

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Rômulo Vieira dos Santos
Grazielle Azevedo Soares do Nascimento



DESILICAÇÃO DE ZEÓLITA BETA COMO ESTRATÉGIA DE
FORMAÇÃO DE MESOPOROS

RIO DE JANEIRO

2025

Rômulo Vieira dos Santos
Grazielle Azevedo Soares do Nascimento

DESILICAÇÃO DE ZEÓLITA BETA COMO ESTRATÉGIA DE FORMAÇÃO DE
MESOPOROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Orientador(es): Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro
2025

CIP - Catalogação na Publicação

S237o Santos, Rômulo Vieira dos

Desilicação de zeólita beta como
estratégia de formação de mesoporos/ Rômulo Vieira
dos Santos, Grazielle Azevedo Soares do Nascimento -
- Rio de Janeiro, 2025.
71 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Desilicação. 2. Zeólita *BEA. 3.
Mesoporosidade. 4. Agentes Direcionadores de Poros.
5. Combustível Sustentável para Aviação.. I.
Alexandre Gomes Aranda, Donato, orient. II. Título.

Rômulo Vieira dos Santos
Grazielle Azevedo Soares do Nascimento

DESILICAÇÃO DE ZEÓLITA BETA COMO ESTRATÉGIA DE FORMAÇÃO DE
MESOPOROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 27 de Janeiro de 2025.

Donato Alexandre Gomes Aranda, DSc, (DEQ/EQ/UFRJ)

Yordanka Reyes Cruz Nome, D.Sc (DPO/EQ/UFRJ)

Ricardo Lopes de Souza Júnior, D.Sc (LIPCAT/UFRJ)

Rio de Janeiro
2025

Por Rômulo Vieira
Dedico este trabalho a minha avó Alice (in memoriam)

Por Grazielle Azevedo
Dedico este trabalho a minha mãe Márcia

AGRADECIMENTOS

Por Rômulo Vieira

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Maria e José, que sempre fizeram tudo por mim, sendo o alicerce de todas as minhas conquistas. Aos meus avós, Alice (in memoriam) e Célia, por serem pilares fundamentais na formação do homem que sou hoje. Vocês me ensinaram valores que levarei para toda a vida.

Agradeço também aos meus tios, tias e primos: Tháila, Lenilson, Flávio, Marcelo, Gilberto, Adelina, Michele, Filipe, João e Bernardo. Vocês sempre estiveram ao meu lado, me inspirando com amor e união. Amo vocês profundamente e sou grato por fazer parte dessa família tão especial. Tenho um pouco de cada um de vocês em mim, e não poderia desejar algo melhor.

Fui abençoado por amigos incríveis ao longo da minha vida. Muito obrigado por tudo! Sei que não consigo citar todos, mas quero fazer alguns agradecimentos especiais.

Aos amigos da infância, Gabriel L., Gabriel O., Maria, Ricardo, Sthefany e Thamires, obrigado por me ensinarem o valor de amizades que ultrapassam o tempo e se tornam âncoras em nossas vidas. Vocês me mostraram a força de laços criados na inocência da infância, que permanecem como uma base sólida, mesmo com o passar dos anos.

Aos amigos do IFRJ, Ana, Vanessa e Vitória, obrigado por estarem ao meu lado durante os desafios do ensino médio, uma fase de descobertas e primeiras batalhas da vida adulta. Nossa amizade foi um porto seguro e me ajudou a crescer.

Aos amigos que a vida adulta me presenteou ao longo da jornada acadêmica e profissional: Brayan, Daniel, Eduardo, Gilce, Grazielle, Lucas A., Lucas N., Luis, Mayara, Rodrigo, Tainacã, Thainá, Thayanna. Obrigado por fortalecerem ainda mais o homem que sou hoje. Vocês me mostraram que a amizade na vida adulta é sobre apoio mútuo, compreensão e crescimento compartilhado. Seja no trabalho ou na faculdade, vocês foram parte essencial dessa caminhada e deixaram uma marca em mim.

A todos os amigos mencionados aqui (sim, estão em ordem alfabética!) e tantos outros que fizeram parte da minha trajetória, meu muito obrigado! Sei que sempre pude contar com vocês, e espero retribuir essa confiança.

Sou imensamente grato pela minha jornada em Purdue University. Muito obrigado, Rhonda von Werder, Professor Rajamani Gounder, Professor Fábio Ribeiro, Sérgio Damasceno, Bonn Cao, Tamara Moraes e todo o Gounder Group, pela orientação, acolhimento

e aprendizado inestimável. Obrigado por tornarem os cinco meses em que saí completamente da minha zona de conforto uma das experiências mais incríveis da minha vida.

Agradeço também ao meu orientador, Donato, pelo apoio e compreensão durante a confecção deste trabalho. Conciliar todas as atividades não foi fácil, mas seu incentivo e ajuda foram fundamentais para que eu pudesse concluir esta etapa.

Por fim, agradeço à minha instituição, a UFRJ, e a todos os professores que tive ao longo desses seis anos e meio. Obrigado por me ensinarem tanto e por terem sido minha casa durante essa importante fase da minha vida.

Por Grazielle Azevedo

À minha mãe, Márcia, e à minha avó, Cileda, não existem palavras que possam expressar a profunda gratidão que sinto por ambas.

Mãe, você sempre foi minha guia, meu porto seguro, aquela que me ensinou os valores que carrego comigo todos os dias. Sua dedicação, coragem e paciência são exemplos que me inspiram a cada passo que dou. O seu amor incondicional e sua força silenciosa foram os pilares sobre os quais construí minha vida. Cada sacrifício que fez por mim, cada conselho, cada gesto de carinho, são tesouros que levarei comigo para sempre. Eu te amo profundamente, e sou eternamente grato por tudo o que você fez e continua fazendo por mim.

Vó Cileda, você é a raiz que me conecta ao passado, a fonte de sabedoria que me guia. Sua bondade, sua generosidade e seu amor me moldaram de uma maneira que eu jamais conseguiria explicar completamente. Você me ensinou que a vida é feita de pequenos gestos de carinho e que, no fim, são essas ações que realmente nos definem.

Ao meu pai, Celso, agradeço pelo que pude aprender com sua história e por me ajudar, de formas que talvez eu não compreenda totalmente, a ser quem sou hoje. Sua influência fez parte do meu caminho, e sou grata por isso.

Aos meus avós, Maria, Hugo e José (in memoriam) minha eterna gratidão, vocês me transmitiram ensinamentos fundamentais e influenciaram profundamente minha formação e me tornaram a mulher que sou hoje, transmitindo-me valores que levarei para a vida toda.

Aos meus padrinhos, Sérgio e Helena, não há palavras suficientes para expressar a gratidão que sinto por ambos. Vocês sempre estiveram presentes, oferecendo amor, apoio e orientação. A maneira como cuidam de mim, com tanto carinho e dedicação, faz toda a diferença na minha vida.

Aos meus tios, tias e primos, em especial Sergio, Helena, Aline, Yago, Vitor e Júnior sou imensamente grato. Vocês são uma parte essencial de quem eu sou. Cada um de vocês

sempre esteve presente na minha vida com carinho, apoio e orientação, tornando nossa família um lugar de fortalecimento e inspiração. Sinto-me abençoado por fazer parte deste círculo tão especial.

Agradeço também aos amigos que tive o privilégio de conquistar ao longo dos anos. Gostaria de deixar um agradecimento especial a Romulo, Juliana, Ana Beatriz, Thayná, Guilherme, Isaac e Gustavo - agradeço por me ensinarem o valor da amizade genuína, daquelas que atravessam o tempo e se tornam pilares sólidos em nossas vidas.

Gostaria também de dedicar um agradecimento especial ao meu querido afilhado. Desde o momento em que você entrou na minha vida, trouxe um brilho e uma alegria que me enchem de felicidade. Ser sua madrinha tem sido uma das maiores bênçãos que a vida me deu, e eu sou profundamente grata por poder acompanhar seu crescimento. Cada sorriso seu, cada momento compartilhado, reforça o quanto você é uma fonte de inspiração e amor.

Ao meu orientador, Donato, deixo minha profunda gratidão por todo o apoio, paciência e dedicação ao longo deste processo. Sua orientação foi fundamental para que eu pudesse superar os desafios dessa jornada acadêmica e alcançar esta etapa com êxito.

Por fim, gostaria de expressar minha sincera gratidão à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), por ter sido o cenário de minha formação acadêmica e pessoal. A UFRJ não foi apenas um espaço de aprendizado, mas também um lugar de crescimento, onde tive a oportunidade de desenvolver meu pensamento crítico, aprender com professores incríveis e compartilhar experiências valiosas com meus colegas.

“Quando você quer alguma coisa, todo o universo conspira para que você realize o seu desejo.” – Paulo Coelho

RESUMO

SANTOS, Rômulo Vieira dos; NASCIMENTO, Grazielle Azevedo Soares do. **Desilicação de zeólita beta como estratégia de formação de mesoporos**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A zeólita *BEA apresenta limitações de difusão em reações químicas envolvendo moléculas maiores, o que reduz sua eficiência catalítica. Este estudo aborda a desilicação como estratégia para melhorar o desempenho da zeólita *BEA em processos com desafios de difusão, incluindo a produção de combustíveis sustentáveis para aviação (SAFs, do inglês *sustainable aviation fuels*). O SAF representa uma alternativa para reduzir emissões de carbono no setor aéreo, alinhada às metas da indústria aeronáutica. A desilicação foi realizada com soluções de NaOH e agentes direcionadores de poros (PDAs, do inglês *pore-directing agents*), introduzindo mesoporosidade sem comprometer a estabilidade estrutural da zeólita. Diferentes concentrações de NaOH e condições experimentais foram analisadas para determinar os parâmetros ideais de modificação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD, do inglês *x-ray diffraction*), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) e análise de porosidade através de experimentos de fisssorção de N₂, permitindo avaliar a criação de mesoporos e a manutenção das propriedades catalíticas. Os resultados confirmam que concentrações otimizadas de NaOH, em conjunto com PDAs, aprimoram o acesso aos sítios catalíticos e a eficiência do catalisador. Este trabalho demonstra a eficácia da desilicação na otimização de zeólitas, contribuindo para o avanço de catalisadores em aplicações sustentáveis.

Palavras-chave: Desilicação. Zeólita *BEA. Limitação de difusão. Mesoporosidade. Combustível Sustentável para Aviação. Agentes Direcionadores de Poros.

ABSTRACT

SANTOS, Rômulo Vieira dos; NASCIMENTO, Grazielle Azevedo Soares do. **Desilicação de zeólita beta como estratégia de formação de mesoporos**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The *BEA zeolite faces diffusion limitations in chemical reactions involving larger molecules, which reduces its catalytic efficiency. This study investigates desilication as a strategy to enhance the performance of *BEA zeolite in processes with diffusion challenges, including the production of sustainable aviation fuels (SAFs). SAF represents an alternative to reduce carbon emissions in the aviation sector, aligned with the industry's global targets. Desilication was conducted using NaOH solutions and pore-directing agents (PDAs), introducing mesoporosity without compromising the structural stability of the zeolite. Various NaOH concentrations and experimental conditions were analyzed to determine the optimal modification parameters. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), and porosity analysis to assess mesopore formation and the preservation of catalytic properties. The results confirm that optimized NaOH concentrations, combined with PDAs, enhance access to catalytic sites and improve catalyst efficiency. This study demonstrates the effectiveness of desilication in zeolite optimization, contributing to the development of more efficient catalysts for sustainable applications.

Keywords: Desilication. *BEA Zeolite. Diffusion Limitation. Mesoporosity. Sustainable Aviation Fuel. Pore-Directing Agents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Caminhos energéticos de reações catalisadas e não catalisada.....	21
Figura 2 - Esquema da Substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} resultando na estrutura tetraédrica das zeólitas.....	25
Figura 3 - Representações dos SBUs.....	26
Figura 4 - Exemplos de cage-building conhecidos em zeólitas.....	26
Figura 5 - Representação da estrutura da zeólita beta (*BEA), mostrando a camada básica de construção e os padrões de empilhamento dos polimorfos A, B e C	31
Figura 6 - Representação esquemática da transformação de uma zeólita convencional em uma zeólita hierárquica.....	34
Figura 7 - Processo de formação de zeólitas hierárquicas com tamanhos de poros controlados por agentes direcionadores de poros (PDAs) de diferentes tamanhos	36
Figura 8 - Gráfico de um padrão de XRD para amostra *BEA.	40
Figura 9 - Esquema dos Métodos de Análise de Sítios Ácidos de Brønsted em Zeólitas	42
Figura 10 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro por BJH para uma zeólita antes e após tratamento alcalino (anterior ao tratamento - $\square$; posterior ao tratamento - $\triangle$)	43
Figura 11 - Fluxograma da definição do procedimento experimental para desilicação da zeólita *BEA com base em revisão de literatura	44
Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental de desilicação.....	48
Figura 13 - Difrátogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de NaOH.....	51
Figura 14 - Difrátogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de NaOH.....	52
Figura 15 - Difrátogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de PDA	52
Figura 16 - Gráfico da Razão Si/Al em Função da Concentração de NaOH.....	54
Figura 17 - Gráfico da Razão Na/Al em Função da Concentração de NaOH	56
Figura 18 - Gráfico da Razão Si/Al em função da concentração de PDA.....	57
Figura 19 - Gráfico da Razão Na/Al em função da concentração de PDA	58
Figura 20 - Isotermas das amostras H-BEA(15) variando a concentração de NaOH ..	59
Figura 21 - Isotermas das amostras H-BEA(19) variando a concentração de NaOH ..	60

Figura 22 - Gráfico de Distribuição do tamanho dos poros das amostras H-BEA(15) variando a concentração de NaOH	61
Figura 23 - Gráfico de Distribuição do tamanho dos poros das amostras H-BEA(19) variando a concentração de NaOH	61
Figura 24 - Isotermas das amostras H-BEA(15) variando a concentração de PDA.....	65
Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros das amostras H-BEA(15) variando a concentração de PDA	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre alguns tipos de zeólitas naturais e sintéticas, com exemplos de aplicações para cada uma.....	28
Tabela 2 - Artigos revisados compilados.....	49
Tabela 3 - Razão Si/Al em Função da Concentração de NaOH para H-BEA(15) e H-BEA(19)	53
Tabela 4 - Razão Na/Al em Função da Concentração de NaOH para H-BEA(15) e H-BEA(19)	55
Tabela 5 - Razões Si/Al e Na/Al para H-BEA(15) com concentração de NaOH fixa em 0,15 M e Variação da concentração de PDA.....	57
Tabela 6 - Valores de área superficial e volume dos poros para as amostras de H-BEA(15)	62
Tabela 7 - Valores de área superficial e volume dos poros para as amostras de H-BEA(19)	63
Tabela 8 - Valores de área e volume dos poros para as amostras de H-BEA15 variando a concentração de PDA.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

*BEA	Zeólita Beta
ALPOs	Aluminofosfatos microporosos
ATJ	<i>Alcohol-to-Jet</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
BTX	Benzeno, Tolueno e Xilenos
CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i>
CORSIA	<i>Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation</i>
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTA ⁺	Cetiltrimetilamônio
Cu K α	Radiação característica de cobre
FAU	Código estrutural da zeólita Y
FCC	Fábrica Carioca de Catalisadores
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HEFA	<i>Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>
HBEA	Zeólita beta HBEA
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICAO	<i>International Civil Aviation Organization</i>
IATA	<i>International Air Transport Association</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MFI	Código estrutural da zeólita ZSM-5
MOFs	Estruturas híbridas metal-orgânicas
NaOH	Hidróxido de sódio

NH ₄ ⁺	Íon amônio
NH ₄ BEA	Zeólita beta NH ₄ BEA
PDA	<i>Pore Directing Agent</i>
SAF	<i>Sustainable Aviation Fuel</i>
SBU _s	<i>Secondary Building Units</i>
SDAs	<i>Structure-Directing Agents</i>
Si/Al	Razão Silício para Alumínio
SiO ₄	Tetraedro de sílica
syngas	Gás de síntese
TPA ⁺	Tetrapropilamônio
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio
TPD-NH ₃	<i>Temperature-Programmed Desorption of Ammonia</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
ZSM-5	Zeólita com estrutura tipo MFI

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Ångström (unidade de comprimento)
nm	Nanômetro
SiO_4	Tetraedro de sílica
Al^{3+}	Íon alumínio
Na^+	Íon sódio
H^+	Próton/íon hidrogênio
K^+	Íon potássio
Ca^{2+}	Íon cálcio
NH_4^+	Íon amônio
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência
d	Espaçamento entre planos cristalinos
V_{ads}	Volume adsorvido de nitrogênio
P/P_0	Pressão relativa
OH^-	Íon hidróxido
C_4-C_8	Hidrocarbonetos com cadeias de 4 a 8 átomos de carbono
m^2/g	Metros quadrados por grama (área superficial específica)
cm^3/g	Centímetros cúbicos por grama (volume específico de poros)
$\frac{\partial V_{ads}}{\partial (\ln(\frac{P}{P_0}))}$	Derivada do volume adsorvido em função da pressão relativa
2θ	Ângulo de difração em XRD

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
1.1 INTRODUÇÃO	19
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivos Gerais	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 CATÁLISE E CATALISADORES	21
2.2 MERCADO GLOBAL DE CATALISADORES E ZEÓLITAS	22
2.2.1 Mercado Global de Catalisadores	22
2.2.2 Mercado Global de Zeólitas	23
2.3 ZEÓLITAS: ESTRUTURA, TIPOS E SÍNTESE	23
2.3.1 Estrutura	24
2.3.2 Tipos	27
2.3.3 Síntese	29
2.4 ZEÓLITA *BEA	30
2.5 LIMITAÇÕES ESTRUTURAIS DAS ZEÓLITAS	32
2.6 DESILICAÇÃO E A CRIAÇÃO DE MESOPOROS	34
2.7 APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS	36
2.8 USO DAS ZEÓLITAS PARA PRODUÇÃO DE SAFs E SEU CONTEXTO	38
2.9 CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS	39
2.9.1 Difração de Raios-X (XRD)	39
2.9.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	40
2.9.3 Estimativa e Quantificação de Sítios Ácidos de Brønsted	41
2.9.4 Caracterização Textural por Adsorção de Nitrogênio (Análise BET e Distribuição de Poros)	42
3 METODOLOGIA	44
3.1 DEFINIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DESILICAÇÃO DA ZEÓLITA *BEA COM BASE EM REVISÃO DE LITERATURA	44
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS	44
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IDEAL DA BASE	45

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IDEAL DO PDA.....	46
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PADRÕES E DESILICADAS	46
4 RESULTADOS	49
4.1 RESULTADO DA REVISÃO DE LITERATURA PARA DEFINIÇÃO DE PROCESSO EXPERIMENTAL	49
4.2 RESULTADO DO PROCESSO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO.....	50
4.2.1 Condições experimentais.....	50
4.2.2 XRD	51
4.2.3 ICP e sítios ativos.....	53
4.2.3.1 Variação na Razão Si/Al Durante a Desilicação variando a concentração da base	53
4.2.3.2 Variação na Razão Na/Al e Impacto nos Sítios Ácidos	54
4.2.3.3 Efeito da Variação da concentração de PDA com NaOH a uma concentração fixa de 0,15 M.....	56
4.2.4 Adsorção e dessorção de N₂	58
4.2.4.1 Resultado da Condição da Variação da concentração de NaOH com concentração de PDA fixa em 0,10 M	58
4.2.4.2 Resultado da Condição de Variação da concentração de PDA com concentração de NaOH fixa em 0,15 M	63
5 CONCLUSÕES.....	67
6 REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Catalisadores são ferramentas indispensáveis para otimizar processos químicos industriais. Sua principal função é reduzir a energia de ativação das reações, aumentando a taxa de conversão e direcionando seletivamente os produtos desejados. Esses atributos são cruciais em setores como refino de petróleo, produção de químicos finos e conversão de biomassa em combustíveis renováveis (CARVALHO, J. et al., 2019; BEKKUM, H. et al., 2001).

