**Estudo da ativação mecanoquímica da zeólita ZSM-5 para obtenção de materiais hierárquicos**



**Pedro F. A. C. Queiroz 1,2\*, Aruzza M. M. Araújo2, Amanda D. Gondim2, Valter J. F. Júnior3, Antonio S. Araujo3,\***

*1Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGQ-UFRN);* [*pedro.queiroz@ufrn.edu.br\*.*](mailto:pedro.queiroz@ufrn.edu.br*.%20) *2Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 3Laboratório de Catálise e Petroquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal RN.* [*antonio.araujo@ufrn.br*](mailto:antonio.araujo@ufrn.br)

**Resumo/Abstract**

RESUMO - Zeólitas hierárquicas, são materiais contendo microporos, mesoporos e macroporos em conjunto para possibilitar a difusão de moléculas maiores, mantendo as propriedades da zeólita microporosa inicial. A síntese hidrotérmica envolve solvente, calor e tempo levando a maiores custos e geração de resíduos. Este trabalho tem como propósito evitar a síntese hidrotérmica utilizando a síntese mecanoquímica, através da moagem de bolas de zeólitas NH4ZSM-5 com uso de direcionadores orgânicos brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e brometo de tetrapropilamônio (TPABr) variando diversas condições como uso de solvente, escala de rotação e o tempo para analisar a influência da moagem na ZSM-5 sem que haja alteração na razão Si/Al. Os catalisadores foram analisados por DRX, FTIR, MEV e Adsorção e Dessorção de N2 e mostraram que em apenas cinco minutos é suficiente para causar danos na estrutura química e morfológica, resultando em reestruturação por recristalização e novas ligações nos catalisadores, provocando novas conformações nos poros que podem alterar as interações do catalisador em aplicações reacionais.

*Palavras-chave: ZSM-5, Moagem de Bolas, Mesoporos, Sem solvente*

ABSTRACT - Hierarchical zeolites are materials containing micropores, mesopores and macropores in conjunction allowing the diffusion of bulky molecules, maintaining the same properties of the microporous zeolite. The hydrothermal synthesis necessitates solvent, heat and time causing it to be more expensive and generate residual waste. The aim of the work is to avoid the hydrothermal synthesis by using the mechanochemistry route, through the ball milling technique of zeolite NH4ZSM-5, with dual organic templates cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) and tetrapropylammonium bromide (TPABr) varying several conditions, include the utilization of solvent, scale of rotation and the time in order to analyze the effect of the grinding in ZSM-5 without change the Si/Al ratio. The catalysts were analyzed by XRD, FTIR, SEM and Adsorption and Desorption of N2 and showed that only five minutes is enough to cause significant damage in the chemical structure and morphology, resulting in restructuration by recrystallization and new bonds in the catalyst providing a new conformations inside the pores that can be change the interaction between the catalyst and the reactions process.

*Keywords: ZSM-5, Ball Milling, Mesoporous, Solvent-free*

Introdução

ZSM-5 é conhecido como material microporoso cristalino, que tem sido aplicado em diversos processos. Sua estrutura contém um TO4 tetraédrico (T= Si ou Al) em um sistema tridimensional (3D) de microporos (1). Devido às suas propriedades seletivas de forma, o ZSM-5 foi levado a produzir aromáticos sob conversão de biomassa em uma pirólise rápida catalítica, a primeira molécula irá rachar sob o sítio externo das moléculas volumosas do ZSM-5 e continuar com a aromatização no sítio interno, mas a molécula oxigenada é muito grande para se difundir sob o pequeno microporo da zeólita levando a um bloqueio no sistema de poros, causando aumento do coque e finalmente desativando o catalisador ao invés de produzir mais aromáticos. Uma forma de resolver isso é pela introdução de meso-macroporos para aumentar a área superficial do catalisador, permitindo que a molécula volumosa se difunda sobre o sistema de poros do ZSM-5 (2).

