20-TIO	144,8	13,96	158,76	0,1251
MOR20-100-Na-0.02-N	170,3	14,12	184,42	0,1250
MOR20-100-Na-0.1-N	154,0	11,81	165,81	0,1252
MOR20-100-Na-0.5-N	(-)	(-)	(-)	0,1258
MOR20-100-Na-0.02-S	188,70	10,06	198,76	0,1245
MOR20-100-Na-0.1-S	164,70	7,17	171,87	0,1249
MOR20-100-Na-0.5-S	155,1	7,01	162,11	0,1258
MOR20-150-Na-0.5-S	131,8	4,36	136,16	0,1252

(S_1) Área sob a Curva de 100 °C a 400 °C, (S_2) Área sob a Curva de 400 °C a 600 °C e (S_T) Somatório das áreas (S_1) e (S_2).

Tabela 7.37: Somatório das áreas (S_1) e (S_2) dos gráficos de força ácida da amostra Primitiva **MOR20-PRI** e todas as suas derivadas após o tratamento com o **Hidróxido de Tetrametilamônio**.

AMOSTRAS	(S_1)	(S_2)	(S_T)	Mas.Cat (g)
MOR20-PRI	152,40	10,98	163,38	0,1252
MOR20-TIO	144,80	13,96	158,76	0,1251
MOR20-100-TMA-0.02-N	148,90	7,31	156,21	0,1255
MOR20-100-TMA-0.1-N	150,10	6,79	156,89	0,1250
MOR20-100-TMA-0.5-N	145,70	7,66	153,36	0,1253
MOR20-100-TMA-0.02-S	151,00	6,85	157,85	0,1255
MOR20-100-TMA-0.1-S	149,1	8,56	157,66	0,1253
MOR20-100-TMA-0.5-S	133,3	9,19	142,49	0,1253
MOR20-150-TMA-0.5-S	132,7	7,83	140,53	0,1257

(S_1) Área sob a Curva de 100 °C a 400 °C, (S_2) Área sob a Curva de 400 °C a 600 °C e (S_T) Somatório das áreas (S_1) e (S_2).

Tabela 7.38: Somatório das áreas (S_1) e (S_2) dos gráficos de força ácida da amostra Primitiva **MOR40-PRI** e todas as suas derivadas após todos os tratamentos (**Hidróxido de Sódio** e **Hidróxido de Tetrametilamônio**, à 100 °C, 150 °C e na presença do tensoativo **CTABr**).

AMOSTRAS	(S_1)	(S_2)	(S_T)	Mas.Cat (g)
MOR40-PRI	16,27	10,24	26,51	0,1259
MOR40-TIO	65,23	15,40	80,63	0,1255
MOR40-100-Na-0.02-S	158,40	7,90	166,30	0,1243
MOR40-100-Na-0.1-S	158,70	7,71	166,41	0,1251
MOR40-100-Na-0.5-S	155,00	10,19	165,19	0,1258
MOR40-150-Na-0.5-S	153,50	9,36	162,86	0,1252
MOR40-100-TMA-0.02-S	137,40	10,72	148,12	0,1251
MOR40-100-TMA-0.1-S	178,10	23,26	201,36	0,1253
MOR40-100-TMA-0.5-S	135,70	13,59	149,29	0,1254
MOR40-150-TMA-0.5-S	154,60	17,63	172,23	0,1253

(S_1) Área sob a Curva de 100 °C a 400 °C, (S_2) Área sob a Curva de 400 °C a 600 °C e (S_T) Somatório das áreas (S_1) e (S_2).