Nesse contexto, as zeólitas destacam-se como materiais catalíticos altamente eficazes devido às suas propriedades, como microporosidade uniforme, estabilidade térmica elevada e acidez controlada. Essas características tornam-nas ideais para aplicações industriais, incluindo craqueamento catalítico, alquilação e síntese de biocombustíveis, além de processos emergentes, como captura de carbono (BEKKUM, H. et al., 2001).

Entre os tipos de zeólitas, a zeólita beta (*BEA, ou H-BEA em sua forma ácida) é notável por sua rede tridimensional de poros interconectados e alta razão sílica-alumina, que conferem maior resistência térmica e química. Contudo, sua estrutura microporosa, assim como a de outros tipos de zeólitas, pode limitar o acesso de moléculas maiores aos sítios catalíticos, reduzindo sua eficiência em reações com compostos volumosos. A desilicação é amplamente estudada como solução para essa limitação, introduzindo mesoporosidade sem comprometer a estabilidade estrutural do material (GROEN, J. et al., 2004; CARVALHO, J. et al., 2019).

Esse processo, realizado em meio alcalino com soluções de NaOH, remove seletivamente o silício da estrutura da zeólita, criando mesoporos que aumentam a acessibilidade aos sítios catalíticos. Para obter resultados otimizados, é essencial controlar rigorosamente as condições da desilicação e equilibrar a criação de mesoporosidade com a preservação da cristalinidade e acidez. A inclusão de agentes direcionadores de poros (do inglês, *Pore Directing Agents* - PDAs), como o tetrapropilamônio (TPA⁺) e o cetiltrimetilamônio (CTA⁺), auxilia na estabilização estrutural e na preservação das propriedades catalíticas durante o processo (VERBOEKEND, D. et al., 2012; CARVALHO, J. et al., 2019).

Assim, a otimização das condições de desilicação da zeólita *BEA é essencial para ampliar sua aplicação como catalisador avançado. A criação de mesoporos pode ampliar significativamente suas aplicações, especialmente na produção de combustíveis sustentáveis e em processos industriais mais eficientes. Essas melhorias atendem às demandas globais por

sustentabilidade e inovação tecnológica. Por exemplo, estudos recentes mostram que as zeólitas desempenham um papel crucial na produção de combustíveis sustentáveis para aviação (SAFs, do inglês, *Sustainable Aviation Fuels*), reduzindo as emissões de carbono no setor aéreo. Combustíveis sustentáveis têm o potencial de diminuir até 61% das emissões projetadas para o setor até 2050 (BERGERO, C. et al., 2023; CARVALHO, J. et al., 2019).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo determinar as condições de concentração de base, temperatura e tempo para o processo de desilicação da zeólita *BEA, bem como avaliar o efeito do PDA na formação de mesoporosidade. Essas condições visam maximizar o desempenho catalítico da zeólita *BEA na produção de SAF, aumentando a eficiência e a acessibilidade aos sítios ativos através da criação de mesoporos.

1.2.2 Objetivos Específicos

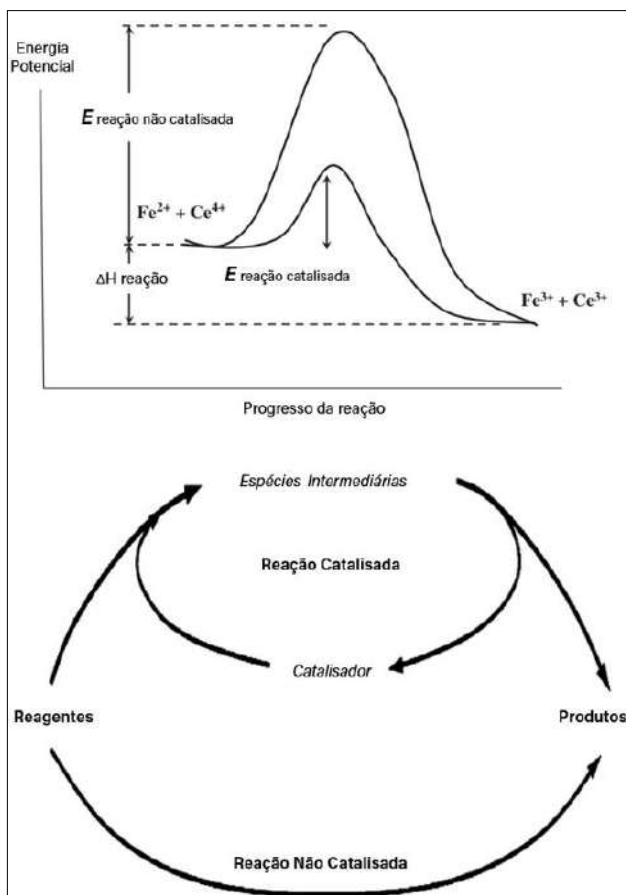
- **Desenvolver um protocolo robusto de desilicação:**
 - Basear-se em uma análise abrangente da literatura científica e testes experimentais para criar um protocolo que maximize a mesoporosidade da zeólita beta.
- **Determinar as condições experimentais ideais para desilicação:**
 - Investigar a influência de diferentes concentrações de NaOH.
 - Analisar o impacto da temperatura e do tempo de reação na preservação da cristalinidade e na formação de mesoporos.
- **Avaliar o impacto de PDAs na criação de mesoporosidade:**
 - Testar diferentes concentrações de PDAs e verificar a influência dos PDAs na estabilidade estrutural da zeólita ao longo do processo de desilicação.
- **Caracterizar as propriedades estruturais e catalíticas das zeólitas tratadas:**
 - Realizar análises de difração de raios-X (XRD), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e adsorção de N₂ para determinar: Cristalinidade residual, Razão Si/Al, tamanho e volume de mesoporos criados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CATÁLISE E CATALISADORES

A catálise é uma área central da química e da engenharia química, responsável por investigar o uso de catalisadores para aumentar a eficiência e a seletividade de reações químicas. Catalisadores são substâncias que fornecem uma rota alternativa para reações químicas, reduzindo a energia de ativação necessária para o processo sem serem consumidos ao final da reação. Durante o processo catalítico, a sequência de eventos ocorre por meio de etapas elementares, nas quais o catalisador interage com os reagentes para formar espécies intermediárias que se transformam nos produtos, regenerando o catalisador ao final do ciclo. Esse comportamento é fundamental para distinguir os catalisadores dos reagentes tradicionais. A diferença entre uma reação catalisada e não catalisada pode ser visualizada na Figura 1, que ilustra a redução da barreira energética e o papel do catalisador na formação de intermediários (FARRAUTO, R. et al., 2016).

Figura 1 - Caminhos energéticos de reações catalisadas e não catalisada



Fonte: Adaptado de (FARRAUTO, R.,2016)

Os catalisadores podem ser classificados em duas categorias principais: homogêneos, que estão na mesma fase dos reagentes, e heterogêneos, que se encontram em uma fase distinta. Catalisadores homogêneos, como complexos metálicos dissolvidos, proporcionam alta seletividade devido a uma maior interação com os reagentes, embora sua separação dos produtos seja mais desafiadora. Por outro lado, catalisadores heterogêneos, como zeólitas e metais suportados em óxidos, são amplamente utilizados em processos industriais devido à sua durabilidade, facilidade de separação dos produtos e capacidade de operar sob condições severas (ATKINS, P.; DE PAULA, J., 2017).

A termodinâmica e a cinética envolvidas nos processos catalíticos, especialmente no caso de catálise heterogênea, mostram que a redução da energia de ativação está associada a uma melhor interação entre o catalisador e os reagentes, promovendo reações mais rápidas e seletivas (ATKINS, P.; DE PAULA, J., 2017).

Catalisadores desempenham papéis fundamentais em aplicações industriais, como a produção de amônia, o hidrotratamento de petróleo e o controle de emissões de gases tóxicos na atmosfera. Sua eficácia depende de fatores como a dispersão do componente ativo, o tipo de suporte utilizado e a presença de promotores que ajustam propriedades como seletividade e durabilidade. Assim, o estudo de catalisadores, incluindo sua síntese, caracterização e desativação, é fundamental para avanços em áreas como química verde e tecnologias sustentáveis (ATKINS, P.; DE PAULA, J., 2017; FARRAUTO, R. et al., 2016).

2.2 MERCADO GLOBAL DE CATALISADORES E ZEÓLITAS

2.2.1 Mercado Global de Catalisadores

O mercado global de catalisadores tem apresentado crescimento constante devido à sua relevância em setores como petroquímica, refino de petróleo, química fina e controle ambiental. Em 2021, o mercado foi avaliado em aproximadamente 37,30 bilhões de dólares, com projeção de atingir 54,69 bilhões de dólares até 2029, a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR, do inglês *Compound Annual Growth Rate*) de 4,90% no período de 2022 a 2029 (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2021).

Catalisadores heterogêneos dominam o mercado pela eficiência em processos como craqueamento catalítico e produção de polímeros. Regulamentações ambientais mais rígidas e a busca por combustíveis limpos impulsionam a adoção desses materiais, especialmente na Ásia-Pacífico, onde o crescimento industrial é significativo (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2021).

Grandes multinacionais lideram o setor. Entre elas, destacam-se BASF, especializada em catalisadores automotivos e petroquímicos; Albemarle Corporation, focada em catalisadores para refino; e Haldor Topsoe A/S, conhecida por tecnologias avançadas de hidrotratamento. Outras empresas, como Sinopec e W. R. Grace & Co.-Conn., desempenham papéis importantes no segmento de refino de petróleo (MORDOR INTELLIGENCE, 2025).

O comércio global é liderado por Alemanha, Estados Unidos e China. A Alemanha, com sua robusta indústria química, é uma das principais exportadoras. A China equilibra exportações e importações, destacando-se no comércio de tecnologias avançadas. Já os Estados Unidos são importantes tanto como exportadores quanto como consumidores de catalisadores especializados (ARGOS JR., 2025).

No Brasil, o mercado de catalisadores se consolidou nas décadas de 1960 e 1970, com a criação de empresas como a Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) e a OXITENO. Esta última especializou-se em catalisadores para hidrogênio e óxido de etileno, tendo vendido esse segmento à Clariant em 2012. Além disso, o Programa Nacional de Catálise, criado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) em 1983, foi crucial para o avanço da pesquisa e formação de profissionais na área, fortalecendo o setor no país (GUSMÃO, K. et al., 2017).

2.2.2 Mercado Global de Zeólitas

Em 2021, o mercado global de zeólitas foi avaliado em 12,10 bilhões de dólares, com projeção de alcançar 16,06 bilhões de dólares até 2029, registrando um CAGR de 3,60% no período de 2022 a 2029. A demanda crescente por soluções sustentáveis posiciona as zeólitas como alternativas aos fosfatos em detergentes e como agentes purificadores de água. A Ásia-Pacífico, com destaque para China e Índia, lidera o consumo global devido ao rápido crescimento industrial (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2021).

Empresas como Honeywell International Inc., Clariant e Tosoh Corporation dominam o mercado. A Honeywell foca em aplicações petroquímicas, enquanto a Clariant se destaca por sua versatilidade. A Tosoh, no Japão, é especializada em separação molecular e catálise. No comércio global, a China lidera as exportações, seguida pela Turquia e Eslováquia. Países como Japão, Estados Unidos e Alemanha são grandes importadores, com demandas específicas em indústrias químicas e ambientais (ARGOS JR., 2025; MORDOR INTELLIGENCE, 2025).

2.3 ZEÓLITAS: ESTRUTURA, TIPOS E SÍNTESE

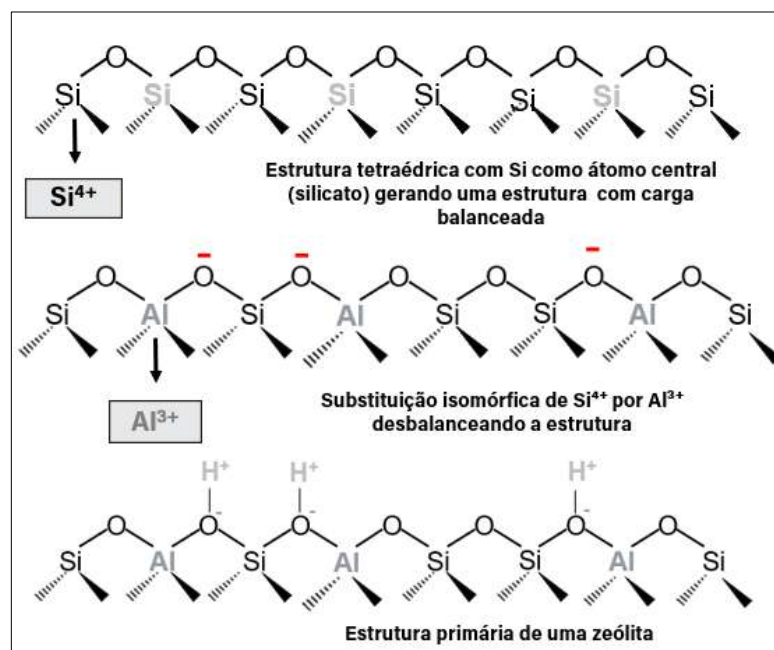
As zeólitas, descobertas em 1756, são minerais que podem ser encontrados naturalmente como aluminosilicatos e, atualmente, também são sintetizadas para aplicações específicas. Desde o século XIX, suas propriedades de adsorção e troca iônica já eram exploradas para determinados fins, especialmente em processos relacionados à purificação e separação de substâncias. Na década de 1940, a síntese hidrotermal permitiu o controle de suas características estruturais, como tamanhos e formas de poros. Este avanço abriu caminho para o desenvolvimento de materiais mesoporosos e macroporosos, ampliando ainda mais seu potencial de aplicação. Zeólitas naturais, como a chabazita, e variantes sintéticas, como a ZSM-5, desempenham papéis cruciais em processos como separação de gases e catálise química (XU, R. et al., 2007).

2.3.1 Estrutura

A estrutura das zeólitas é composta por redes tridimensionais de poros e cavidades que possuem sítios ativos e funcionam como direcionadores de crescimento de moléculas. A unidade primária de construção das zeólitas é configurada por um tetraedro, onde um átomo central, geralmente de silício (Si) ou alumínio (Al), está ligado a quatro átomos de oxigênio. Essas unidades primárias se organizam para formar redes cristalinas porosas que resultam em cavidades e canais de dimensões moleculares, conferindo às zeólitas propriedades únicas, como acidez ajustável, alta estabilidade térmica e seletividade molecular, características amplamente aplicáveis em processos industriais e ambientais (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

Durante a síntese das zeólitas, a rede cristalina inicialmente consiste em tetraedros de sílica (SiO_4), que formam uma estrutura eletricamente neutra. A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , que ocorre nesse silicato, introduz um desbalanceamento de carga, gerando uma carga negativa na rede cristalina. Essa carga negativa é então compensada por cátions, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou H^+ , que se localizam nos poros e na superfície da estrutura, conforme ilustrado na Figura 2. Durante o processo de ativação térmica, as moléculas de água presentes nos poros são removidas, expondo os sítios catalíticos e aumentando sua interação com moléculas reagentes, o que eleva significativamente a eficiência catalítica (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

Figura 2 - Esquema da Substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} resultando na estrutura tetraédrica das zeólitas



Fonte: Elaboração própria.

A proporção entre silício e alumínio (razão Si/Al) desempenha um papel crucial na definição das propriedades das zeólitas. Estruturas com maior teor de alumínio possuem elevada acidez e capacidade de troca iônica, enquanto aquelas mais ricas em silício são mais hidrofóbicas e apresentam maior estabilidade térmica, tornando-se ideais para condições operacionais rigorosas (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

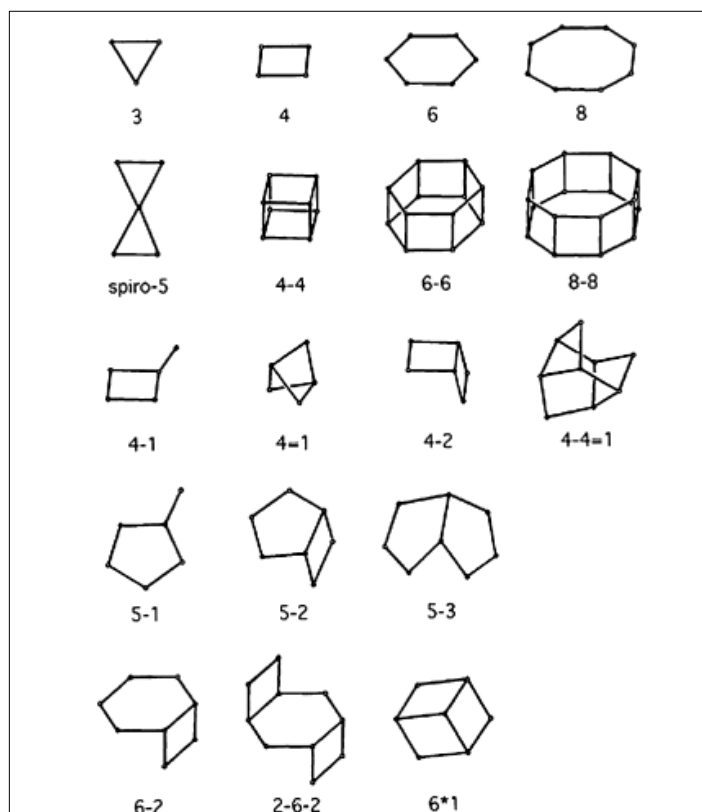
As unidades secundárias de construção (SBUs, do inglês *Secondary Building Units*) consistem em arranjos regulares das unidades primárias, os tetraedros. As SBUs formam anéis de diferentes tamanhos, como os de 4, 6, 8 ou mais membros, que moldam as redes tridimensionais e determinam as propriedades únicas de cada zeólita. Por exemplo, anéis de 4 membros são compactos e presentes em estruturas densas, enquanto anéis maiores, como os de 12 membros na zeólita *BEA, oferecem canais amplos que facilitam a difusão de moléculas volumosas (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

As SBUs são apenas elementos teóricos utilizados para descrever a organização estrutural das zeólitas, mas não devem ser confundidos com as substâncias químicas presentes durante o processo de cristalização dessas estruturas. Até o momento, foram identificados 18 tipos distintos de SBUs, compostos por até 16 átomos tetraédricos conectados de forma específica. Algumas zeólitas são formadas por apenas um tipo de SBU, enquanto outras, integram diversas SBUs diferentes. A Figura 3 representa ilustrações das SBUs, onde os

números abaixo de cada SBUs representam seus tipos (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

A formação das zeólitas a partir de SBUs é influenciada por condições como temperatura, pH e o uso de agentes direcionadores de estrutura (SDAs - do inglês, *Structure-Directing Agents*). Esses fatores determinam a conectividade dos SBUs e a composição final da rede cristalina, impactando diretamente a estabilidade térmica, acidez e outras propriedades (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

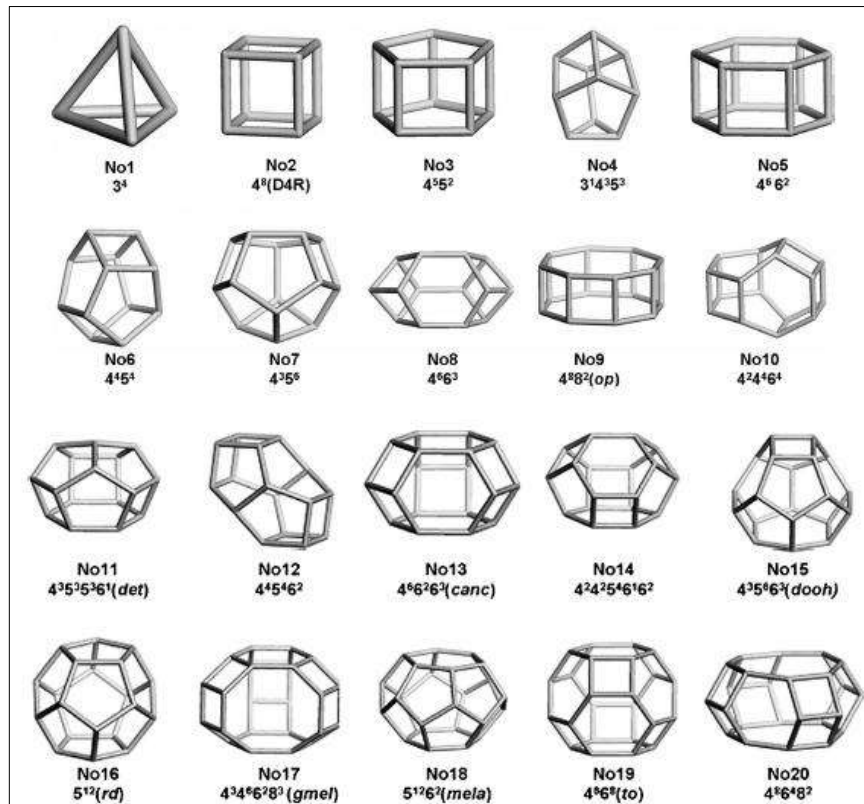
Figura 3 - Representações dos SBUs



Fonte: XU, R. et al., 2007.