As zeólitas hierárquicas são materiais contendo microporos e porosidade secundária, podendo ser mesoporos (2-50nm) ou macroporo (>50nm). Os poros adicionais possibilitam que a zeólita seja seletiva para

moléculas volumosas, podendo difundir e reagir dentro dos poros do catalisador (3). A formação de poros secundários pode ser alcançado durante a síntese da zeólita ou pós- síntese, este pode ser realizado pelo método hidrotérmico utilizando uma base (dessilicação) ou ácido (desaluminação), são métodos que envolve a destruição parcial da zeólita, onde removem átomos de silício e alumínio, utilizando solvente, calor e geralmente longos tempos. Esse método pode ser substituído se a energia for gerada através de colisões mecânicas diretamente na superfície do catalisador, uma técnica que tem ganhado força é a moagem com bolas, que envolve o choque direto do material com bolas em alta rotação. Esta técnica não necessita de solvente, ou utiliza muito pouco, e reduz o tempo de síntese das zeólitas hierárquicas (4).

Mecanoquímica é a capacidade de acumular e direcionar energia através das forças mecânicas como compressão, moagem e cisalhamento, para que haja reação sem adição de solvente ou calor. As forças mecânicas podem abrir um novo caminho reacional inacessível pelos métodos convencionais (5). A reação mecanoquímica é um processo onde os precursores são esmagados entre as bolas,

acumulando energia suficiente para quebrar ligações químicas e gerar defeitos na superfície A síntese mecanoquímica fornece novos materiais ou modificação estrutural causada nos reagentes durante a moagem. A simplicidade, limpeza, economia e alta eficiência são atributos da mecanoquímica que garante seu uso na síntese de materiais hierárquicos promovendo formação de meso- macroporos (6).

O objetivo do trabalho é desenvolver poros hierárquicos na zeólita ZSM-5 através do tratamento com com dois templates: brometo de tetrapropilamônio (TPABr) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), na ausência de solvente, utilizando mecanoquímica, para introduzir meso- macroporos na estrutura microporosa da ZSM-5 para aplicação no processamento de moléculas volumosas.

Experimental

*Materiais e Reagentes*

Para ativação mecanoquímica da zeólita NH4ZSM-5 utilizou-se o moinho de bolas da marca IKA instruments, modelo Ultra Turrax Tube Drive UTTD, contendo reator mecanoquímico de plástico e bolas de 6mm de aço. Os templates orgânicos utilizados foram brometo de cetrimônio (CTMA) e brometo de cetiltrimetilamônio (TPA), ambas fornecidas pela Sigma-Aldrich. Zeólita NH4ZSM-5 da Zeolyst razão Si/Al = 23.

*Ativação mecanoquímica*

**Tabela 1**: Planejamento experimental para determinação das melhores condições do reator mecanoquímico Ultra Turrax Tube Drive UTTD, todas as amostras foram submetidas a 20 minutos de moagem.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Nº de bolas** | **Escala¹** | **Solução/ Templates** |
| ZSM-5-X | 0 | 0 | Sólida/pura |
| ZSM-5-1 | 6 | 2 | 5 mL de Etanol + CTMA e TPA 10%wt |
| ZSM-5-2 | 6 | 5 | 5 mL de Etanol + 10% de CTMA e TPA |
| ZSM-5-3 | 18 | 5 | Sólida + 10% de  CTMA e TPA |
| ZSM-5-4 | 15 | 5 | Sólida + 10% de  CTMA e TPA |
| ZSM-5-Z | ² | 5 | Sólida/pura |
| ZSM-5-Y | 10 | ³ | 5mL Água |

¹Escala de rotação do reator. ²Variou-se a quantidade de bolas ³Variou-se a escala de rotação.

**Tabela 2:** Síntese da ZSM-5 hierárquica com CTMA/TPA em função do tempo de moagem. \*escala de rotação do equipamento.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Nº de Bolas** | **Escala** | **Tempo (min)** | **Solução/Templates** |
| Hi-ZSM-5-5 | 15 | 5 | 5 | 10% TPA+CTMA |
| Hi-ZSM-5-10 | 15 | 5 | 10 | 10% TPA+CTMA |
| Hi-ZSM-5-15 | 15 | 5 | 15 | 10% TPA+CTMA |
| Hi-ZSM-5-20 | 15 | 5 | 20 | 10% TPA+CTMA |

A ativação consiste na mistura de 10% de CTMABr e TPABr para cada grama de zeólita NH4ZSM-5, dentro do vaso reator sob moagem ininterrupta. Após a moagem, adicionou água destilada dentro do vaso reator e manteve sob agitação constante por dois minutos em escala baixa e em seguida foram filtrados, seco a temperatura ambiente por 24h. Em seguida foram calcinados a 550ºC, na primeira hora sob presença de gás nitrogênio e mais quatro horas em ar sintético. Após calcinação, as amostras foram armazenadas e rotuladas como segue: Hi-ZSM-5-X, onde X é o tempo sob moagem. A zeólita comercial está nomeada como ZSM-5-0.

*Caracterizações físico-químicas*

Foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) em um equipamento da Bruker D2Phaser equipado com detector Lynexye e radiação de cobre (CuKα λ = 1,54Å) com um filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA, utilizando um detector Lynxeye na faixa 2θ em um intervalo de 3º - 50º As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) TESCAN MIRA 4, utilizando detector secundário in-Beam SE com energia de 10KeV. As análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento da PerkinElmer modelo Frontier com resolução de 4 cm-1. As leituras foram realizadas na faixa espectral de absorção de 400-4000 cm-1. A adsorção/dessorção de N2 realizada a 77 K no equipamento Micrometrics ASAP 2020. A análise da área foi realizada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o difratograma de raios x da zeólita comercial ZSM-5 ativada mecanoquimicamente, e variaram-se fatores como quantidade de bolas, escala, tempo, uso de direcionadores orgânicos, solvente. Todas as condições realizadas para determinação das condições ideais do moinho de bolas estão listadas na tabela 1. Todas as amostras são nitidamente cristalinas e exibem a morfologia clássica da MFI, que corresponde aos picos nos ângulos 7-9º e 22-25º da estrutura da zeólita ZSM-5 em todas as condições reacionais realizadas. (7). Ênfase para a ZSM-5-Y, que foi apenas tratada sob moagem, com 5 mL de água sem direcionador e apresentou uma pequena queda na cristalinidade, indicando que a moagem afeta a morfologia da ZSM-5 sem que haja grandes perdas na cristalinidade relativa, evidenciando que a moagem com bolas fornece energia suficiente para afetar a estrutura química e física da ZSM-5. A variação no tamanho do cristalito foi calculada através da equação de Scherrer (8),(9). O tamanho do cristalito mostra que há modificação nos microporos e nos nanocristais da ZSM-5, afinal há variação do tamanho do cristalito e diminuição da cristalinidade relativa. A ZSM- 5-Z, como evidenciada no difratograma, também apresenta diminuição no tamanho do cristalito, onde se variou a escala e a quantidade de bolas utilizadas, para determinar a quantidade mínima de rotação e de bolas para que houvesse colisão entre as esferas e a amostra, onde se notou que é necessárias pelo menos seis esferas de aço inox para que, na escala cinco, haja colisão entre as bolas e a amostra. ZSM- 5-1 foi realizada presença de 5 mL de etanol como solvente e observou-se uma diminuição no tamanho do cristalito em uma escala baixa de rotação, mostrando que há modificação estrutural apenas no tratamento sob solvente e direcionadores, sem fornecimento de energia por colisão de esferas, pois nesta escala não foi possível tirar as bolas da inércia para que houvesse colisões entre as amostras e as paredes do vaso reacional.