Além das SBUs, a estrutura das zeólitas também inclui unidades formadoras de cavidades, conhecidas como *cage-building units*, como pode ser observado na Figura 4. Essas unidades são descritas com base nos anéis (*n-rings*) que compõem suas faces. Dependendo da forma como essas cavidades são interligadas, é possível obter redes cristalinas variadas e interconectadas, que influenciam diretamente a seletividade molecular dessas estruturas (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

Figura 4 - Exemplos de *cage-building* conhecidos em zeólitas.



Fonte: XU, R. et al., 2007.

2.3.2 Tipos

Existem diversos tipos de zeólitas, classificadas com base em suas estruturas cristalinas e propriedades catalíticas, cada uma adequada para aplicações específicas. Zeólitas como ZSM-5 (MFI), beta (*BEA) e mordenita (MOR) possuem canais e anéis estruturais que influenciam diretamente sua funcionalidade. Por exemplo, a ZSM-5, com seus canais retos e sinuosos, é amplamente utilizada na reforma de hidrocarbonetos devido à sua alta seletividade de forma. A zeólita *BEA, com canais tridimensionais amplos (6,6 Å x 6,7 Å), é ideal para processos que envolvem moléculas volumosas, como a produção de combustíveis renováveis e a conversão de biomassa. Em contraste, a mordenita, com seus anéis menores de 6 membros, é mais adequada para reações envolvendo moléculas pequenas e medianas, sendo preferida em processos como isomerização e hidrocrackeamento (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001; VERBOEKEND, D & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011).

Além disso, as zeólitas são divididas em naturais e sintéticas. As naturais, como clinoptilolita e mordenita, têm alta capacidade de troca iônica e são usadas na purificação de água e remoção de metais pesados. Já as sintéticas, como ZSM-5 e zeólita Y, oferecem maior controle estrutural, permitindo sua aplicação em processos petroquímicos e separação de gases (FLANIGEN, 2001). Avanços recentes incluem materiais como aluminofosfatos microporosos

(AlPOs) e estruturas híbridas metal-orgânicas (MOFs, do inglês *metal organic frameworks*), que ampliam as possibilidades em áreas como armazenamento de hidrogênio. A Tabela 1 apresenta algumas comparações entre alguns tipos de zeólitas naturais e sintéticas (XU, R. et al., 2007).

Tabela 1 - Comparação entre alguns tipos de zeólitas naturais e sintéticas, com exemplos de aplicações para cada uma

Tipo de Zeólita	Origem	Características	Aplicações	Referência
Clinoptilolita	Natural	Alta capacidade de troca iônica, seletividade para moléculas pequenas	Purificação de água, remoção de metais pesados	XU, R. et al., 2007
Mordenita	Natural	Alta acidez, canais bidimensionais com acessibilidade restrita	Isomerização, adsorção de moléculas pequenas	McCUSKER, L.; BAERLOCHE R, C., 2001
Zeólita Y	Sintética	Elevada acidez e alta área superficial	Craqueamento catalítico, adsorção de gases	VAN KONINGSVELD, H, 2001
ZSM-5	Sintética	Seletividade de forma, canais retos e sinuosos	Reforma de hidrocarbonetos, produção de BTX	VERBOEKEN, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011
*BEA (Beta)	Sintética	Canais tridimensionais amplos e alta estabilidade térmica	Produção de combustíveis renováveis, conversão de biomassa	XU, R. et al., 2007
AlPOs	Sintética	Flexibilidade química, microporosidade	Armazenamento de hidrogênio, catálise redox	MAESEN, T; MARCUS, B, 2001

MOFs	Sintética	Estruturas híbridas, alta versatilidade estrutural	Separação seletiva de gases, adsorção de CO ₂	MAESEN, T; MARCUS, B, 2001
-------------	-----------	--	--	----------------------------

2.3.3 Síntese

A síntese de zeólitas é um processo que ocorre por cristalização hidrotermal, no qual precursores de sílica e alumina são combinados em uma solução alcalina sob condições controladas de temperatura, pressão e tempo. Durante esse processo, SDAs desempenham um papel crucial ao moldar os canais e cavidades característicos das zeólitas. Após a cristalização, as etapas de lavagem, secagem e calcinação removem os SDAs, expondo os sítios catalíticos para uso (XU, R. et al., 2007; KONINGSVELD, 2001).

Na preparação da mistura precursora, fontes de sílica, como silicato de sódio, e alumina são dissolvidas em solução alcalina, permitindo o ajuste da razão Si/Al. Esse parâmetro é fundamental para controlar propriedades como acidez e estabilidade térmica das zeólitas formadas. Uma razão Si/Al alta, por exemplo, está associada a maior estabilidade térmica e menor densidade de sítios ácidos, enquanto uma razão baixa implica maior densidade de sítios ácidos e menor estabilidade térmica. É comum que a razão Si/Al seja especificada entre parênteses após o nome da zeólita, como em *BEA(20), que indica uma zeólita beta com razão Si/Al de 20. A solução resultante é submetida a condições hidrotermais, promovendo a nucleação e o crescimento dos cristais (XU, R. et al., 2007; KONINGSVELD, 2001).

Após a cristalização, além das etapas de lavagem e secagem, é realizada uma troca iônica para substituir os íons de sódio (Na⁺), provenientes dos precursores e da solução alcalina, por íons amônio (NH₄⁺). Essa etapa é essencial para ativar os sítios ácidos, uma vez que o sódio ocupa inicialmente os sítios catalíticos da matriz cristalina. Posteriormente, a calcinação é realizada para remover os íons amônio, convertendo-os em prótons (H⁺), o que gera os sítios ácidos ativos necessários para aplicações catalíticas (XU, R. et al., 2007; KONINGSVELD, 2001).

Métodos modernos, como a síntese assistida por micro-ondas, têm sido desenvolvidos para otimizar o processo, reduzindo o tempo de cristalização e melhorando a uniformidade dos cristais. Além disso, modificações pós-síntese, como a desilicação, são utilizadas para introduzir mesoporosidade, ampliando a acessibilidade molecular e expandindo o leque de aplicações catalíticas (XU, R. et al., 2007; VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011).

2.4 ZEÓLITA *BEA

A zeólita beta (*BEA) possui uma estrutura tridimensional composta por canais formados por anéis de 12 membros, permitindo a passagem de moléculas maiores, característica que a torna ideal para diversas aplicações catalíticas. Sua estrutura é composta por camadas idênticas, empilhadas de diferentes maneiras para formar três polimorfos: A, B e C. O polimorfo C, contudo, é tratado como teórico, baseado em modelagens estruturais, sem observações experimentais em amostras convencionais da *BEA (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001; WILLHAMMAR, T.; ZOU, X., 2012).

Uma característica distintiva da *BEA em relação a outras zeólitas é sua desordem estrutural, resultante do empilhamento desordenado das camadas estruturais. Essas camadas, idênticas em sua estrutura básica, podem sofrer rotações de 90° em relação umas às outras, tanto no sentido horário quanto no anti-horário, durante o empilhamento ao longo da direção cristalográfica "c" (eixo vertical). Esse esquema é apresentado na Figura 5. Essa desordem combina diferentes sequências de empilhamento, que geram falhas estruturais influenciando o transporte de moléculas nos canais. Ainda assim, essas falhas não comprometem a funcionalidade catalítica tridimensional do material, que permanece eficaz em aplicações industriais (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

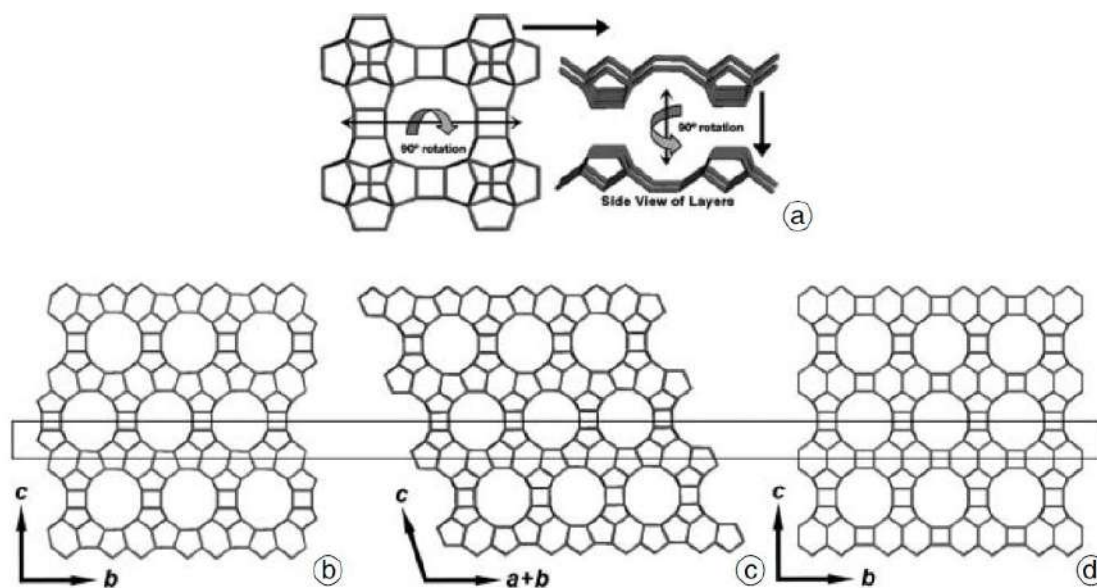
A Figura 5 ilustra como essas camadas de construção são organizadas para formar os polimorfos A, B e C. A parte (a) mostra a camada básica de construção da *BEA, que é idêntica para todos os polimorfos. Essa camada é rotacionada em 90° durante o empilhamento, como destacado na "Vista Lateral das Camadas" (*Side View of Layers*). As partes (b), (c) e (d) mostram os padrões de empilhamento que definem os polimorfos A, B e C, respectivamente (WILLHAMMAR, T.; ZOU, X., 2012).

As diferenças entre os polimorfos derivam apenas das posições relativas das camadas no empilhamento. No polimorfo A, mostrado na parte (b), as camadas seguem um padrão alternado entre as posições "A" e "B", formando a sequência ABAB.... É importante destacar que "A" e "B" não representam diferentes tipos de camadas, mas sim deslocamentos espaciais delas. No polimorfo B, ilustrado na parte (c), o empilhamento é mais complexo, envolvendo três posições distintas, em uma sequência ABCABC.... Por fim, no polimorfo C, representado na parte (d), as camadas são empilhadas diretamente umas sobre as outras, sem deslocamentos laterais, resultando na sequência AA..., caracterizada pela simplicidade estrutural e alinhamento direto (WILLHAMMAR, T.; ZOU, X., 2012).

Na Figura 5, as letras minúsculas a, b e c representam os eixos cristalográficos da célula unitária da zeólita beta (*BEA). Esses eixos definem as direções principais do sistema de coordenadas tridimensionais que descreve a estrutura do cristal. O eixo c corresponde à direção vertical, ao longo da qual as camadas estruturais são empilhadas, enquanto os eixos a e b indicam as direções horizontais, que delimitam os deslocamentos laterais entre as camadas. Esses deslocamentos, identificados como “a”, “b” ou combinações como “a+b”, são responsáveis por formar os diferentes padrões de empilhamento dos polimorfos A, B e C.

O retângulo presente na Figura 5 representa a célula unitária ou uma seção dela, que é a menor unidade repetitiva do cristal. Ele delimita a área que, quando repetida em todas as direções, recria toda a estrutura tridimensional da zeólita beta. O retângulo ajuda a identificar como as camadas básicas de construção estão organizadas e rotacionadas, destacando os padrões de empilhamento específicos de cada polimorfo. Assim, tanto os eixos quanto o retângulo são ferramentas visuais essenciais para interpretar a organização estrutural da zeólita beta e compreender as diferenças entre seus polimorfos.

Figura 5 - Representação da estrutura da zeólita beta (*BEA), mostrando a camada básica de construção e os padrões de empilhamento dos polimorfos A, B e C



Fonte: WILLHAMMAR, T.; ZOU, X., 2012.

O código estrutural *BEA, utilizado para designar a zeólita beta, faz parte do *Atlas of Zeolite Framework Types*, que agrupa materiais com base em suas estruturas cristalinas. O asterisco (*BEA) que precede o código indica que a estrutura descrita no Atlas representa uma forma idealizada, ou seja, uma versão com ordenamento completo, diferente das amostras reais, onde a desordem é uma característica intrínseca (McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

Embora a desordem não reduza o volume de poros disponíveis, ela pode influenciar o comportamento do material em algumas direções específicas. Por exemplo, ao longo da direção "c", os caminhos internos tornam-se mais tortuosos, dificultando o fluxo de moléculas maiores. Isso contrasta com zeólitas mais ordenadas, como a ZSM-5, que apresentam canais mais regulares e previsíveis para o transporte de reagentes ou produtos. Ainda assim, a *BEA mantém sua utilidade em muitas aplicações devido à configuração tridimensional de seus canais (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

As versões comerciais da zeólita beta, como H-BEA e NH₄BEA, referem-se às diferentes formas químicas em que ela está disponível. Na forma NH₄BEA, os sítios catalíticos são ocupados por íons amônio (NH₄⁺), que estabilizam a estrutura durante o armazenamento ou transporte. Após a calcinação, esses íons são convertidos em prótons (H⁺), resultando na forma H-BEA, que apresenta alta acidez devido aos seus sítios ácidos ativos. Essa transição entre as formas permite adaptar a zeólita a aplicações catalíticas específicas, onde a acidez é um fator essencial (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

A menor densidade estrutural da zeólita beta, em comparação com outras zeólitas como a mordenita, também a torna menos estável em condições extremas, como temperaturas elevadas ou exposição a substâncias químicas agressivas. No entanto, essa menor densidade estrutural traz uma vantagem significativa: a flexibilidade para modificações, mesmo que tais ajustes precisam de um controle operacional maior para não degradar a estrutura da zeólita (XU, R. et al., 2007).

Apesar das limitações relacionadas à estabilidade e organização estrutural, a zeólita beta se destaca pela versatilidade e capacidade de modificação, tornando-se uma escolha atraente para diversas aplicações industriais. Sua estrutura funcional, combinada com a possibilidade de ajustes pós-síntese, permite sua adaptação a processos que demandam alta acessibilidade molecular e seletividade, consolidando a *BEA como uma das zeólitas mais importantes em inovações catalíticas modernas (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

2.5 LIMITAÇÕES ESTRUTURAIS DAS ZEÓLITAS

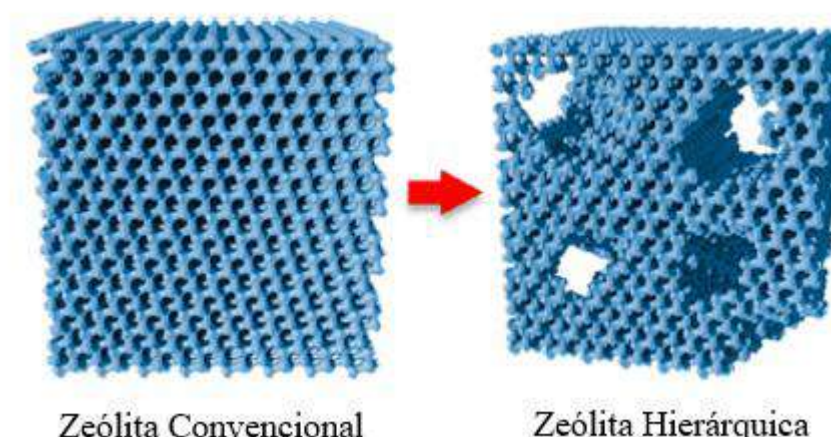
As zeólitas são materiais cristalinos naturalmente microporosos, caracterizados por poros de dimensões inferiores a 2 nanômetros (nm), de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*). Essa propriedade confere alta seletividade molecular, permitindo que apenas moléculas com tamanhos adequados acessem os sítios ativos localizados nos

microporos. Contudo, a predominância de microporos também impõe limitações importantes à difusão molecular, especialmente em reações envolvendo moléculas volumosas ou sistemas catalíticos com alta carga de reagentes. Em tais cenários, a movimentação de moléculas pelos poros restritos reduz significativamente a eficiência do processo, limitando sua aplicação em escalas industriais (XU, R. et al., 2007; VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011).

Nos catalisadores microporosos, como as zeólitas, as restrições de difusão representam um desafio significativo. Moléculas maiores podem ficar retidas nos microporos, impedindo o acesso de outras espécies aos sítios catalíticos e, conseqüentemente, reduzindo a atividade global do catalisador. Além disso, a difusão limitada pode resultar em reações incompletas, pois nem todas as moléculas reagentes conseguem alcançar os sítios ativos. Em casos extremos, a permanência prolongada de moléculas nos poros pode levar à formação de subprodutos indesejados, como depósitos carbonáceos (coque), que bloqueiam os poros e inativam os sítios catalíticos por envenenamento. Essas limitações tornam-se ainda mais críticas em processos industriais que envolvem moléculas de grande porte, como a conversão de biomassa e a produção de combustíveis renováveis (XU, R. et al., 2007; McCUSKER, L.; BAERLOCHER, C., 2001).