A ZSM-5-2 foi realizada nas mesmas condições da ZSM- 5-1, entretanto na escala 5, portanto houve colisões entre as esferas e a amostra e não há muita variação no tamanho do cristalito e na cristalinidade relativa por recristalização aprimorada na presença dos templates durante a moagem em meio etanólico. A ZSM-5-3 foi realizada em alta escala, para que houvesse colisões entre as bolas e a amostra, template e com excesso de bolas com cinco gotas de etanol, por não haver mudança considerável no tamanho do cristalito e na cristalinidade relativa, deduziu-se que o excesso de bolas apenas intensifica a colisão entre esferas, reduzindo a quantidade de colisão entre a amostra e as bolas. Em termos de posição dos picos, todas apresentaram as mesmas características da ZSM-5 comercial, indicando que não houve amorfização na estrutura no tratamento mecanoquímico. A amostra ZSM-5-4 são observados diminuição no tamanho do cristalito, mostrando que o tratamento em apenas 5 minutos é suficiente para quebrar a ligação de Siloxano (Si-O) e criar espaço para o TPABr e CTMABr difundir e preencher o espaço gerado pela moagem. Em 20 minutos a variação do tamanho do cristalito ocorre devido ao processo contínuo de recristalização e quebra causando redução na cristalinidade relativa e deslocamento nos picos do catalisador.

A figura 2 apresenta o difratograma de raios X em função do tempo de moagem e informa que em 5 minutos há modificação estrutural e após esse tempo há recristalização e reestruturação na presença do CTMA (13) e efeito protetor aumentando a integridade dos cristais na presença do TPA sustentado pela permanência da estrutura cristalina nos dados de DRX. (10).

Em termos de posição dos picos, todas apresentaram as mesmas características da ZSM-5, indicando que não houve amorfização na estrutura por tratamento mecanoquímico, porém estão levemente deslocadas para ângulos maiores que a zeólita comercial. As amostras Hi-ZSM-5-10 e Hi-ZSM- 5-15 exibem um aumento no tamanho do cristalito, calculado pela equação de *Scherrer*, sugerindo que após moagem, o TPABr protege e estabiliza a sílica das ZSM-5 ajudando a manter a estrutura cristalina (11). Porém, nas amostras Hi-ZSM-5-5 e Hi-ZSM-5-20 são observados diminuição no tamanho do cristalito, evidenciando que o tratamento em apenas 5 minutos é suficiente para quebrar a ligação de Siloxano (Si-O-Si) e criar espaço para o TPABr e CTMABr preencher os espaços gerados pela moagem e em tempos superiores a 5 minutos, ocorrendo recristalização e quebra causando aumento do tamanho do cristalito com o aumento do tempo de moagem.

C:\Users\NUPPRAR-TECNICO\Downloads\MFI EP tif.tif

Figura 1. Difratograma das zeólitas em diferentes tratamentos mecanoquímico. Em 0 minutos, corresponde a zeólita comercial sem tratamento e direcionadores.

C:\Users\NUPPRAR-TECNICO\Documents\Pedro Filipe ACQ\DRX ZSM-5 origin\DRX tif tempo.tif

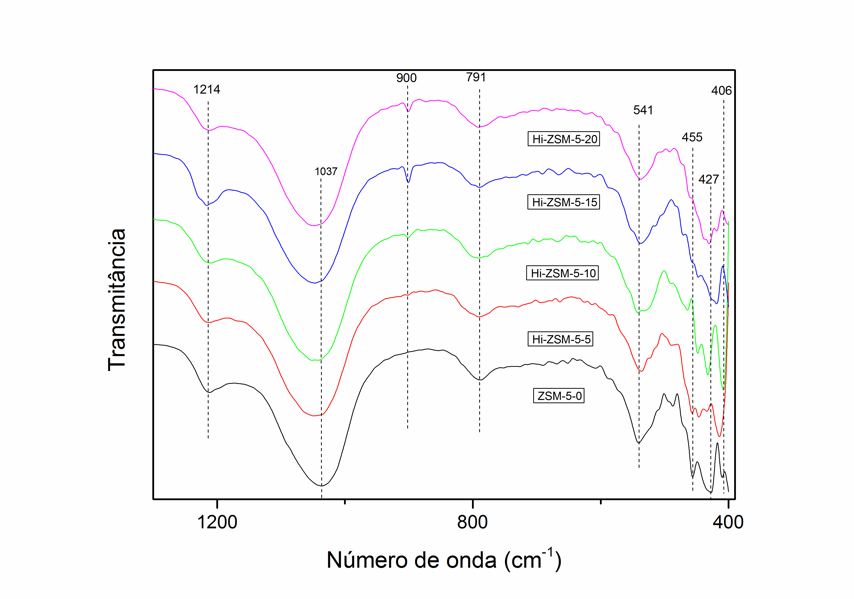
Figura 2. Difratograma das zeólitas ativadas por tratamento mecanoquímico, em função do tempo (0, 5, 10, 15 e 20 minutos). ZSM-5-0 é a zeólita comercial.