Para superar essas barreiras, foram desenvolvidas técnicas para introduzir poros de maior dimensão nas zeólitas, criando materiais hierárquicos que combinam microporosidade, mesoporosidade e, ocasionalmente, macroporosidade. Essa hierarquia de poros oferece benefícios significativos ao facilitar o transporte molecular e aumentar a acessibilidade aos sítios ativos. Os microporos (< 2 nm), que são naturais nas zeólitas, continuam essenciais para a seletividade molecular e alta área superficial. Os mesoporos (2–50 nm) melhoram a difusão e conectam os microporos às regiões externas. Já os macroporos (> 50 nm), embora menos comuns, são utilizados em aplicações específicas para facilitar o transporte rápido de reagentes e produtos em sistemas contínuos de fluxo. A Figura 6 ilustra essa criação de mesoporos e macroporos em uma zeólita convencional dando origem a uma zeólita hierárquica. (VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011; XU, R. et al., 2007).

Figura 6 - Representação esquemática da transformação de uma zeólita convencional em uma zeólita hierárquica.



Fonte: Adaptado de (KELLER, T. C., 2015).

As principais técnicas para introduzir mesoporos e macroporos em zeólitas incluem a desilicação, recristalização hierárquica e o método de *carbon templating*. Os dois primeiros se referem a métodos *top-down* que se beneficiam de processos de síntese de zeólitas bem estabelecidos, bem como zeólitas comerciais. O último se refere a modificações nos processos de síntese, método *bottom-up*, para obtenção de sistemas hierárquicos. A transformação de zeólitas em materiais hierárquicos oferece vantagens consideráveis em termos de desempenho catalítico. A introdução de poros maiores melhora a eficiência catalítica, refletida em taxas de conversão mais altas, maior seletividade para os produtos desejados e aumento da estabilidade do sistema reacional. Por facilitar a difusão de moléculas reagentes e produtos, esses materiais reduzem o acúmulo de depósitos de coque e o bloqueio dos sítios ativos, permitindo operações catalíticas mais longas. Além disso, essas propriedades tornam as zeólitas hierárquicas altamente versáteis, adequadas para aplicações complexas, como conversão de biomassa, produção de combustíveis sustentáveis e purificação de gases (VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011; XU, R. et al., 2007).

2.6 DESILICAÇÃO E A CRIAÇÃO DE MESOPOROS

A desilicação é uma metodologia *top-down* amplamente utilizada para criar estruturas hierárquicas em zeólitas já sintetizadas. O processo ocorre pela remoção seletiva de átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita em soluções alcalinas, como NaOH. Durante o tratamento alcalino, as condições, como concentração da solução, temperatura e tempo de reação, são críticas para evitar a amorfização do material e preservar propriedades

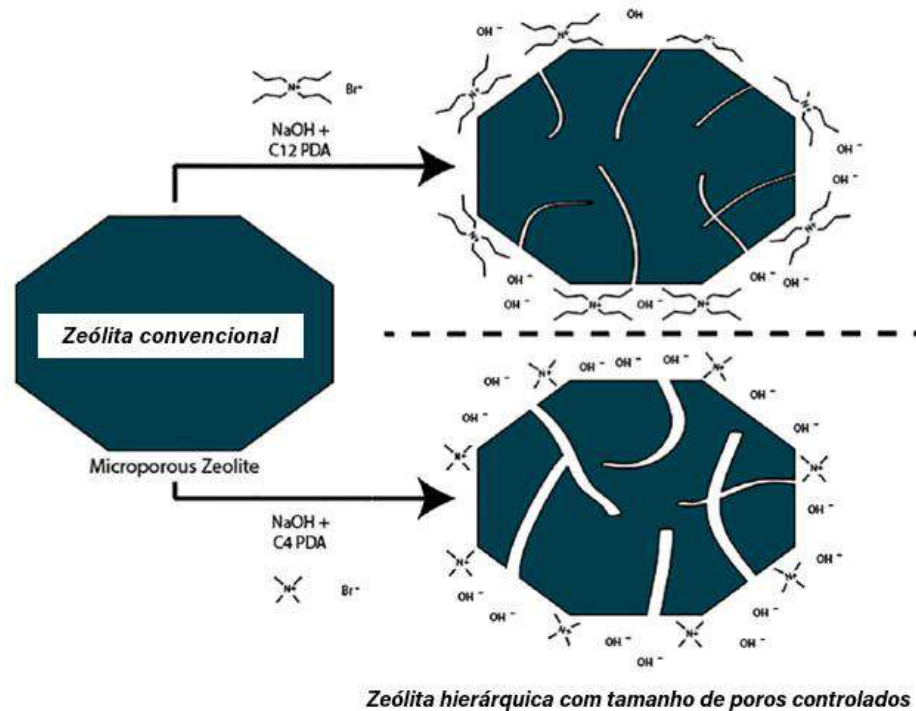
fundamentais, como cristalinidade e acidez (GROEN, J et al., 2004; VERBOEKEND, D. et al., 2012).

No entanto, o processo enfrenta desafios, como a formação não controlada de macroporos e a perda de cristalinidade em estruturas mais frágeis, especialmente em zeólitas com baixos teores de alumínio. Estratégias para mitigar esses problemas incluem a otimização dos parâmetros do processo e o uso de PDAs para estabilizar o quadro cristalino e regular o crescimento de mesoporos (ZHANG, K. et al., 2016; FERNANDEZ, S. et al., 2018).

Os PDAs desempenham um papel crucial na modificação estrutural de zeólitas durante o processo de desilicação. Essas moléculas, geralmente compostas por cátions tetra-alquilamônio, como TPA^+ e CTA^+ , ajudam a proteger a estrutura da zeólita contra a dissolução excessiva de Si, enquanto direcionam a formação de mesoporos (VERBOEKEND, D et al., 2012; FERNANDEZ, S. et al., 2018).

A escolha do PDA é determinada por características como carga, tamanho e composição molecular, que influenciam a eficiência da proteção estrutural e o tamanho dos mesoporos criados. Estudos mostram que PDAs não iônicos, como aminas orgânicas, também podem ser utilizados para ajustar a mesoporosidade, mas geralmente resultam em mesoporos maiores em comparação com os cátions tetra-alquilamônio. A Figura 7 é uma representação esquemática do processo de desilicação auxiliada por PDA, em que a escolha adequada do PDA permite controlar parcialmente os tamanhos dos mesoporos desejados e as propriedades texturais. Moléculas maiores de PDA proporcionam maior cobertura na superfície da zeólita, reduzindo as áreas expostas à hidrólise de ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ pelos íons OH^- , o que resulta em mesoporos menores em comparação ao uso de PDAs menores (FERNANDEZ, S. et al., 2018; ZHANG, K. et al., 2016).

Figura 7 - Processo de formação de zeólitas hierárquicas com tamanhos de poros controlados por agentes direcionadores de poros (PDAs) de diferentes tamanhos



Fonte: Adaptado de (FERNANDEZ, S.,2020).

Durante o processo de desilicação, o silício é preferencialmente removido em relação ao alumínio devido às diferenças fundamentais na química e na estrutura dos dois elementos dentro da matriz cristalina das zeólitas. Os átomos de alumínio substituem parcialmente os de silício na rede da zeólita, criando cargas negativas que são estabilizadas por cátions compensatórios, como H^+ ou Na^+ . Essa carga estabilizadora torna o alumínio menos suscetível à remoção em soluções alcalinas. Por outro lado, o silício, presente na forma neutra de SiO_4 , é mais vulnerável ao ataque nucleofílico das soluções alcalinas utilizadas no processo, facilitando sua remoção (VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011; GROEN, J. et al., 2004).

Além disso, o silício possui maior conectividade na estrutura cristalina, formando redes altamente cruzadas que podem criar regiões de maior tensão estrutural, tornando-o um alvo preferencial para remoção. O alumínio, por sua vez, ocupa posições de baixa conectividade, contribuindo para uma estrutura mais estável e resistente ao ataque químico. Essa diferença estrutural permite que o processo de desilicação remova seletivamente o silício sem comprometer a integridade da matriz cristalina, preservando as propriedades catalíticas da zeólita (GROEN, J et al., 2004).

2.7 APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS

Na indústria petroquímica, as zeólitas desempenham um papel importante em processos, como o craqueamento catalítico e a reforma de hidrocarbonetos. Durante o craqueamento catalítico, zeólitas como Y (FAU) e ZSM-5 (MFI) são utilizadas para transformar óleos pesados em frações mais leves, como gasolina e diesel. A alta acidez e seletividade dessas zeólitas permitem uma quebra controlada dos hidrocarbonetos longos, o que não só aumenta o rendimento, mas também reduz a quantidade de subprodutos indesejados (XU, R. et al., 2007; VERBOEKEND, D. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011). Por outro lado, na reforma de hidrocarbonetos, a ZSM-5 é utilizada para produzir compostos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno (BTX), que são essenciais na fabricação de polímeros e produtos químicos finos, muito utilizados nas indústrias de plásticos e farmacêutica (TREACY, M.; HIGGINS, J. 2001).

Do ponto de vista ambiental, as zeólitas são valiosas na captura e adsorção de poluentes. Zeólitas naturais, como a clinoptilolita, são eficazes na remoção de metais pesados, amônia e compostos orgânicos voláteis (COVs) em sistemas de purificação de água e ar. Esses processos são cruciais para a mitigação dos impactos ambientais e proteção da saúde pública (XU, R. et al., 2007). Também são empregadas na separação de gases, incluindo a captura de CO₂ em processos de descarbonização e a purificação de oxigênio e nitrogênio, que são essenciais tanto para aplicações industriais quanto médicas (VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2011).

As zeólitas, especialmente a ZSM-5, têm um papel vital na produção de compostos químicos finos e intermediários industriais. Reações de alquilação e isomerização, facilitadas por sua alta seletividade, são amplamente utilizadas na fabricação de detergentes, cosméticos e medicamentos. Essas características não apenas tornam os processos mais econômicos, mas também ajudam a minimizar a formação de subprodutos, promovendo uma química mais limpa e eficiente (TREACY, M.; HIGGINS, J. 2001).

No campo dos materiais avançados, zeólitas como aluminofosfatos (ALPOs) e estruturas híbridas (MOFs) estão sendo estudadas para o armazenamento de hidrogênio. Essas propriedades fazem das zeólitas um vetor energético promissor na transição energética, possibilitando o armazenamento seguro de grandes volumes de gás a pressões moderadas (XU, R. ET AL., 2007). Além disso, zeólitas hierárquicas são integradas a compósitos de carbono e polímeros, resultando em materiais com propriedades mecânicas e químicas excepcionais, que são utilizados em filtros, membranas e catalisadores avançados (FERNANDEZ, S. et al., 2018).

As aplicações das zeólitas vão muito além da indústria, trazendo benefícios diretos à sociedade. No contexto da sustentabilidade, sua utilização em combustíveis renováveis e na captura de poluentes tem um impacto significativo na mitigação das mudanças climáticas. Na

saúde pública, os sistemas de purificação de água e ar melhoram a qualidade de vida, especialmente em áreas urbanas.

2.8 USO DAS ZEÓLITAS PARA PRODUÇÃO DE SAFs E SEU CONTEXTO

A produção de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) representa um marco importante na transição energética da aviação, ressaltando o papel fundamental das zeólitas como catalisadores nesse processo. A modificação das zeólitas, como as desilicadas, aumenta a área superficial e a mesoporosidade, facilitando a conversão de etanol em hidrocarbonetos, como olefinas, parafinas e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Estudos mostram que essas alterações estruturais aumentam consideravelmente a eficiência do processo, diminuindo problemas de difusão e aumentando a seletividade dos produtos desejados (CARVALHO, J. et al., 2019).

Entre as rotas de produção de SAF, a conversão de etanol se destaca pela sua abundância no Brasil. Através do processo conhecido como "álcool-para-querosene" (ATJ, do inglês *alcohol-to-Jet*), o etanol é transformado em hidrocarbonetos parafínicos sintéticos, apresentando alta eficiência quando catalisado por zeólitas. Essas reações são favorecidas por condições específicas de temperatura, pressão e força ácida do catalisador, otimizadas pelo design de zeólitas hierárquicas. A produção segue o seguinte fluxo: Etanol (álcool) → Eteno (olefina leve) → Olefinas maiores (C₄-C₈) → Hidrocarbonetos saturados (SAF) (CARVALHO, J. et al., 2019).

Além do etanol, outras matérias-primas, como gases de síntese (*syngas*) e óleos vegetais, podem ser utilizadas na produção de SAF com zeólitas, em processos como Fischer-Tropsch e hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA, do inglês *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*). A versatilidade das zeólitas permite ajustes nos processos para produzir frações específicas de combustíveis, aumentando a competitividade do SAF em relação aos combustíveis fósseis (CARVALHO, J. et al., 2019).

O SAF é uma parte central dos esforços globais para reduzir as emissões da aviação, um setor que responde por cerca de 3% das emissões globais de CO₂ (BERGERO, C. et al, 2023). Iniciativas como o CORSIA (*Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*), liderada pela Organização Internacional de Aviação Civil (ICAO), buscam a neutralidade de carbono na aviação internacional a partir de 2027, promovendo o uso de combustíveis sustentáveis e a compensação de emissões de acordo com o Plano de Ação para a Redução das Emissões de CO₂ da Aviação Civil Brasileira (BRASIL, 2022). O *International*

Air Transport Association (IATA) também projeta que até 2050, 65% da redução de emissões do setor será alcançada através do uso de SAF (BERGERO, C. et al, 2023).

Apesar dos avanços, desafios como altos custos de produção, infraestrutura limitada, estabilidade e seletividade dos catalisadores ainda restringem a adoção do SAF. No entanto, a combinação de investimentos em pesquisa e incentivos governamentais tem acelerado sua implementação em mercados como a União Europeia e os Estados Unidos (BERGERO, C. et al, 2023).

O Brasil, como líder na produção de biocombustíveis, está estrategicamente posicionado para se tornar um grande produtor de SAF. A abundância de etanol e óleos vegetais, aliada a condições climáticas favoráveis, faz do país um ambiente ideal para o desenvolvimento dessa cadeia produtiva. Iniciativas como o Programa Combustíveis do Futuro e o RenovaBio incentivam a integração do SAF à matriz energética, contribuindo para os compromissos nacionais com o CORSIA (BRASIL, 2022).

No entanto, o setor enfrenta desafios relacionados à infraestrutura e à regulação. Para superá-los, o Brasil deve investir em pesquisa e desenvolvimento, além de criar um ambiente regulatório que favoreça parcerias público-privadas e atraia investimentos internacionais. Isso não só fortalecerá a competitividade do SAF no mercado interno, mas também consolidará o Brasil como um exportador global desse combustível sustentável (BRASIL, 2022).

2.9 CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS

Para compreender plenamente as propriedades catalíticas e estruturais das zeólitas, é essencial caracterizar aspectos como estrutura cristalina, composição elementar, textura porosa e acidez. A seguir, são descritos os principais métodos analíticos usados para avaliar essas características, especialmente úteis para entender o impacto de tratamentos aplicados, como a desilicação (XU, R. et al., 2007; JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

2.9.1 Difração de Raios-X (XRD)

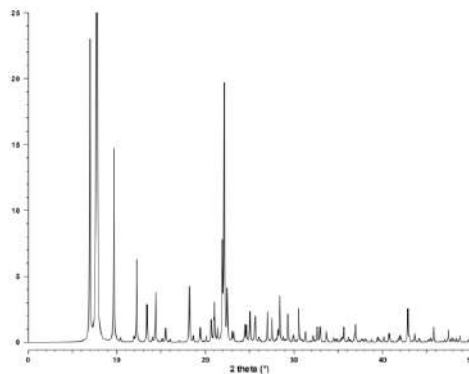
A difração de raios x (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é utilizada para identificar a fase cristalina e avaliar a integridade estrutural das zeólitas, especialmente após tratamentos químicos ou térmicos. O XRD fornece um "padrão de impressão digital" da estrutura cristalina do material, essencial para monitorar a estabilidade estrutural e o potencial catalítico após modificações. A técnica é baseada na interação dos raios-X com os átomos de um cristal, criando padrões de difração conforme a Lei de Bragg expressa na equação 2.1, onde n é o

número de ordens, λ é o comprimento de onda, d o espaçamento entre planos e θ o ângulo de incidência (CULLITY, B.; STOCK, S. 2014; JENTYS, A.; LERCHER, J. 2001).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

O padrão de uma amostra lida é gerado e comparado com padrões de referência para identificar e monitorar alterações na estrutura, especialmente após processos como a desilicação. Esses padrões podem ser obtidos diretamente de amostras puras e sem tratamento analisadas ou de bases de dados, como a "*Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites*" e a base de dados da IZA (*International Zeolite Association*). A Figura 8 apresenta um padrão de XRD para uma amostra de zeólita *BEA, utilizado como referência para análise estrutural (TREACY, M.; HIGGINS, J. 2001; JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001; CULLITY, B.; STOCK, S. 2014).

Figura 8 - Gráfico de um padrão de XRD para amostra *BEA.



Fonte: Treacy, M. M. J., Higgins, J. B. (2001)

A forma dos picos de difração de raios X (XRD), incluindo sua largura e simetria, fornece informações físicas relevantes. A largura dos picos está relacionada ao tamanho dos cristalitos, sendo que picos mais largos indicam cristalitos menores, enquanto a simetria ou distorção dos picos pode evidenciar tensões na rede cristalina, possivelmente introduzidas por tratamentos químicos (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

2.9.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Optical Emission Spectrometry* - ICP-OES) é amplamente utilizada para determinar a composição elementar, sendo eficaz na detecção de elementos metálicos e não metálicos em concentrações de traços. No estudo das zeólitas, o ICP-

OES quantifica elementos como silício (Si), alumínio (Al) e metais alcalinos, fundamentais para determinar a razão Si/Al e o grau de desilicação (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

No processo, a amostra é introduzida em um plasma gerado por campo de radiofrequência, onde os átomos se excitam e emitem luz em comprimentos de onda característicos, permitindo a identificação e quantificação dos elementos presentes (BOSS, C.; FREDEEN, K. 2004). A intensidade da emissão está diretamente relacionada à concentração do elemento, proporcionando uma análise quantitativa precisa, crucial para monitorar mudanças na composição estrutural e nas propriedades catalíticas das zeólitas após tratamentos, como a desilicação (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

2.9.3 Estimativa e Quantificação de Sítios Ácidos de Brønsted

A análise dos sítios ácidos de Brønsted em zeólitas pode ser realizada por diferentes métodos, que incluem abordagens diretas e indiretas baseadas na interação de moléculas com esses sítios.

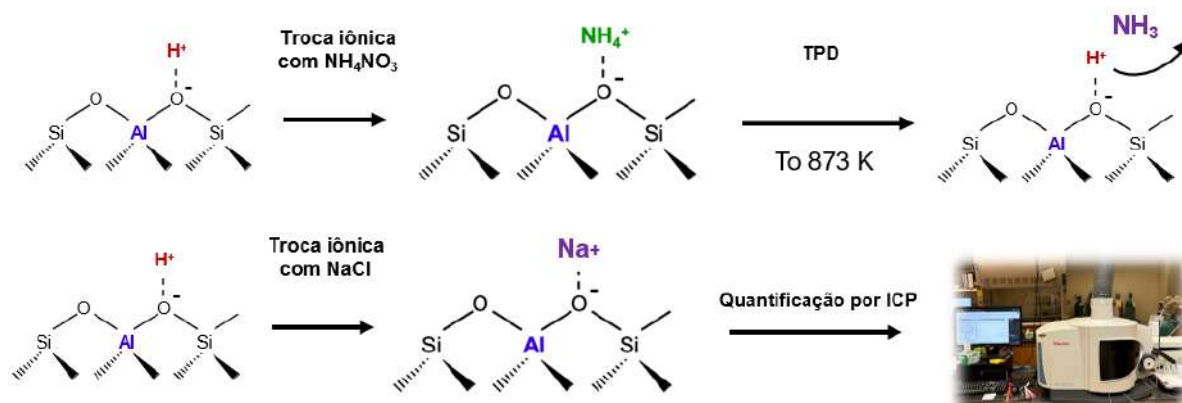
Um método amplamente utilizado é a Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (NH_3 -TPD, do inglês Temperature Programmed Desorption of NH_3). Nesse procedimento, a zeólita é saturada com amônia gasosa, que se adsorve nos sítios ácidos. Durante o aquecimento gradual, a amônia adsorvida é liberada, e sua quantidade é medida por detectores como TCD ou MS. Esse método permite uma quantificação direta da densidade de sítios ácidos, expressa em μmol ou mmol de NH_3 por grama de amostra. Além disso, o perfil de dessorção fornece informações sobre a força dos sítios ácidos, com picos diferenciados representando interações de diferentes intensidades (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

Alternativamente, a densidade de sítios ácidos pode ser estimada indiretamente por troca iônica com sódio (Na^+). Nesse método, íons Na^+ substituem os prótons (H^+) nos sítios ácidos, e a quantidade de sódio retido é medida por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Embora forneça uma estimativa indireta, a razão Na/Al obtida por esse método é uma métrica útil para comparações entre diferentes amostras ou condições experimentais. Essa abordagem permite avaliar tendências relativas na densidade de sítios ácidos, mas não oferece uma quantificação exata, devido a fatores como troca incompleta e limitações na ocupação dos sítios (GOUNDER, R. et al., 2012).

A Figura 9 ilustra o processo de troca iônica para análise dos sítios ácidos de Brønsted. Na parte superior, o tratamento com NH_4NO_3 substitui os prótons (H^+) por íons de amônio (NH_4^+), seguido por dessorção programada de amônia (TPD) a 873 K para quantificação direta da acidez de Brønsted. Na parte inferior, a troca iônica com NaCl substitui os prótons (H^+) por

íons de sódio (Na^+), permitindo a estimativa da densidade de sítios ácidos por meio de ICP-OES.

Figura 9 - Esquema dos Métodos de Análise de Sítios Ácidos de Brønsted em Zeólitas



Fonte: Elaboração própria

2.9.4 Caracterização Textural por Adsorção de Nitrogênio (Análise BET e Distribuição de Poros)

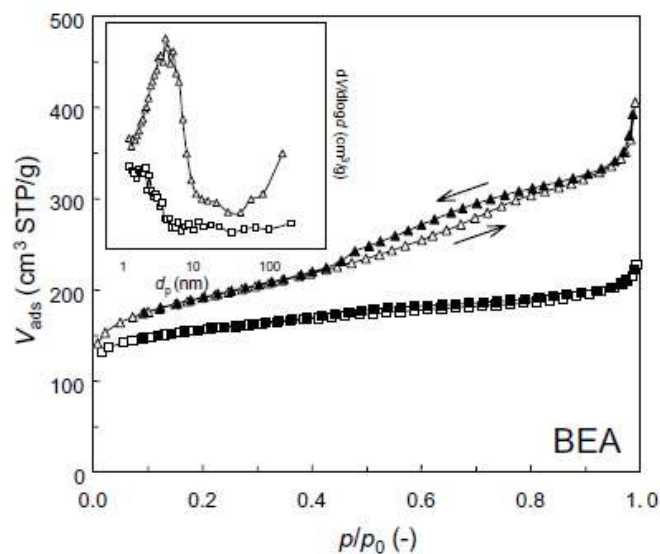
A adsorção de nitrogênio a 77 K é uma técnica fundamental para caracterizar a estrutura porosa de zeólitas, permitindo determinar a área superficial, o volume de microporos e mesoporos, e a distribuição de tamanho dos poros. A fisisorção envolve a adsorção de moléculas de gás na superfície de um sólido devido a interações físicas, como forças de Van der Waals (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001; GREGG, S.; SING, K., 1982).

O procedimento experimental inicia-se com a preparação do sólido de interesse, que deve ser limpo e seco para eliminar contaminantes e moléculas previamente adsorvidas. Em seguida, nitrogênio a 77 K é introduzido gradualmente, e a quantidade adsorvida é monitorada em função da pressão relativa. Esses dados permitem a aplicação de modelos como o método matemático de BET (Brunauer-Emmett-Teller), que calcula a área de superfície específica considerando a adsorção em camadas até a formação de uma monocamada completa. Para a distribuição de tamanhos de poros, especialmente em materiais mesoporosos, utiliza-se o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que analisa isotermas de adsorção e dessorção com base na teoria de condensação capilar. Esse método, adequado para poros de 2 a 50 nm, típicos de zeólitas desilicadas, fornece informações sobre volume e diâmetro dos poros (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001; GREGG, S.; SING, K., 1982).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, por exemplo, para uma zeólita *BEA, relaciona o volume de gás adsorvido (V_{ads}) à pressão relativa (p/p_0). Esse tipo de isoterma revela a presença de microporos e mesoporos, sendo que, em zeólitas tratadas em

soluções alcalinas, um aumento no volume adsorvido em altas pressões relativas, seguido de um ciclo de histerese, indica a formação de mesoporos. Esse comportamento, característico de materiais mesoporosos, sugere que o tratamento alcalino promoveu a desilicação, criando poros adicionais que favorecem a difusão de moléculas maiores, aspecto crucial para aplicações catalíticas. A Figura 10 ilustra perfis de adsorção/dessorção apresentando e um gráfico que representa a distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH mostrando o volume ($dV/d\log(d)$) distribuído em diferentes tamanhos de poros (diâmetro em nm), sendo analisado principalmente na fase de dessorção. Como notado no gráfico, o processo de desilicação leva a introdução de mesoporos na estrutura com uma maior contagem no intervalo de 2 a 10 nm (GROEN, J et al. (2004).

Figura 10 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro por BJH para uma zeólita antes e após tratamento alcalino (anterior ao tratamento - $\square$; posterior ao tratamento - Δ)



Fonte: Groen, J et al. (2004)

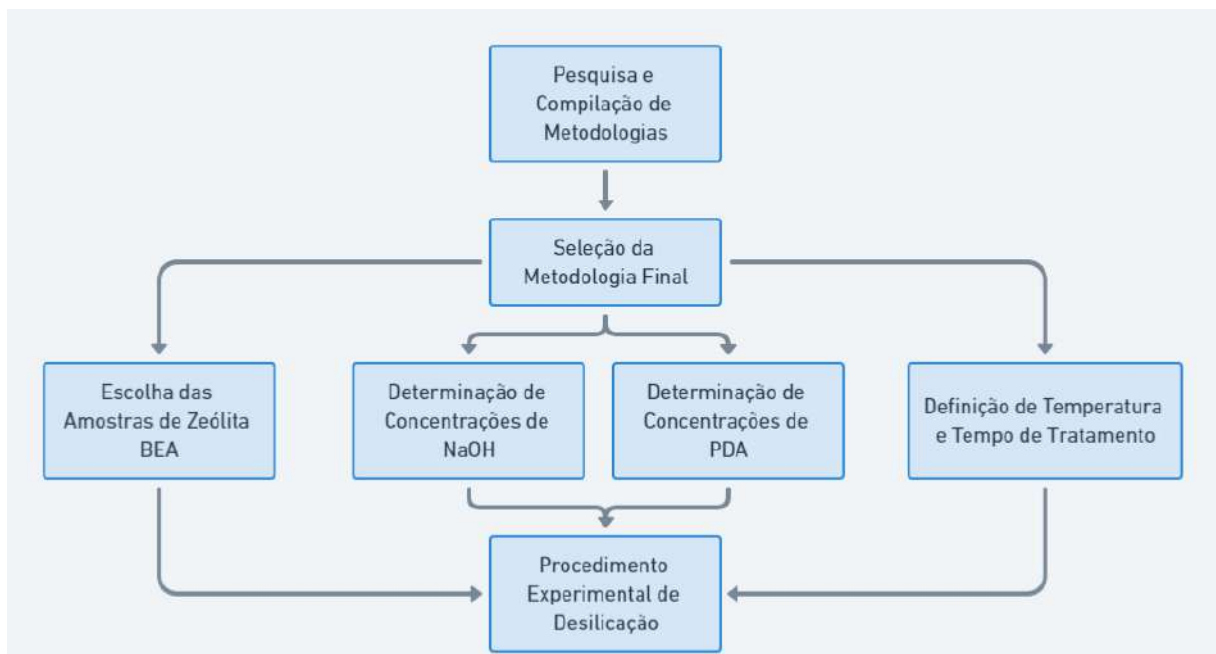
A análise combinada BET e BJH oferece uma visão abrangente da estrutura porosa, identificando tanto microporos quanto mesoporos, informações essenciais para avaliar a eficácia das modificações estruturais e a acessibilidade aos sítios ativos (JENTYS, A.; LERCHER, J., 2001).

3 METODOLOGIA

3.1 DEFINIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DESILICAÇÃO DA ZEÓLITA *BEA COM BASE EM REVISÃO DE LITERATURA

Para desenvolver um protocolo robusto de desilicação da zeólita beta (*BEA) foi realizada uma pesquisa abrangente nas bases de dados Scopus, ScienceDirect e Google Scholar. A busca incluiu termos como “zeolite desilication,” “mesoporosity in zeolites,” “alkaline treatment for desilication in zeolites,” “pore enlargement by desilication,” “pore-directing agents in mesoporosity of zeolites,” e “characterization of mesoporous zeolites.” Foram selecionados estudos com metodologias detalhadas de desilicação em meio alcalino, abordando variáveis como concentração de NaOH, temperatura e tempo de reação. A partir da análise dos estudos revisados, elaborou-se o procedimento experimental de desilicação, aprimorando e validando condições para maximizar a eficácia do tratamento alcalino na criação de mesoporos na zeólita *BEA. A Figura 11 apresenta um fluxograma que ilustra os passos para a Elaboração do protocolo de desilicação da zeólita beta.

Figura 11 - Fluxograma da definição do procedimento experimental para desilicação da zeólita *BEA com base em revisão de literatura



Fonte: Elaboração própria

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização dos ensaios experimentais, foi selecionada a utilização das zeólitas H-BEA(15) (Clariant HCZB30) e $\text{NH}_4\text{BEA}(19)$ (Lote: 2493), que apresentam razões Si/Al distintas. Essa escolha foi fundamentada na necessidade de avaliar os efeitos da desilicação em diferentes proporções de Si/Al, considerando que esse parâmetro pode influenciar significativamente o processo de desilicação, tanto na formação de mesoporos quanto na preservação da estrutura cristalina.

Ao longo deste trabalho, a zeólita $\text{NH}_4\text{BEA}(19)$ será referida como H-BEA(19), visto que, após o processo de calcinação, os íons amônio (NH_4^+) presentes nos sítios catalíticos são convertidos em prótons (H^+), transformando a zeólita em sua forma ácida, H-BEA. Essa etapa é essencial para ativar os sítios ácidos da zeólita, garantindo condições adequadas para uma comparação direta e precisa entre as duas amostras estudadas.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IDEAL DA BASE

Para avaliar o efeito da concentração da base na desilicação, realizou-se o procedimento abaixo variando concentrações de NaOH utilizando uma concentração de PDA fixa para todas as condições.

- **Calcinação**

A Calcinação foi realizada para remover água adsorvida, e garantir que as amostras estivessem na forma H-BEA e não $\text{NH}_4\text{-BEA}$. A calcinação foi realizada sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) sob taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até 580°C , mantendo-se isotérmico por 10 h. O resfriamento foi realizado à mesma taxa.

- **Desilicação**

Preparou-se uma solução de 100 ml contendo TPABr a 0,1 M e diferentes concentrações de NaOH (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,50 M para H-BEA(15) e 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 M para H - BEA(19)), correspondendo a cada condição experimental avaliada durante o teste. A solução foi aquecida a 65°C e 3,3 g de zeólita foram adicionadas, com agitação contínua em banho térmico para garantir o controle preciso da temperatura. Cada amostra reagiu com a solução alcalina por 30 minutos.

- **Lavagem e Secagem**

Após o tempo de reação, a solução foi resfriada e a zeólita separada por centrifugação a 4500 rpm por 5 minutos. O sólido foi lavado de 7 a 12 vezes com água destilada até a neutralização da água de lavagem. Em seguida, a zeólita foi seca a 85°C por 12 horas para eliminação da umidade residual.

- **Troca Iônica**

Realizou-se troca iônica com solução de 0,1 M de NH_4NO_3 , em três etapas consecutivas de 8 horas cada. Após cada etapa, a amostra foi centrifugada, lavada e redispersada em nova solução de NH_4NO_3 , sendo depois seca a 85°C por 12 horas.

- **Segunda Calcinação**

Uma segunda calcinação foi realizada sob fluxo de ar sintético ($100\text{ cm}^3/\text{min}$) sob taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até 580°C , mantendo-se isotérmico por 10 h. O resfriamento foi realizado à mesma taxa. Essa calcinação foi análoga a primeira.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IDEAL DO PDA

Para avaliar o efeito do PDA na desilicação, repetiu-se o procedimento descrito anteriormente, porém utilizando uma concentração fixa de NaOH, definida com base nos resultados da determinação de concentração ideal da base. Assim, preparou-se uma solução de 100 ml contendo NaOH na concentração ideal e diferentes concentrações de TPABr (0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 M), mantendo os demais parâmetros experimentais constantes.

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PADRÕES E DESILICADAS

As amostras padrão serão as zeólitas antes do processo de desilicação, a H-BEA(15) e $\text{NH}_4\text{BEA}(19)$, uma vez que estas servirão como referência para comparar as alterações estruturais e texturais nas amostras tratadas. A partir dessa abordagem, as amostras desilicadas serão analisadas em relação às amostras padrão, permitindo uma avaliação detalhada das modificações estruturais e da formação de mesoporosidade promovidas pelo tratamento alcalino.

Os testes a seguir serão conduzidos tanto nas amostras padrão quanto nas amostras desilicadas, com o objetivo de observar e avaliar as mudanças na estrutura e na mesoporosidade das zeólitas tratadas:

- **Difração de Raios-X (XRD)**

A análise da cristalinidade foi realizada com um difratômetro de raios X Rigaku SmartLab, empregando radiação $\text{Cu K}\alpha$. Os dados de difração foram coletados no intervalo angular de 4° a 40° em 2θ , com uma velocidade de varredura de $0,04^\circ$ por segundo. Esse intervalo foi escolhido porque o perfil de difração nessa faixa é representativo para avaliar a

manutenção da cristalinidade das amostras. Os difratogramas obtidos foram normalizados em relação à intensidade máxima de cada amostra, permitindo a comparação direta entre diferentes condições experimentais. Além disso, os dados normalizados foram consolidados em gráficos comparativos únicos, nos quais os valores de intensidade foram ajustados para a mesma escala relativa.

- **Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

A quantificação da relação Si/Al foi realizada utilizando o espectrômetro ICP-OES Thermo Scientific iCAP 7000 Plus. Para a análise, aproximadamente 0,02 g de cada amostra de zeólita foram digeridas em 2 a 2,5 g de ácido fluorídrico a 48%. Após um período de digestão de 48 horas, o sistema foi diluído com água deionizada até alcançar uma concentração final na faixa de 1 a 10 ppm, calculada com base na concentração teórica da zeólita pura. Posteriormente, foram adicionados 0,3 g de ácido nítrico (HNO_3) à solução diluída para estabilizá-la antes da quantificação.

Uma curva de calibração foi elaborada previamente, utilizando padrões específicos para cada elemento, a fim de garantir a precisão e confiabilidade das medições realizadas no equipamento.

- **Estimativa de sítios de ácidos de Brønsted**

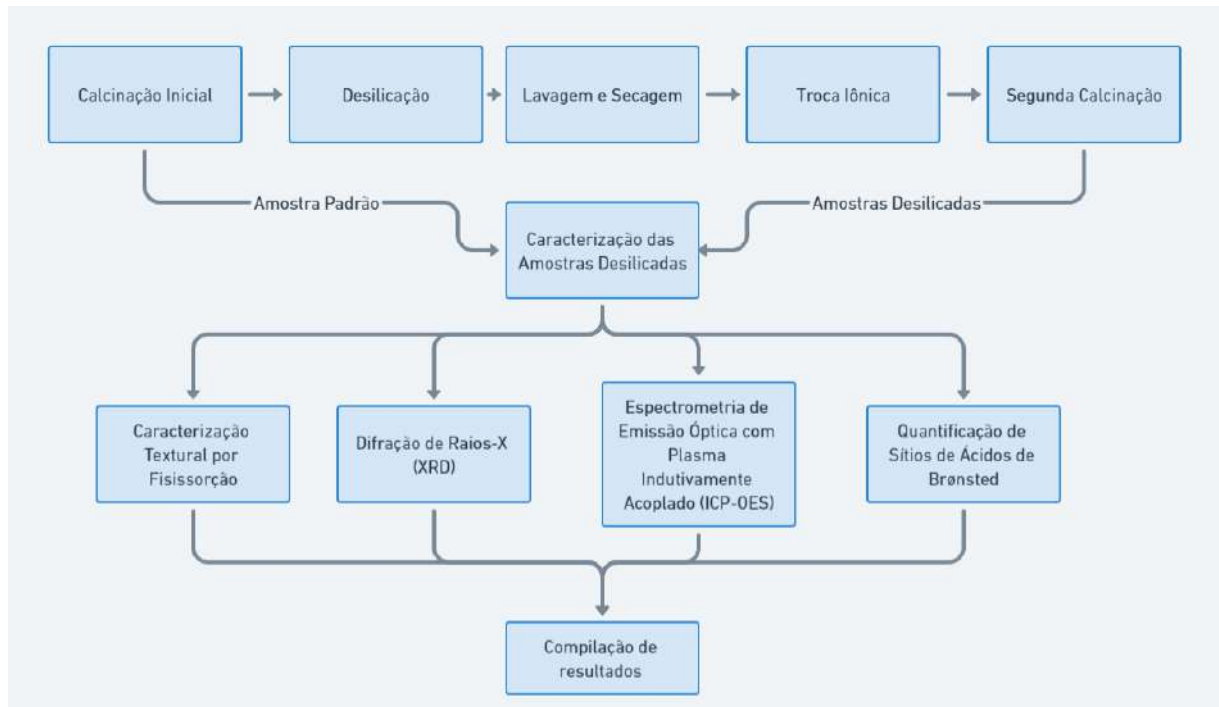
A estimativa da densidade de sítios ácidos de Brønsted foi realizada utilizando o método de troca iônica com sódio (Na^+). Para isso, a amostra foi tratada com uma solução de 1 M de NaCl, empregando uma proporção sólido-líquido de 0,15 g/L, mantida sob agitação contínua à temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, a concentração de íons Na^+ retidos foi medida no ICP-OES, refletindo a densidade dos sítios ácidos. O mesmo procedimento anterior, citado no item “Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)” para preparação de amostras foi seguido.

- **Adsorção de Nitrogênio**

A área superficial específica e o volume de poros foram determinados por meio de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, utilizando o analisador Micromeritics 3Flex. As amostras, com diâmetros entre 180 e 250 μm e massas variando de 0,03 a 0,05 g, passaram por um processo de degaseificação inicial a 393 K por 2 horas, seguido de um aquecimento adicional a 623 K por 9 horas para remoção completa de adsorbatos antes das medições. A partir da isoterma, o volume dos microporos foi calculado com base no gráfico semilogarítmico de $\partial V_{\text{ads}}/\partial(\ln(P/P_0))$ versus $\ln(P/P_0)$ e na extrapolação linear do volume adsorvido em pressões relativas entre 0,1 e 0,2 P/P_0 .