C:\Users\NUPPRAR-TECNICO\Downloads\img mev merged tiff.tif

**Figura 3.** Imagens MEV a) ZSM-5-0, b) Hi-ZSM-5-5, c) H-ZSM- 5-10, d) Hi-ZSM-5-15 e e)Hi-ZSM-5-20.

**C:\Users\NUPPRAR-TECNICO\Documents\Pedro Filipe ACQ\FTIR\FTIR ep tiff.tif**

**Figura 4**. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das zeólitas em diferentes tratamentos mecanoquímico. A ZSM-5-X corresponde a zeólita comercial.

**Figura 5.** Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das zeólitas ZSM-5 com diferentes tempos de moagem. A zeólita comercial corresponde a ZSM-5-0.

**Tabela 3**: Tamanho do cristalito e cristalinidade relativa

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Tamanho do Cristalito (nm)** | **Cristalinidade Relativa (%)** |
| ZSM-5-1 | 37,53 | 100 |
| ZSM-5-2 | 41,33 | 100 |
| ZSM-5-3 | 41,28 | 100 |
| ZSM-5-4 | 40,94 | 99 |
| ZSM-5-Z | 38,56 | 92 |
| ZSM-5-Y | 41,40 | 90 |
| ZSM-5-X | 40,8 | 100 |
| Hi-ZSM-5-5 | 36,2 | 74 |
| Hi-ZSM-5-10 | 40,8 | 83 |
| Hi-ZSM-5-15 | 41,5 | 81 |
| Hi-ZSM-5-20 | 40,1 | 76 |

C:\Users\NUPPRAR-TECNICO\Documents\Pedro Filipe ACQ\Análise Textural BET\BET - FULL TEMPO.tif

Figura 6. Isotermas de Adsorção e Dessorção de N2 e Distribuição do tamanho dos poros das zeólitas ativadas por tratamento mecanoquímico em tempos variados de moagem.

**Tabela 4**: Adsorção e dessorção de N2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **SBET (m²/g)** | **Smicro (m²/g)** | **Sext (m²/g)** | **VMicro (cm³/g)** | **VMeso (cm³/g)** | **Dp (nm)** |
| ZSM-5-X | 364 | 250 | 114 | 0,10 | 0,10 | 2,09 |
| Hi-ZSM-5-5 | 259 | 158 | 101 | 0,064 | 0,10 | 2,30 |
| Hi-ZSM-5-10 | 387 | 290 | 98 | 0,11 | 0,072 | 2,40 |
| Hi-ZSM-5-15 | 381 | 255 | 125 | 0,10 | 0,10 | 2,15 |
| Hi-ZSM-5-20 | 379 | 265 | 115 | 0,10 | 0,10 | 2,08 |

\*A análise da amostra em 10 minutos de moagem foi interrompida por motivos técnicos.

As imagens de MEV são apresentadas na figura 4. A figura a, mostra a zeólita comercial sem tratamento e corresponde aos cristalitos microestruturados com forma cubóide característica da ZSM-5 (12). A figura b), mostra que a ZSM-5 após 5 minutos de moagem de bolas na presença do TPA e CTMA é suficiente para reduzir o tamanho geral da ZSM-5 sem que sofra amorfirzação.

Todas as ZSM-5 tratadas com moagem mostram uma redução no tamanho dos cristais e fraturas na superfície das zeólitas. Indicando que a moagem foi eficiente para romper a morfologia da ZSM-5, quebrar ligações químicas sem perder o cristal, sugerindo que a quebra das ligações de siloxano Si-O forçam o CTMABr e TPABr a reagrupar possibilitando o alargamento do poro da zeólita, possivelmente formando mesoporos intercristalinos (13).