A Figura 12 apresenta um fluxograma que ilustra os passos da desilicação assim como as respectivas caracterizações realizadas.

Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental de desilicação



Fonte: Elaboração própria

4 RESULTADOS

4.1 RESULTADO DA REVISÃO DE LITERATURA PARA DEFINIÇÃO DE PROCESSO EXPERIMENTAL

A Tabela 2 apresenta uma síntese das condições experimentais e principais resultados encontrados nos artigos revisados sobre desilicação de zeólitas. Esses estudos abordam variáveis como concentração de NaOH, temperatura, tempo de tratamento e uso de agentes direcionadores de poros (PDAs). Os resultados compilados destacam as condições otimizadas para a criação de mesoporosidade, preservando a cristalinidade e as propriedades catalíticas das zeólitas.

Tabela 2 - Artigos revisados compilados

<i>Artigo</i>	<i>Concentração de NaOH</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>	<i>PDA Usado</i>	<i>Melhor Condição</i>	<i>Si/Al</i>
Groen, J. et al. (2004)	0,1-1 M	25-85°C	15-600 min	N/A	0,2 M NaOH, 65°C, 30 min	150
Groen, J. et al. (2008)	0,2 M	25-65°C	10-60 min	N/A	0,2 M NaOH, 65°C, 30 min	35
Verboekend, D. et al. (2012)	0,2 M	65°C	30 min	TPA+, CTA+	TPA+ 0,1 M mantém microporos	220
Keller, T. et al. (2015)	0,05-0,45 M	65°C	30 min	TPABr	0,2 M NaOH e 0,2 M TPABr	20
Zhang, K. et al. (2016)	0,2 M	65°C	30 min	TPA+	0,2 M NaOH, TPA+, uniforme	14, 20, 50 e 250
Fernandez, S. et al. (2018)	0,2 M	65°C	30 min	TPA+, Aminas	TPA+ eficaz para mesoporos	14, 50 e 250

Fonte: Elaboração própria

Baseando-se nas referências revisadas foram selecionados parâmetros a seguir visando obter zeólitas desilicadas equilibrando mesoporosidade e estabilidade estrutural:

- **Seleção das Amostras:** Foram utilizadas as zeólitas H-BEA(15) (Clariant HCZB30) e NH₄BEA(19) (Lote: 2493), que possuíam razões Si/Al distintas, para avaliar os efeitos da desilicação em diferentes razões de Si/Al.
- **Concentração de NaOH:** Foram selecionadas as concentrações de NaOH de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 e 0,50 M para os testes de desilicação na zeólita H-BEA(15) e as concentrações de NaOH de 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 M para os testes de desilicação na zeólita H-BEA(19).
- **Temperatura e Tempo de Tratamento:** A temperatura foi mantida a 65°C por 30 minutos, conforme os estudos de Groen, J., et al. (2004) e Verboekend, D. et al. (2012). Estudos adicionais de Keller, T. et al. (2015) indicam que tempos mais longos podem causar degradação estrutural sem ganhos significativos na formação de mesoporos.
- **Agente Direcionador de Poros (PDA):** O brometo de tetrapropilamônio (TPABr) foi utilizado como agente direcionador de poros na concentração de 0,10 M durante as variações de NaOH. Nessa concentração, o TPABr favorece a distribuição uniforme dos poros e preserva a estrutura cristalina da zeólita, conforme demonstrado nos estudos de Verboekend, D. et al. (2012) e Keller, T. et al. (2015). Após identificar a concentração ideal de NaOH para a desilicação, diferentes concentrações de TPABr foram testadas com um valor fixo de NaOH para avaliar o impacto da variação de PDA no processo de desilicação.

4.2 RESULTADO DO PROCESSO EXPERIMENTAL DE DESILICAÇÃO

4.2.1 Condições experimentais

A calcinação inicial foi conduzida para converter a zeólita para a forma H-BEA. Após a desilicação, a amostra foi lavada com água destilada para remover resíduos de NaOH e TPABr da matriz zeolítica. Para garantir que não houvesse impregnação de íons Na⁺ nos sítios ativos da zeólita, a amostra foi submetida a uma troca iônica com solução de NH₄NO₃. A amostra resultante, na forma NH₄BEA, foi então convertida em H-BEA por uma segunda etapa de calcinação, assegurando a remoção de qualquer sódio residual e restaurando a acidez da estrutura.

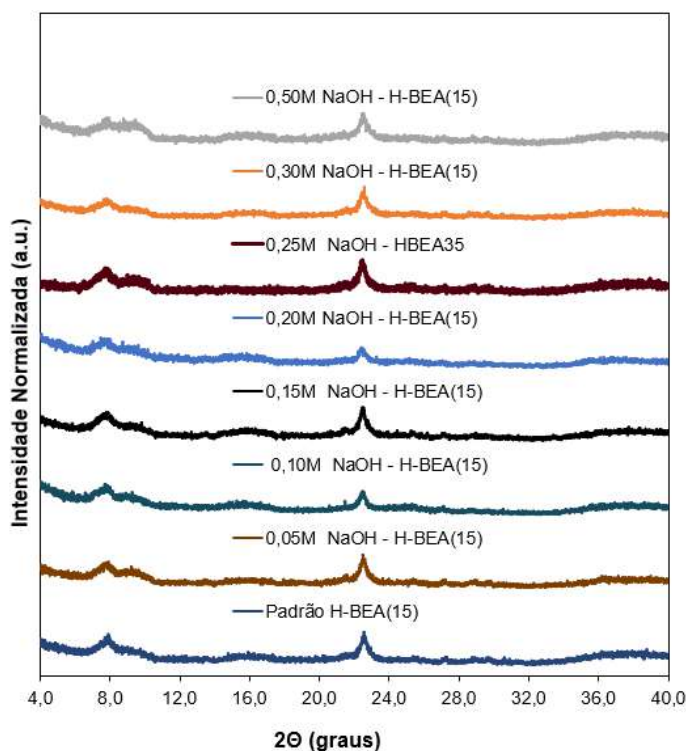
Inicialmente, foram definidas as concentrações de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 e 0,50 M para os testes em ambas as amostras de zeólitas selecionadas. No entanto, essas concentrações foram aplicadas apenas às amostras de H-BEA(15). Para as amostras de H-BEA(19), foram testadas exclusivamente as concentrações intermediárias de 0,10; 0,15; 0,20 e

0,25 M. As condições mais extremas (0,05; 0,30 e 0,50 M) não foram repetidas com a H-BEA(19), uma vez que os resultados obtidos com a H-BEA(15) nessas concentrações demonstraram ser insatisfatórios em termos de mesoporosidade. Dessa forma, decidiu-se priorizar as concentrações intermediárias, que apresentaram maior potencial para alcançar os resultados desejados, otimizando o processo de testes com a H-BEA(19).

4.2.2 XRD

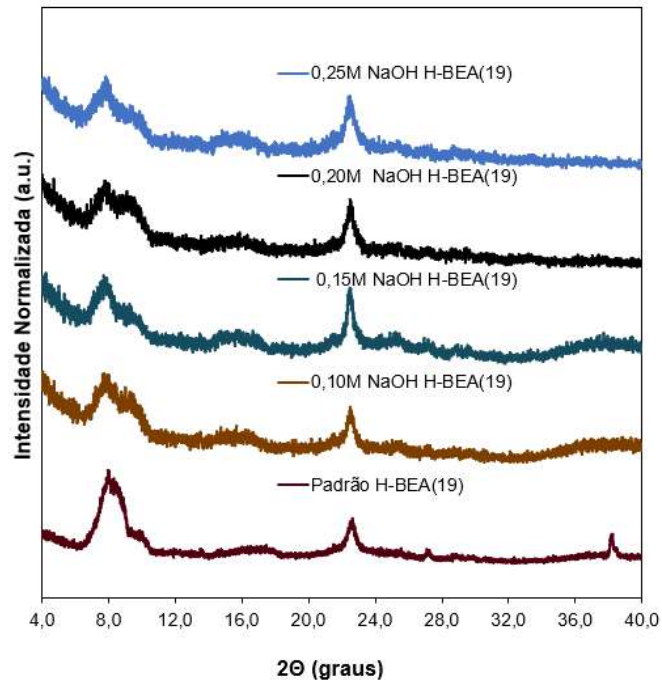
A análise por difração de raios X (XRD) foi realizada para todas as amostras, comparando os perfis de difração de cada uma tratada em meio alcalino, com a amostra padrão, que não passou por tratamento. Os resultados indicam que a estrutura cristalina foi mantida nas zeólitas H-BEA(15) e H-BEA(19), mesmo após as variações de concentrações de NaOH e de PDA, o que é fundamental para aplicações catalíticas que dependem de estabilidade estrutural, conforme pode ser observado nas Figuras 13,14 e 15. A preservação da estrutura cristalina, ou ausência de amorfização, foi confirmada pela manutenção da posição dos principais picos, com valores de 2θ específicos, de $7,6^\circ$ e $22,54^\circ$ que são característicos da estrutura beta da zeólita (TREACY, M.; HIGGINS, J. 2001; SUÁREZ, N et al., 2019).

Figura 13 - Difratogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de NaOH



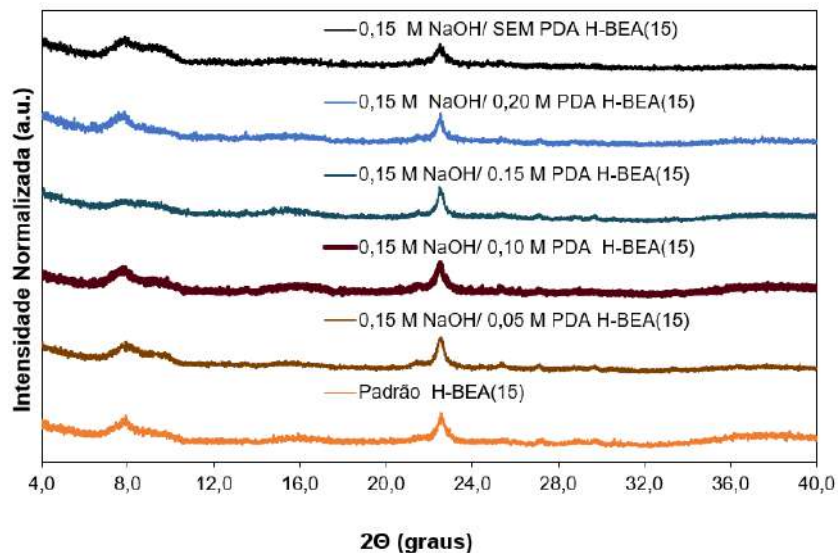
Fonte: Elaboração própria

Figura 14 - Difrátogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de NaOH



Fonte: Elaboração própria

Figura 15 - Difrátogramas das amostras H-BEA(15) com diferentes concentrações de PDA



Fonte: Elaboração própria

Durante a aquisição dos perfis de difração por XRD, alguns ruídos foram observados, atribuídos a limitações técnicas no equipamento no momento da análise. Esses ruídos não comprometeram a interpretação global dos dados, uma vez que os principais picos de difração foram claramente identificáveis e comparáveis ao padrão.

4.2.3 ICP e sítios ativos

A análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) permitiu acompanhar as variações nas razões Si/Al e Na/Al durante o processo de desilicação, fornecendo insights sobre as mudanças estruturais e a preservação dos sítios ácidos nas zeólitas H-BEA(15) e H-BEA(19). A razão Si/Al reflete diretamente o efeito da desilicação, enquanto a razão Na/Al indica a preservação dos sítios ácidos de Brønsted, essenciais para a função catalítica.

4.2.3.1 Variação na Razão Si/Al Durante a Desilicação variando a concentração da base

A análise da razão Si/Al evidenciou que, com o aumento da concentração de NaOH, a quantidade de silício foi reduzida progressivamente. Os resultados obtidos para as amostras H-BEA(15) e H-BEA(19) são apresentados na Tabela 3 e para melhor visualização são apresentados na Figura 16.

Os testes realizados com a zeólita H-BEA(15) mostraram que o aumento da concentração de NaOH resulta em uma diminuição da razão Si/Al, indicando a remoção de silício da estrutura pela solução alcalina. Essa relação é particularmente evidente nas concentrações entre 0,10 M e 0,30 M, onde a diminuição da razão Si/Al apresenta uma tendência linear. Em concentrações superiores a 0,30 M, a variação torna-se menos acentuada, e o valor possui apenas uma pequena queda até 0,50 M. No entanto, nesta última concentração, a desilicação é mais intensa, resultando em uma razão Si/Al de 10,70, o menor valor observado para essa amostra.

Para as amostras de H-BEA(19), os resultados seguiram uma tendência semelhante, com redução progressiva da razão Si/Al conforme a concentração de NaOH aumentava. Contudo, a redução foi menos acentuada em comparação à H-BEA(15) sob as mesmas condições. Em concentrações de 0,25 M, a razão Si/Al diminuiu substancialmente, embora de forma mais moderada. Esse comportamento pode ser atribuído às diferenças na composição inicial das amostras.

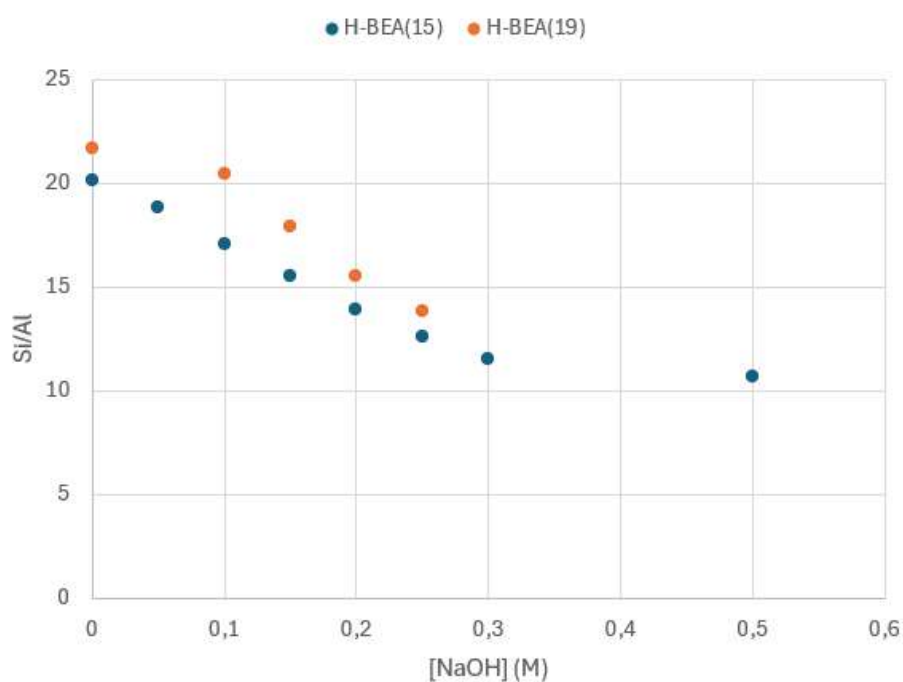
Tabela 3 - Razão Si/Al em Função da Concentração de NaOH para H-BEA(15) e H-BEA(19)

Concentração de NaOH (M)	Si/Al	
	H-BEA(15)	H-BEA(19)
0 (Padrão)	20,15	21,65

0,05	18,82	-
0,10	17,08	20,43
0,15	15,56	17,90
0,20	13,89	15,52
0,25	12,61	13,80
0,30	11,54	-
0,50	10,70	-

Fonte: Elaboração própria

Figura 16 - Gráfico da Razão Si/Al em Função da Concentração de NaOH



Fonte: Elaboração própria

4.2.3.2 Variação na Razão Na/Al e Impacto nos Sítios Ácidos

A razão Na/Al serve como um indicador indireto da preservação dos sítios ácidos de Brønsted. A adsorção de Na^+ em substituição aos prótons (H^+) após a troca iônica sugere a quantidade residual de acidez na zeólita. Esta análise é fundamental para determinar a adequação das condições experimentais para aplicações catalíticas, que dependem da presença de sítios ácidos ativos. Os resultados para as amostras H-BEA(15) e H-BEA(19) são apresentados na Tabela 4 e para melhor visualização são apresentadas na Figura 17.

Nos experimentos realizados com as amostras H-BEA(15) e H-BEA(19), observou-se que, em concentrações baixas de NaOH (0,05 a 0,10 M), a razão Na/Al permaneceu praticamente constante para ambas as amostras, indicando uma perda mínima de sítios ácidos.

Esses resultados sugerem que, até 0,15 M de NaOH, a remoção de silício ocorre de forma seletiva, preservando a estrutura e a funcionalidade catalítica das zeólitas. Essa tendência é consistente entre as amostras, reforçando a estabilidade estrutural inicial frente a concentrações moderadas de NaOH.

Para concentrações superiores a 0,20 M, tanto na H-BEA(15) quanto na H-BEA(19), a razão Na/Al diminuiu significativamente, demonstrando que a desilicação se torna mais agressiva. Esse comportamento reflete a degradação progressiva dos sítios ácidos de ambas as amostras, à medida que o tratamento alcalino se intensifica. Embora a H-BEA(19) apresente uma leve resistência adicional até 0,25 M, os resultados gerais indicam uma tendência semelhante para as duas amostras: a desilicação intensa em concentrações mais altas de NaOH leva à redução dos sítios de Brønsted e à diminuição da acidez estrutural.

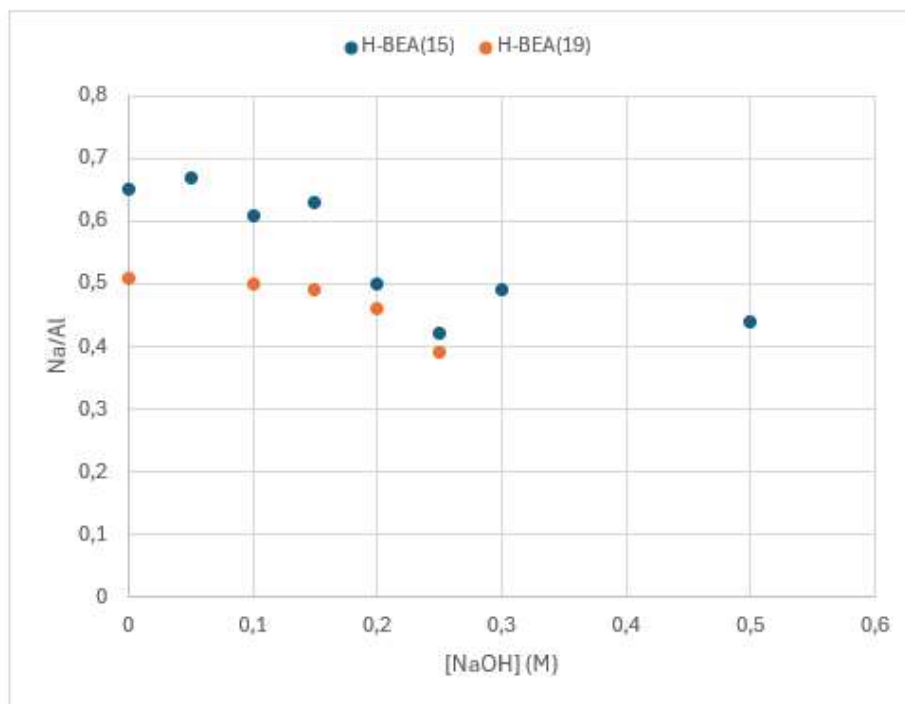
As semelhanças nos perfis de ambas as amostras sugerem que, independentemente da composição inicial (razões Si/Al diferentes), o comportamento frente à desilicação segue o mesmo padrão: preservação dos sítios ácidos em concentrações moderadas de NaOH e degradação significativa a partir de 0,20 M. Essa coerência evidencia que os efeitos observados não são específicos de uma única amostra, mas refletem a interação geral entre o tratamento alcalino e a estrutura beta das zeólitas.