A figura 4 mostra o espectro de transmitância de FTIR da NH4ZSM-5 comercial e com ativação mecanoquímica. As bandas estão situadas entre 1400 a 400 cm-1, antes disso não aparece nenhuma banda significativa. As bandas típicas da ZSM-5 são apresentadas em 1035 cm-1 e 791 cm-1 que correspondem a bandas de estiramento simétrico e assimétrico das bandas tetraédricas internas e externas da ligação Si-O ou Al-O, que aparece um pouco deslocada em 1051 após o tratamento mecanoquímico Em 540 cm-1 são bandas de estiramento assimétrico do anel duplo de cinco membros (14).

A figura 5 apresenta o espectro de FTIR em função do tempo. Após 5 minutos (Hi-ZSM-5-5) de moagem surge uma banda em 900 cm-1 que está mais pronunciada após 10 minutos de moagem, correspondente ao estiramento no plano da molécula de silanol desacoplada (15) (Si-O-) podendo estar ligada a outro átomo de Si ou H (16) associados com espécies de sílica Q³ (17) majoritariamente localizada nas microcavidades da zeólita (18). Com o aumento do tempo de moagem, a banda de silanol fica mais intensa, sugerindo que há um aumento na quantidade de grupos silanois com aumento do tempo de moagem (19).

As bandas entre 460-400 cm-1 apresentaram uma variação significativa durante a moagem de bolas. As bandas em 450 e 430 presentes na ZSM-5-0 são menos intensas após 5 minutos de moagem, confirmando que esse tempo é suficiente para quebrar ligações do anel duplo de cinco membros das vibrações de flexão das ligações de Si-O. Após 10 minutos de moagem, as bandas são mais intensas do que a ZSM-5-0, sugerindo que o tratamento mecanoquímico rompe ligações Si-O e reestrutura na presença do CTMA, gerando melhores ligações químicas e possivelmente mesoporos. Em 15 minutos a banda desaparece e reaparece em 20 minutos, mostrando que o processo de quebra de ligações químicas e recristalização ocorrem durante a moagem de bolas. As bandas entre 410-300 cm-1 são surgem devido ao movimento natural das zeólitas (20) e está presente em 5 e 10 minutos de moagem, entretanto desaparece após 15 e 20 minutos, sugerindo que as ligações presente nos microporos estão sendo alteradas e possivelmente deslocadas para regiões de maior energia.

Os isotermas de fisissorção de N2 e a distribuição dos poros são apresentados na figura 6. Todas as amostras possuem o tipo I , confirmando a existência de estruturas microporosas (21). Porém, todas as amostras, em especial a comercial, apresentam Isotermas do tipo IV com presença do *loop* de histerese tipo H2, característico de estruturas mesoporosas (22-23), sugerindo que a zeólita comercial utilizada no trabalho apresenta uma combinação de poros hierárquicos. A tabela 4 descreve os dados da análise textural. A área superficial específica da ZSM-5 comercial (Sbet) são 364 m²/g e em apenas 5 minutos, há um descréscimo de 29% da Sbet, 254 m²/g. A área do microporo (Smicro) também reduz em 37%, de 250 m²/g para 158 m²/g, redução de 11% da superfície externa (Sext) de 114 m²/g para 101 m²/g, O volume do microporo (Vmicro) reduz em 36%, de 0,10 cm³/g para 0,064 cm³/g, entretanto houve aumento de 8% no volume de mesoporos (Vmeso) de 0,092 para 0,10 e 9,1% de aumento no diâmetro do poro (Dp), de 2,09nm para 2,30 nm. Os dados estão de acordo com a redução na cristalinidade e tamanho do cristalito, observando que a moagem forneceu, em apenas 5 minutos, energia suficiente para causar modificações diretamente na superfície nos poros da estrutura e durante o processo de moagem os templates foram responsáveis por recristalizar, restaurar (13) e reestruturar a amostra e aumentando levemente o tamanho dos poros, porém a reestruturação não foi acompanhada do alargamento dos poros. Em 15 minutos de moagem, houve um aumento de: 4,5% Sbet, 2% Smicro, 9%Sext, 0% Vmicro, 8% Vmeso e 3% Dp. Em 20 minutos também observou-se reestruturação das propriedades texturais, sendo: 4,0% Sbet, 6% Smicro, 8,8%Sext, 5% Smicro, 0% Vmicro, 8% Vmeso e Dp voltou ao tamanho original, mostrando que o CTMA (24) é resposável por recristalizar os os microporos destruídos após 5 minutos de moagem, porém o tratamento com os templates atuam na formação de mesoporos nas zeólitas pelo processo S-T sem geração de fase amorfa (25), enquanto que o TPA, alem de reparar a estrutura cristalina (26), possui uma alcalinidade muito baixa para provocar a formação de mesoporos por dessilicação (27) e provém um efeito protetor de silício evitando a remoção de silício (28).