Tabela 4 - Razão Na/Al em Função da Concentração de NaOH para H-BEA(15) e H-BEA(19)

Concentração de NaOH (M)	Na/Al	
	H-BEA(15)	H-BEA(19)
0 (Padrão)	0,65	0,51
0,05	0,67	-
0,10	0,61	0,50
0,15	0,63	0,49
0,20	0,50	0,46
0,25	0,42	0,39
0,30	0,49	-
0,50	0,44	-

Fonte: Elaboração própria

Figura 17 - Gráfico da Razão Na/Al em Função da Concentração de NaOH



Fonte: Elaboração própria

4.2.3.3 Efeito da Variação da concentração de PDA com NaOH a uma concentração fixa de 0,15 M

A adição de diferentes concentrações de agente direcionador de poros (PDA) foi investigada mantendo o NaOH fixado em 0,15 M para a amostra H-BEA(15). O uso de PDA demonstrou ser essencial para controlar o processo de desilicação, preservar a acidez estrutural e otimizar as propriedades da zeólita. Os resultados das razões Si/Al e Na/Al apresentados na Tabela 5 evidenciam o efeito estabilizador do PDA.

Sem a presença de PDA, a razão Si/Al caiu de 20,15 (material não tratado) para 14,68, indicando uma remoção significativa de silício pela solução alcalina (o menor valor registrado). Isso evidencia que, na ausência de PDA, a desilicação ocorre de forma mais agressiva, prejudicando a estrutura cristalina. Com a adição de 0,05 M de PDA, a razão Si/Al aumentou para 15,84, e, em 0,10 M, atingiu 17,08, indicando que o PDA atuou como um estabilizador, limitando a remoção excessiva de silício. Concentrações de PDA entre 0,10 e 0,15 M mostraram-se eficazes em controlar a desilicação, preservando o silício no material e favorecendo a formação de uma estrutura porosa otimizada. A Figura 18 reforça essa observação, evidenciando que concentrações moderadas de PDA ajudam a preservar a razão Si/Al e a funcionalidade estrutural.

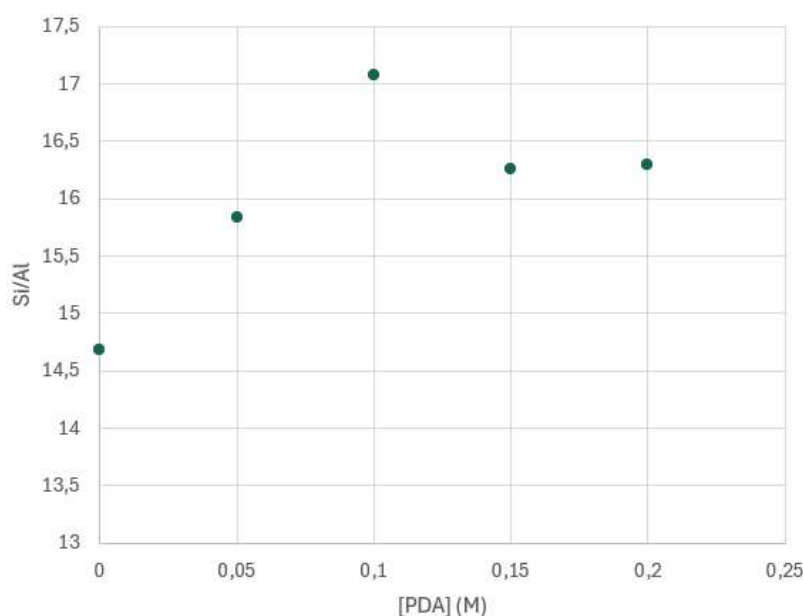
O uso de PDA também demonstrou ser eficaz na preservação da concentração de sítios ácidos, um componente crítico para aplicações catalíticas. Na ausência de PDA, a razão Na/Al caiu para 0,49, refletindo uma redução nos sítios de Brønsted, provavelmente devido à desilicação intensa. Com a adição de PDA, a razão Na/Al aumentou progressivamente. Para concentrações de PDA entre 0,10 e 0,15 M, os valores aproximaram-se de 0,60, indicando a preservação dos sítios ácidos. Esses resultados destacam que o PDA atua como um agente protetor, limitando a degradação dos sítios de Brønsted e promovendo a estabilidade estrutural necessária para catalisadores em condições reativas. A Figura 19 corrobora essas observações, mostrando a tendência de preservação da razão Na/Al em concentrações moderadas de PDA.

Tabela 5 - Razões Si/Al e Na/Al para H-BEA(15) com concentração de NaOH fixa em 0,15 M e Variação da concentração de PDA

Concentração de NaOH (M)	Concentração de PDA (M)	Si/Al	Na/Al
0	0	20,15	0,65
0,15	0	14,68	0,49
0,15	0,05	15,84	0,56
0,15	0,10	17,08	0,61
0,15	0,15	16,26	0,60
0,15	0,20	16,34	0,59

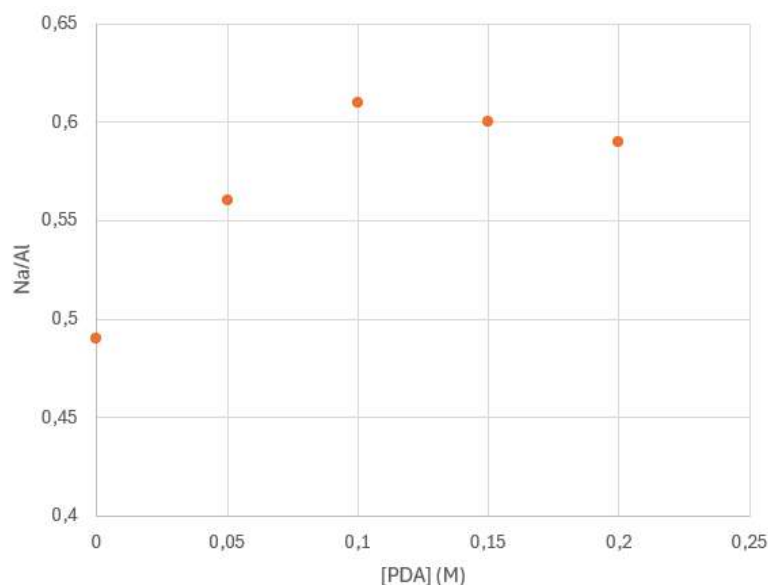
Fonte: Elaboração própria

Figura 18 - Gráfico da Razão Si/Al em função da concentração de PDA



Fonte: Elaboração própria

Figura 19 - Gráfico da Razão Na/Al em função da concentração de PDA



Fonte: Elaboração própria

4.2.4 Adsorção e dessorção de N₂

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada para avaliar a manutenção da microporosidade e introdução de mesoporos, além de avaliar a evolução área superficial das zeólitas H-BEA(15) e H-BEA(19) durante os tratamento alcalinos.

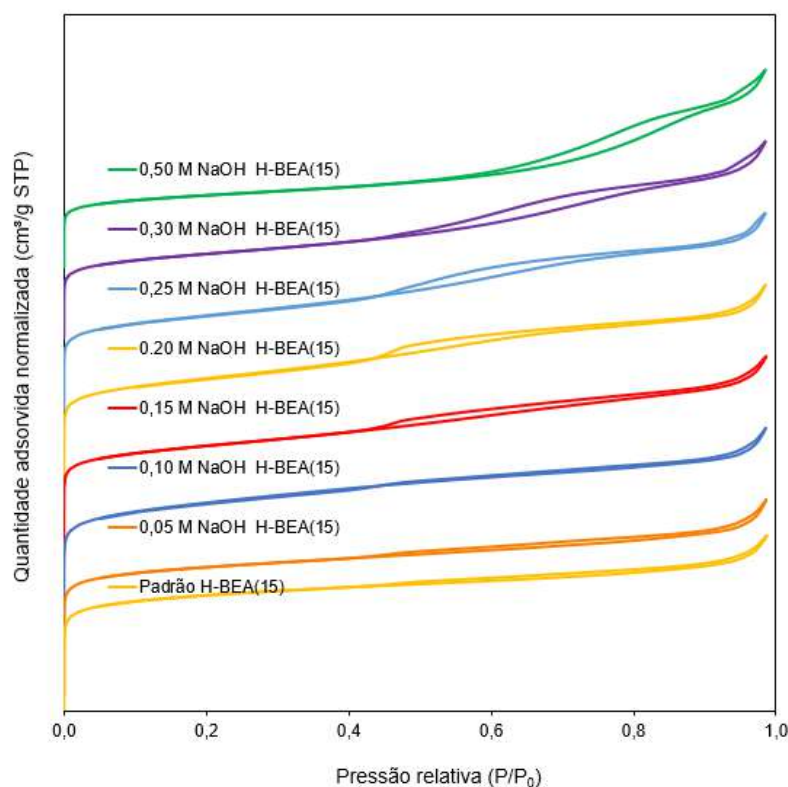
4.2.4.1 Resultado da Condição da Variação da concentração de NaOH com concentração de PDA fixa em 0,10 M

Variando as concentrações de NaOH e com uma concentração fixa de PDA a 0,10 M, as isotermas de adsorção de nitrogênio mostraram perfis de histerese crescentes com o aumento da concentração de NaOH, indicando a formação progressiva de mesoporos à medida que o silício foi removido da estrutura. As isotermas estão presentes nas Figuras 20 e 21.

Nas isotermas de adsorção, a amostra controle, denominada Padrão (sem tratamento com NaOH e PDA) foram exibidas baixas adsorções em pressões relativas intermediárias e ausência de histereses, caracterizando uma estrutura predominantemente microporosa. Essa ausência de histerese é típica em materiais microporosos, que têm pouca ou nenhuma formação de mesoporos. Em contraste, as amostras tratadas com NaOH apresentaram histereses, que se intensificaram conforme a concentração de NaOH foi aumentando. Esse comportamento de histerese, classificado como tipo H3, indica a presença de mesoporos (THOMMES et al., 2015).

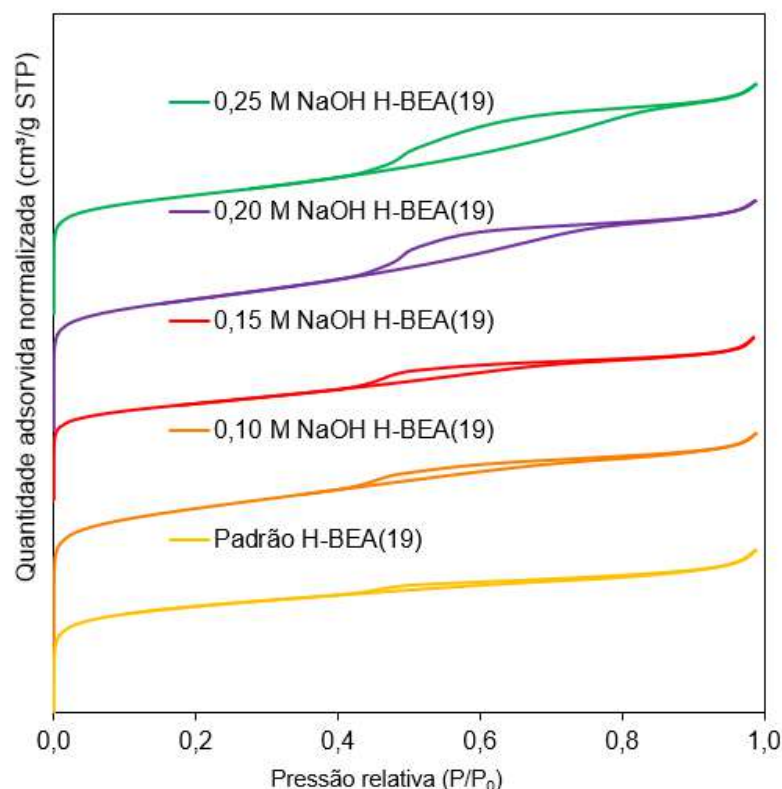
A análise das condições específicas para cada concentração de NaOH revelou que, em 0,05 M, a histerese foi leve, sinalizando o início da formação de mesoporosidade, mas mantendo a predominância de microporosidade. Em concentrações de 0,10 e 0,15 M, as histereses se intensificaram, sugerindo um equilíbrio entre microporos e mesoporos, favorecendo a criação de uma estrutura hierárquica ideal para a difusão de moléculas e a estabilidade estrutural. Para concentrações de NaOH de 0,20 M ou superiores, as histereses mais pronunciadas indicam uma maior presença de mesoporos, juntamente com uma diminuição da microporosidade, o que mostra que altas concentrações de base levam a um colapso da estrutura, o que pode impactar negativamente a seletividade e estabilidade em aplicações catalíticas.

Figura 20 - Isotermas das amostras H-BEA(15) variando a concentração de NaOH



Fonte: Elaboração própria

Figura 21 - Isotermas das amostras H-BEA(19) variando a concentração de NaOH

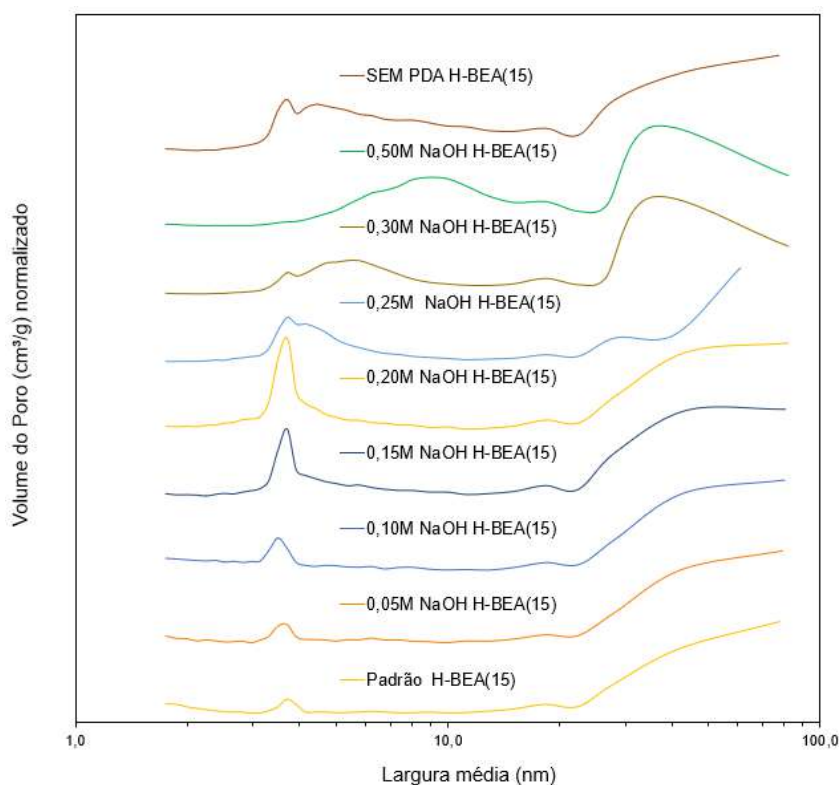


Fonte: Elaboração própria

A partir da isoterma de dessorção, o volume de microporos e mesoporos foi calculado com base no gráfico semilogarítmico de $\partial V_{ads}/\partial(\ln(P/P_0))$ versus $\ln(P/P_0)$, realizando-se uma extrapolação linear do volume adsorvido em pressões relativas entre 0,1 e 0,2 P/P_0 . Os gráficos de distribuição de tamanhos de poros, gerados com base nos dados de isoterma fornecidos pelo equipamento, revelaram picos que variaram em largura conforme a mesoporosidade foi aumentada, conforme pode ser observado nas Figuras 22 e 23.

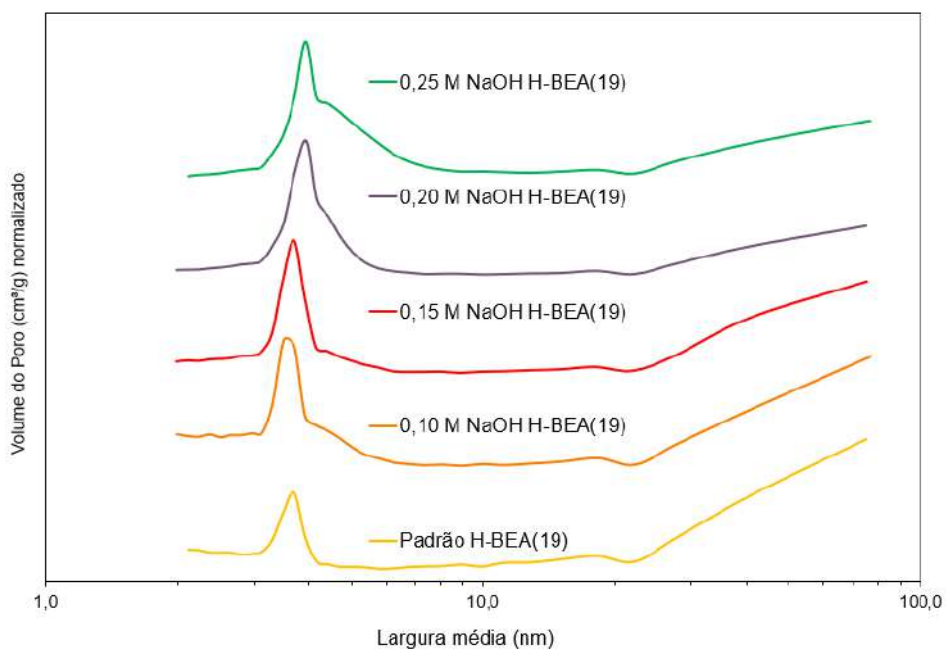
Para a amostra padrão (controle) das Figuras 22 e 23, os picos estreitos refletem uma distribuição microporosa predominante, com poros de tamanho uniforme. Esse tipo de distribuição é vantajoso para aplicações que requerem alta seletividade e controle na difusão de moléculas, pois a uniformidade dos poros facilita o acesso controlado aos sítios ativos. No entanto, nas amostras tratadas com concentrações mais altas de NaOH, os picos tornaram-se alargados, indicando uma mesoporosidade mais pronunciada e uma distribuição de poros menos homogênea. Os alargamentos dos picos sugerem uma estrutura porosa mais desordenada, o que pode ser desfavorável para processos catalíticos que exigem seletividade, pois os poros irregulares e de maior diâmetro dificultam a retenção seletiva de moléculas (THOMMES et al., 2015).

Figura 22 - Gráfico de Distribuição do tamanho dos poros das amostras H-BEA(15) variando a concentração de NaOH



Fonte: Elaboração própria

Figura 23 - Gráfico de Distribuição do tamanho dos poros das amostras H-BEA(19) variando a concentração de NaOH



Fonte: Elaboração própria

As tabelas 6 e 7 abaixo compilam os valores de área superficial e volume de poro para cada condição testada com uma devida classificação hierárquica. Observou-se que, com o aumento da concentração de NaOH, houve um crescimento tanto na área total quanto no volume de poros, refletindo o desenvolvimento de mesoporos na estrutura das zeólitas. Nas concentrações mais baixas de NaOH (0,00 e 0,05 M), os valores de área e volume indicaram uma estrutura predominantemente microporosa, com valores menores de mesoporos, demonstrando a estrutura original das amostras com baixa intervenção. Com o aumento gradual para concentrações intermediárias de NaOH (0,10 e 0,15 M), observou-se um aumento significativo nos valores de área e volume de mesoporos. Essa condição resultou em uma estrutura equilibrada de microporos e mesoporos, oferecendo uma estrutura hierárquica mais favorável para aplicações catalíticas devido à melhoria na acessibilidade e difusão.