O desenvolvimento dos mesoporos deve ser acompanhado pela preservação da microporosidade; caso contrário, os materiais se tornariam excessivamente mesoporosos ou microporosos. Como resultado, avaliou-se a porosidade hierárquica usando o fator hierárquico (FH). A seguinte fórmula é usada para calculá-lo: FH = (Vmicro/Vtotal) x (Sext /SBET). Os valores calculado para a zeólita comercial, ZSM-5-X foi 0,165, em 5, 15 e 20 minutos de moagem os valores correspondem a, respectivamente, 0,150, 0,156 e 0,151, Os valores baixos de FH tendem a ficar em um extremo que correspondem aos microporos, visto que valores altos de FH é ocasionado pela presença de mesoporos. (29).

Entretanto a ativação mecanoquímica seguida de recristalização na morfologia MFI foi insuficiente para aumentar o tamanho dos microporos (30), gerando uma hierarquia de poros, todavia durante a reestruturação, é possível que tenha ocasionado uma alteração na conformação dos microporos e consequentemente novas interações entre o catalisador e a matéria prima da aplicação, portanto o catalisador necessita ser testado para observar os efeitos das alterações nos poros.

Conclusões

Zeólitas ZSM-5 com estrutura MFI foram submetidas a tratamento mecanoquímico, em presença de direcionadores CTMA e TPA, variando o tempo de 5 a 10 minutos, sob rotação em moinho de bolas, visando obter zeólitas hierárquicas. Os materiais obtidos foram calcinados e analisados por DRX, MEV, FTIR e Adsorção e Dessorção de N2. Foi observado no tratamento mecanoquímico a diminuição no tamanho da partícula da ZSM-5 após 5 minutos de moagem sem ocorrer amorfização da estrutura cristalina. Em tempos superiores, foi observado um acréscimo do tamanho do cristalito durante o tratamento, proveniente à reatividade de grupos silanóis resultantes do tratamento mecanoquímico, com subsequente quebra do anel duplo de cinco membros, seguido de recristalização com CTMA, indicando que o tratamento foi eficiente para promover pequenas quebras de ligações Si-O-Si na superfície e nas ligações da ZSM-5 sem que haja perda na estrutura cristalina, favorecendo a reestruturação, recristalização e novas ligações químicas com co-templates TPA e CTMA, reestruturando os poros da ZSM-5 contendo microporos reestruturados e possivelmente modificados devido a recristalização pós-tratamento mecanoquímico.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares) pelas análises de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Textural. Ao Instituto de Química e ao Central Analítica da UFRN pelas análises de Infravermelho por Transformada de Fourier. Ao PRH/ANP 37.1 pelo financiamento da pesquisa. Ao CNPq (Processo 312461/2022-4).

Referências

1. M.H. Nada; E.G. Gillan, S.C. Larsen, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, *276*, 23-28.
2. S.T. Mardiana; N.J. Azhari; T. Ilmi; G.T.M. Kadja, *Fuel*, **2022**, *309*, 122119.
3. D.S. Oliveira; R.B. Lima; S.B.C. Pergher; V.P.S. Caldeira, *Catalysts,* **2023**, *13*, 316.
4. M.H. Nada; S.C. Larsen; E.G. Gillan, *Nanoscale Adv*., **2019**, 3918-3928.
5. D.N. Rainer; R.E. Morris, *Dalton Trans*., **2021**, *50*, 8995.
6. B. Szczęśniak; S. Borysiuk; J. Choma; M. Jaroniec, *Mater. Horiz****.***, **2020**, *7*, 1457-1473.
7. X. Zhang; D. Cheng; F. Chen; X. Zhan, *Chemical Engineering Science*, **2017**, *168*, 352-359.
8. D. Wang; Y. Zhu; J. Chen; W. Li; F. Luo; S. Li; W. Xie; J. Liu; H. Lan; Z. Zheng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021**, *156*, 105123.
9. M. Jabłońska; K. Góra-Marek; M. Grilc; P.C. Bruzzese; D. Poppitz; K. Pyra; M. Liebau; A. Pöppl; B. Likozar; R. Gläser, *Catalysts*, **2021**, *11*, 843.
10. W. Wan; T. Fu; R. Qi; J. Shao; Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res*. **2016**, *51*, 13040-13049
11. Z. Zhang; H. Cheng; H. Chen; K. Chen; X. Lu, *Bioresource Technology*, **2018**, 256, 2018.
12. J. Zhang; C. Li; H. Yuan; Y. Chen, *Renewable Energy*, **2022**, *184*, 280-290.
13. G.T.M. Kadja; T.R. Suprianti; M. Ilmi; R.R. Khalil, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, *308*, 110550.
14. A.M.M. Araújo; G.S.M. Queiroz; D.O. Maia; A.D. Gondim; L.D. Souza; V.J. Fernandes Jr; A.S. Araujo, *Catalysts,* **2018**, 8, 261.
15. W. Hartati; R. Trisunaryanti; M. Rakhmata; A.K. Ika; B.D.F. Putri; D.S. Satriyo; P. Didik; B. Hasliza, *Journal of the Energy Institute*, **2020**, *93*, 2238-2246.
16. A. Zecchina; S. Bordiga; G. Spoto; L. Marchese; G. Petrini; G. Leofanti; M. Padovan, *The Journal of Physical Chemistry*, **1992**, *96*, 12.
17. T. Karbowiak; M.A. Saada; S. Rigolet; A. Ballandras; G. Weber; I. Bezverkhyy; M. Soulard; J. Patarin; J.P. Bellat, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2010**, 12, 11454- 11466.
18. R. Ravishankar; C. Kirschhock; B.J. Schoeman; P. Vanoppen; P.J. Grobet; S. Storck, W.F. Maier; J.A. Martens; F.C. De Schryver; P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2633-2639.
19. W. Han; Y. Jia; G. Xiong;W. Yang, *Advanced Materials*, **2007**, *8*, 101-105.
20. E.H. Flanigen; H. Khatami; H.A. Szymanski, *Advances in Chemistry*, **1971**, *101*, 201-229.
21. A. Talebian-Kiakalaieh, S. Tarighi / Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 88, **2020**, 167–177.
22. D. Duan, Y. Zhang, J. Li, L. Huang, Z. Xu, Y. Zhang, W. Sun, Q. Wang, R. Ruan, **Fuel,** 331, **2023**, 125757.
23. C. S. V. Caldeira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
24. G. Yang, L. Wang, H. Jiang, Microporous and Mesoporous Materials 316, **2021,** 110949.
25. G. Yang et al, Microporous and Mesoporous Materials 316, **2021**, 110949
26. S. Tang, C. Zhang, X. Xue, Z. Pan, D. Wang, R. Zhang J. Anal. Appl. Pyrolysis **2019**, 137, 86–95.
27. K. Qiao, X. Shib, F. Zhoua, H. Chenc, J. Fuc, H. Maa, H. Huangb, Applied Catalysis A, General 547, **2017**, 274–282.
28. W. Wan, T. F., Ruiyue Q., J. Shao, and Z. LiInd. Eng. Chem. Res. **2016**, 55, 13040−13049.
29. M.K. Wardani, G.T.M. Kadja, A.T.N. Fajar, I.G. Subagjo, B.N. Makertihartha, M.L. Gunawan, V. Suendo, R.R. Mukti, **RSC Adv**. 9 (2019) 77–86.
30. J. Huang, Y. Fan, G. Zhang, Y. Ma, RSC Adv., **2020**, 10, 13583–13590.