Já em concentrações mais altas de NaOH (0,20 M e superiores), os valores de área e volume de mesoporos aumentaram ainda mais, mas com uma redução da microporosidade e a formação de uma estrutura desordenada. Isso foi evidenciado pelos valores máximos de área e volume, indicando que a estrutura passou a ser dominada por mesoporos e perdeu uniformidade, o que poderia comprometer a seletividade em processos catalíticos.

Os critérios para definir a estrutura hierárquica foram baseados nos valores de área e volume de microporos e mesoporos, sendo classificados da seguinte forma: microporosa, referindo-se a estruturas que apresentam áreas e volumes baixos com predomínio de microporosidade; microporosa e mesoporosa, observada em amostras com histerese leve e desenvolvimento inicial de mesoporosidade; equilibrada, representando estruturas com histerese acentuada e uma combinação ideal de microporos e mesoporos, promovendo um bom equilíbrio hierárquico; e mesoporosa e desordenada, associada a concentrações mais altas de NaOH, nas quais há perda de microporosidade e predominância de mesoporos com distribuição menos homogênea.

Tabela 6 - Valores de área superficial e volume dos poros para as amostras de H-BEA(15)

Conc. NaOH (M)	Área Total - (m ² /g)	Área Micro. (m ² /g)	Área Meso. (m ² /g)	Vol. Total (cm ³ /g)	Vol. Micro (cm ³ /g)	Vol. Meso. - (cm ³ /g)	Estrutura Hierárquica
0,00 (Padrão)	568,75	427,20	141,55	0,37	0,23	0,14	Microporosa

0,05	572,72	416,19	156,53	0,4	0,22	0,18	Equilibrado
0,1	559,7	312,29	247,40	0,41	0,20	0,21	Equilibrado
0,15	592,81	327,09	265,73	0,49	0,22	0,27	Equilibrado
0,2	576,86	263,47	313,40	0,49	0,20	0,29	Mesoporosa
0,25	546,66	239,62	307,04	0,51	0,19	0,32	Mesoporosa e Desordenada
0,3	537	271,91	265,09	0,56	0,19	0,37	Mesoporosa e Desordenada
0,5	505,07	289,43	215,64	0,62	0,19	0,43	Mesoporosa e Desordenada

Legenda: Conc.:Concentração; Micro.: Microporo; Meso.: Mesoporo; Vol.:Volume

Fonte: Elaboração própria

Tabela 7 - Valores de área superficial e volume dos poros para as amostras de H-BEA(19)

Conc. de NaOH (M)	Área Total - (m ² /g)	Área Micro. (m ² /g)	Área Meso. (m ² /g)	Vol. Total (cm ³ /g)	Vol. Micro. (cm ³ /g)	Vol. Meso. (cm ³ /g)	Estrutura Hierárquica
0,00 (Padrão)	587,12	433,60	153,52	0,36	0,23	0,13	Microporosa
0,1	701,05	388,97	312,08	0,47	0,25	0,22	Equilibrado
0,15	627,83	312,42	315,41	0,47	0,22	0,25	Equilibrado
0,2	644,9	315,37	329,53	0,5	0,23	0,27	Mesoporosa
0,25	597,3	298,30	299,00	0,52	0,21	0,31	Mesoporosa e Desordenada

Legenda: Conc.:Concentração; Micro.: Microporo; Meso.: Mesoporo; Vol.:Volume

Fonte: Elaboração própria

4.2.4.2 Resultado da Condição de Variação da concentração de PDA com concentração de NaOH fixa em 0,15 M

Para investigar o efeito do agente direcionador de poros (PDA) sobre a distribuição de poros e a preservação estrutural, foram testadas concentrações variáveis de TPABr (PDA) com a concentração de NaOH mantida fixa em 0,15 M. A inclusão do PDA mostrou-se essencial

para regular a mesoporosidade e preservar a microporosidade da zeólita, conforme evidenciado pelas isotermas de adsorção de nitrogênio e pelos perfis de BJH.

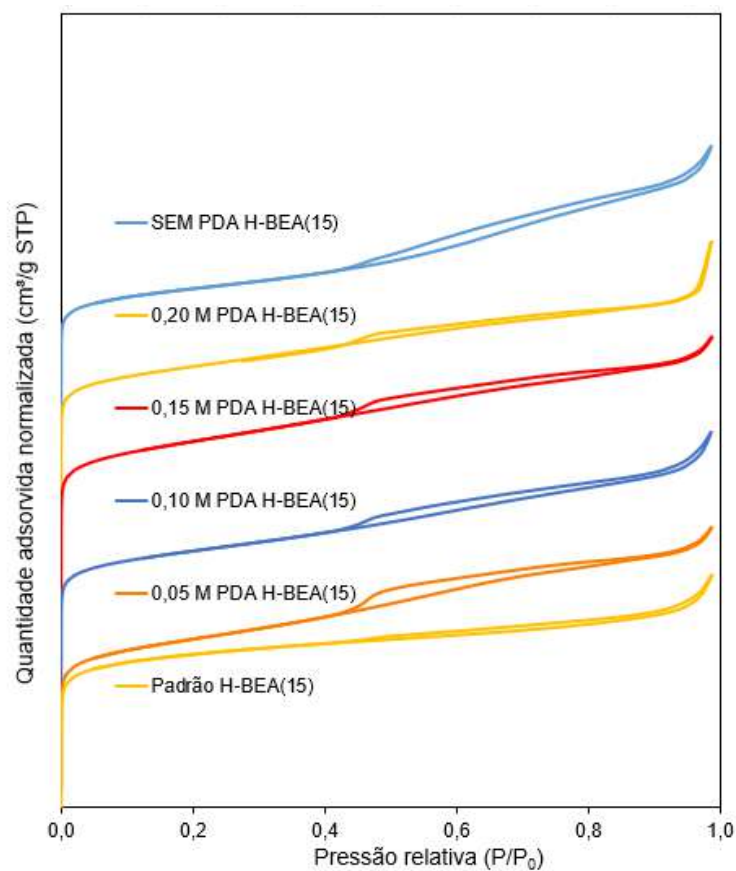
Na ausência de PDA, a isoterma apresentou um perfil de histerese elevado, Figura 24, e uma distribuição do tamanho de poros extremamente alargada, Figura 25, refletindo a criação de uma estrutura de mesoporos menos controlada e uma perda significativa de uniformidade na distribuição dos poros. Esse resultado indica que, sem o auxílio do PDA, a desilicação promovida pelo NaOH a 0,15 M resulta em mesoporos mais amplos e heterogêneos, comprometendo a distribuição uniforme dos poros e, conseqüentemente, a eficiência em processos catalíticos que exigem estrutura bem definida.

A adição de PDA em concentrações progressivas demonstrou um impacto positivo, modulando a formação de mesoporos e controlando a heterogeneidade estrutural. Em concentrações de 0,05 e 0,10 M de PDA, a histerese foi visivelmente reduzida em relação à condição sem PDA, e o gráfico de distribuição de poros, Figura 25, mostrou picos menos alargados, sugerindo uma distribuição de mesoporos mais uniforme. Esses níveis de PDA permitiram a criação de uma estrutura hierárquica equilibrada, preservando uma fração significativa de microporos, o que é vantajoso para aplicações que demandam acessibilidade e seletividade.

Com 0,15 M e 0,20 M de PDA, observou-se o perfil de histerese ideal na Figura 24 e uma excelente distribuição de poros interpretado pelos picos estreitos e bem definidos da Figura 25. Esse nível de PDA proporcionou um bom equilíbrio entre a formação de mesoporosidade e a preservação estrutural, permitindo uma acessibilidade facilitada aos sítios ativos e mantendo uma estrutura organizada, favorável para processos catalíticos que exigem porosidade controlada e seletiva.

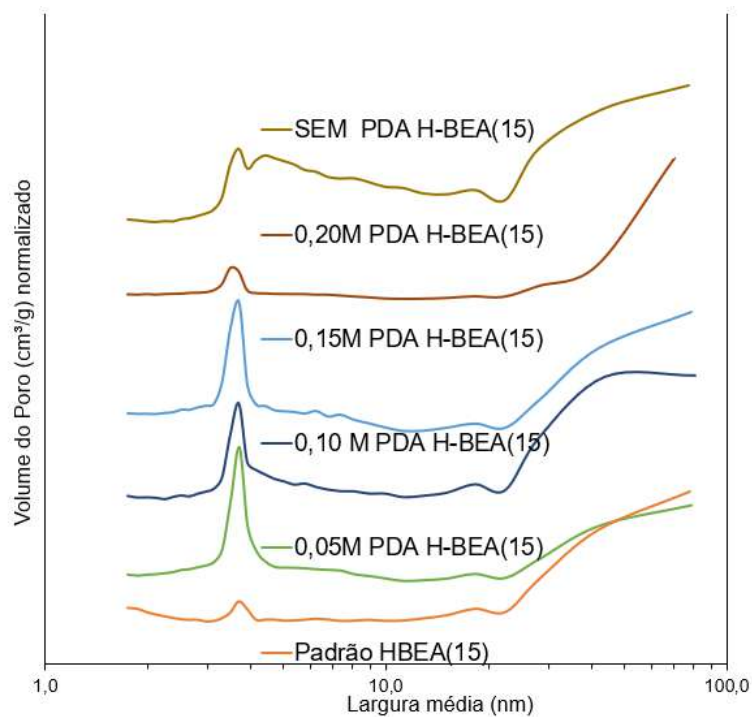
Essa análise confirma que a combinação de 0,15 M de PDA com 0,15 M de NaOH 0,15 M já é capaz de garantir uma desilicação controlada, maximizando a área superficial e o volume de poros enquanto mantém uma estrutura hierárquica equilibrada e bem distribuída, crucial para aplicações catalíticas complexas. A tabela 8 abaixo compila os valores de área superficial e volume de poro para cada condição testada com a devida classificação.

Figura 24 - Isotermas das amostras H-BEA(15) variando a concentração de PDA



Fonte: Elaboração própria

Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros das amostras H-BEA(15) variando a concentração de PDA



Fonte: Elaboração própria

Tabela 8 - Valores de área e volume dos poros para as amostras de H-BEA(15) variando a concentração de PDA

Conc. de NaOH (M)	Conc.d e PDA (M)	Área Total - (m ² /g)	Área Micro. (m ² /g)	Área Meso. (m ² /g)	Vol. Total (cm ³ /g)	Vol. Micro. (cm ³ /g)	Vol. Meso. (cm ³ /g)	Estrutura Hierárquica -
0,00	0,00	568,75	427,20	141,55	0,37	0,23	0,14	Microporosa
0,15	0	469,82	251,95	217,87	0,46	0,17	0,29	Mesoporosa com Alta Heterogenei dade
0,15	0,05	635,30	318,17	318,17	0,50	0,22	0,27	Microporos e Mesoporos Equilibrados
0,15	0,10	592,81	327,09	265,73	0,49	0,22	0,27	Estrutura Hierárquica Equilibrada
0,15	0,15	654,62	334,09	320,53	0,49	0,23	0,26	Estrutura Hierárquica Equilibrada
0,15	0,20	635,00	326,97	308,03	0,54	0,22	0,32	Estrutura Hierárquica Equilibrada

Legenda: Conc.:Concentração; Micro.: Microporo; Meso.: Mesoporo; Vol.:Volume

Fonte: Elaboração própria

5 CONCLUSÕES

A análise integrada das técnicas de XRD, ICP-OES e fisissorção de nitrogênio permitiu atender aos objetivos propostos neste trabalho, determinando as condições ideais para o processo de desilicação da zeólita *BEA e avaliando o impacto dos agentes direcionadores de poros (PDAs) na formação de mesoporosidade, visando otimizar sua estrutura hierárquica para aplicações catalíticas.

Faixas de concentração de NaOH entre 0,10 e 0,20 M e de PDA entre 0,10 e 0,15 M mostraram-se promissoras ao promover uma mesoporosidade equilibrada com a preservação de microporos, sob temperatura de 65°C e tempo de reação de 30 minutos. Dentre essas faixas, a combinação específica de 0,15 M de NaOH e 0,15 M de PDA destacou-se como a mais eficiente para maximizar a área superficial e o volume de poros, mantendo a estabilidade estrutural e a acidez desejadas.

Observou-se que, nessas condições, a estrutura cristalina das amostras tratadas permaneceu estável conforme revelado pelos resultados de XRD, que indicaram a preservação dos picos característicos da zeólita beta. Além disso, a análise ICP-OES mostrou uma redução moderada na razão Si/Al, sugerindo que a desilicação controlada manteve a integridade da estrutura de alumínio, essencial para a acidez dos sítios de Brønsted. Esse equilíbrio é fundamental para aplicações catalíticas, uma vez que tanto a acessibilidade aos sítios ativos quanto a resistência estrutural são mantidas.

Os dados de fisissorção confirmaram uma estrutura hierárquica otimizada, com isotermas de adsorção exibindo uma histerese característica de mesoporosidade bem distribuída. A presença de microporos em concentrações de NaOH abaixo de 0,20 M indica que a estrutura microporosa original foi parcialmente preservada. Concentrações de NaOH superiores a 0,20 M resultaram em aumento significativo da mesoporosidade, porém, com uma perda de microporosidade e aumento da desordem estrutural, o que poderia reduzir a eficiência catalítica em processos que requerem seletividade e controle preciso da porosidade.

O uso de PDA mostrou-se determinante para o controle da uniformidade e distribuição dos poros. Com concentrações de PDA acima de 0,15 M, observou-se uma leve perda na uniformidade dos poros, evidenciada pelos gráficos BJH, onde a distribuição de poros tornou-se menos homogênea. Esse efeito sugere que, para manter uma estrutura porosa precisa, ideal para alta seletividade catalítica, o PDA deve ser limitado a 0,15 M.

Portanto, a combinação de 0,15 M de NaOH e 0,15 M de PDA, sob temperatura de 65°C e tempo de 30 minutos, foi identificada como a condição ideal para o processo de desilicação, conforme estabelecido pela metodologia desenvolvida. Essa configuração alcança um

equilíbrio crucial entre a geração de mesoporosidade e a preservação da microporosidade, garantindo acessibilidade aos sítios ativos e estabilidade estrutural, requisitos fundamentais para aplicações catalíticas.

Essa abordagem representa um avanço significativo na aplicação industrial de zeólitas beta, especialmente no contexto da produção de combustíveis sustentáveis para aviação (SAFs), demonstrando o potencial da desilicação controlada como uma ferramenta estratégica para maximizar o desempenho catalítico e promover a sustentabilidade dos processos.

6 REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química: Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017

ARGOS JR. **Saiba quais são os maiores importadores e exportadores mundiais**. Disponível em: <https://www.argosjr.com/maiores-exportadores-e-importadores-do-mundo>. Acesso em: 6 dez. 2024.

BERGERO, Candelaria; GOSNELL, Greer; GIELEN, Dolf; KANG, Seungwoo; BAZILIAN, Morgan; DAVIS, Steven J. **Pathways to net-zero emissions from aviation**. Nature Sustainability, v. 6, pp. 404-414, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41893-022-01046-9>.

BOSS, Charles B.; FREDEEN, Kenneth J. Concepts, **Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 3rd ed. Shelton, CT: PerkinElmer, Inc., 2004. pp. 1-16.

CARVALHO FILHO, José Faustino Souza de; PEREIRA, Marcelo Maciel; ARANDA, Donato Alexandre Gomes; ALMEIDA, João Monnerat Araújo Ribeiro de; SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella; ROMANO, Pedro Nothafft. **Application of response surface methodology for ethanol conversion into hydrocarbons using ZSM-5 zeolites**. Catalysts, v. 9, n. 7, pp. 1-15, 2019. DOI: 10.3390/catal9070617.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd ed. Edinburgh Gate, Harlow: Pearson Education Limited, 2014. pp. 31; 94-99. ISBN 978-1-292-04054-7.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Mercado Global de Catalisadores – Tendências do Setor e Previsão para 2029**. 2021. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/pt/reports/global-catalyst-market>. Acesso em: 6 jan. 2025.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Relatório Global de Mercado de Zeólitas – Tendências da Indústria e Previsão até 2029**. 2021. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/pt/reports/global-zeolite-market>. Acesso em: 6 jan. 2025.

FARRAUTO, Robert J.; DORAZIO, Lucas; BARTHOLOMEW, C. H. **Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes**. Hoboken: Wiley-AIChE, 2016.

FERNANDEZ, S.; OSTRAT, M. L.; LAWRENCE III, J. A.; ZHANG, K. **Tailoring the hierarchical architecture of beta zeolites using base leaching and pore-directing agents**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 263, pp. 201–209, 2018. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.12.023.

GROUND, R.; JONES, A. J.; CARR, R. T.; IGLESIA, E. **Solvation and acid strength effects on catalysis by faujasite zeolites**. Journal of Catalysis, v. 286, p. 214-223, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.002>.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, 1982. pp. 37-140.

GROEN, J. C.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Mesoporous beta zeolite obtained by desilication**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, pp. 93–102, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.025.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 69, pp. 29–34, 2004. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.01.002.

GUSMÃO, Kátia Bernardo; PERGHER, Sibeles Berenice Castellã; SANTOS, Eduardo N. dos. **Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos**. *Química Nova*, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>. Acesso em: 6 jan. 2025.

HOLLADAY, Johnathan; ABDULLAH, Zia; HEYNE, Joshua. **Sustainable aviation fuel: review of technical pathways**. Pacific Northwest National Laboratory; National Renewable Energy Laboratory; University of Dayton, pp 3-48, 2020.

JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Techniques of zeolite characterization. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 137. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. pp. 347–349; 353-357; 365, 370. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80250-0.

KELLER, T. C.; ARRAS, J.; WERSHOFEN, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Design of hierarchical zeolite catalysts for the manufacture of polyurethane intermediates**. *ACS Catalysis*, v. 5, pp. 734–743, 2015. DOI: 10.1021/cs5017694.

KONINGSVELD, H. **How to build zeolites**. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 137. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 69-136.

MATTHIAS, Thommes; KANNEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, pp. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

McCUSKER, Lynne B.; BAERLOCHER, Christian. **Zeolite structures**. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 137. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. pp. 37-78. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80244-5.

MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA; ANAC. **Plano de ação para a redução das emissões de CO₂ da aviação civil brasileira**. 4. ed. Brasília: Ministério da Infraestrutura, pp 8-22, 2022.

SUÁREZ, Natalia; PÉREZ-PARIENTE, Joaquín; MONDRAGÓN, Fanor; MORENO, Andrés. **Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 280, p. 144–150, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.001>

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites.** 4th revised ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 91. Publicado em nome da Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas.

VERBOEKEND, Danny; VILE, Gianvito; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. **Mesopore formation in USY and Beta zeolites by base leaching: selection criteria and optimization of pore-directing agents.** *Crystal Growth & Design*, v. 12, n. 7, p. 3123–3132, 2012. DOI: 10.1021/cg3003228.

XU, Ruren; PANG, Wenqin; YU, Jihong; HUO, Qisheng; CHEN, Jiesheng. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure.** Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007

ZHANG, K.; FERNANDEZ, S.; KOBASLIJA, S.; PILYUGINA, T.; O'BRIEN, J.; LAWRENCE III, J. A.; OSTRAT, M. L. **Optimization of hierarchical structures for beta zeolites by post-synthetic base leaching.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, p. 8567–8575, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00912.