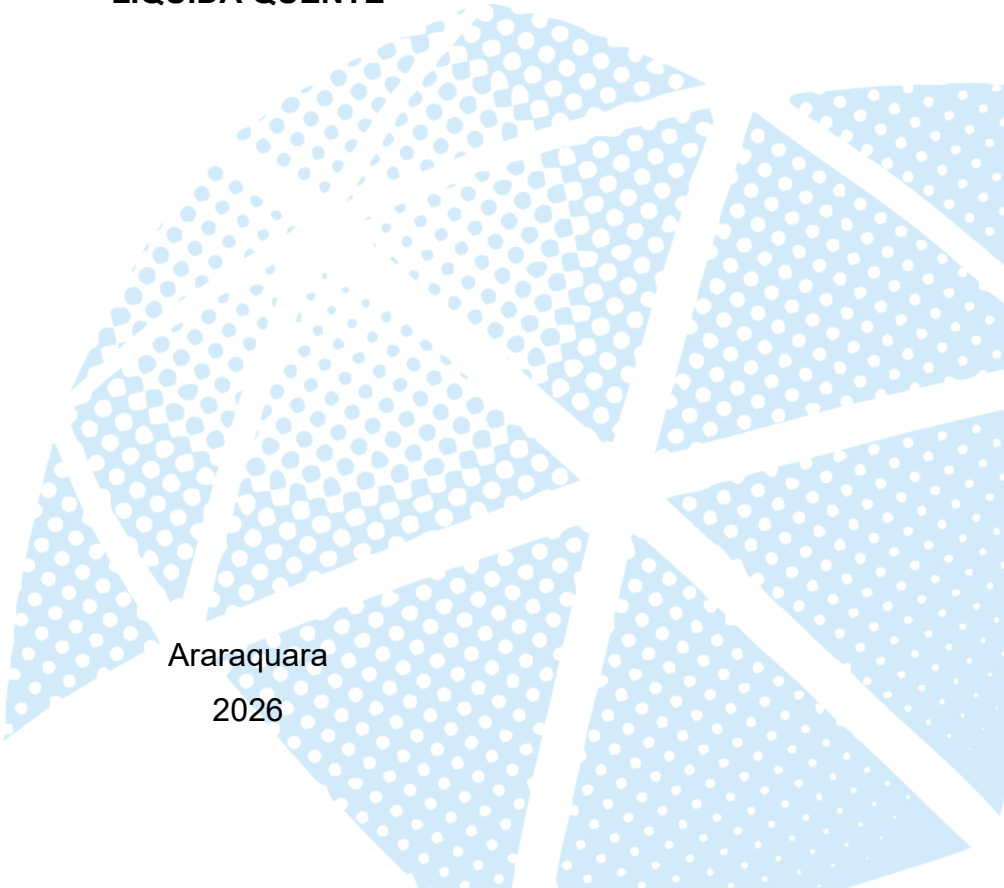


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

ANA LUA KITAGAWA SÁ

**SÍNTESE DE SILICALITA-1 NANOMÉTRICA E SUA ESTABILIDADE EM ÁGUA
LÍQUIDA QUENTE**

Araraquara
2026



ANA LUA KITAGAWA SÁ

**SÍNTESE DE SILICALITA-1 NANOMÉTRICA E SUA ESTABILIDADE EM ÁGUA
LÍQUIDA QUENTE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestra em Química.

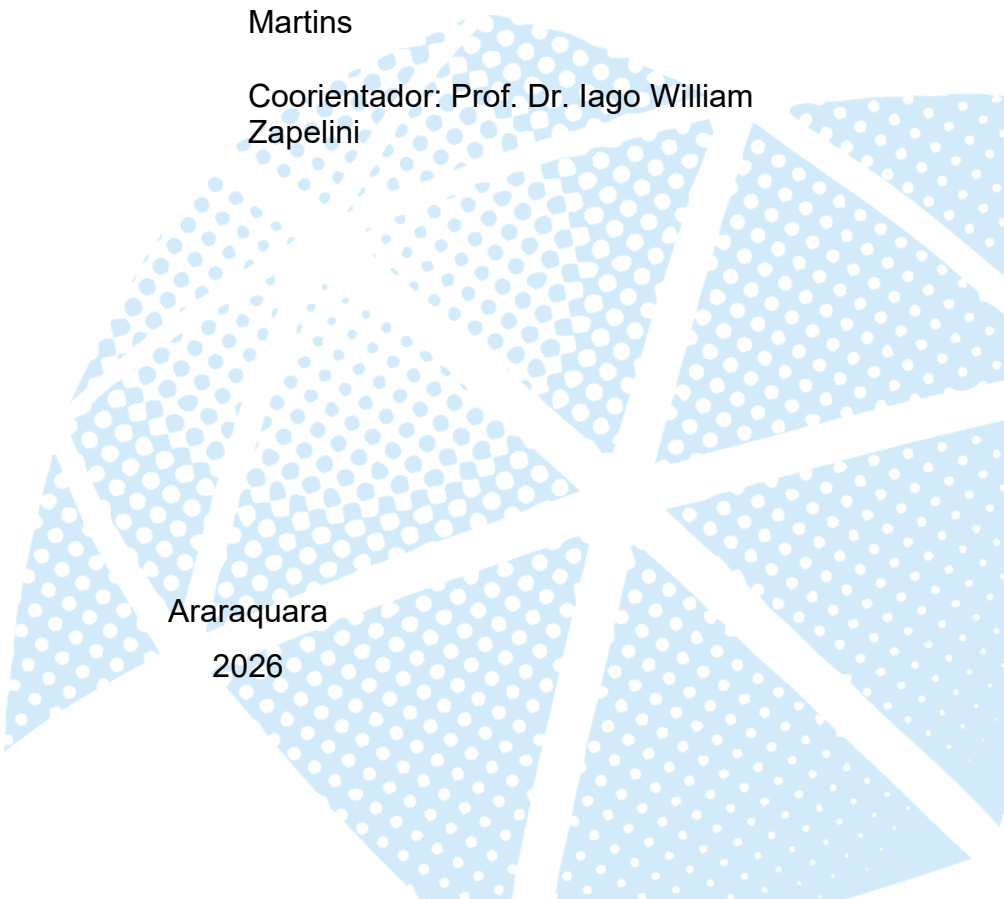
Área de Concentração: Zeólitas

Orientador: Prof. Dr. Leandro Pierroni
Martins

Coorientador: Prof. Dr. Iago William
Zapelini

Araraquara

2026



S111s Sá, Ana Lua Kitagawa
Síntese de silicalita-1 nanométrica e sua estabilidade em
água líquida quente / Ana Lua Kitagawa Sá. -- , 2026
53 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara,
Orientador: Leandro Pierroni Martins
Coorientador: Iago William Zapelini

1. Zeólitos. 2. Nanocristais. 3. Síntese. 4. Estabilidade
estrutural. 5. Água quente. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa desenvolvida neste trabalho apresenta potencial impacto tanto no campo científico quanto no industrial, contribuindo para o avanço do conhecimento em síntese de zeólitas. O estudo investiga de forma sistemática os parâmetros de síntese de zeólitas visando sua aplicação em reações com moléculas volumosas, como aquelas oriundas da biomassa, na presença de água. Em um cenário global marcado pela crescente necessidade de substituir recursos fósseis tradicionais por fontes renováveis, torna-se essencial otimizar reações de valorização da biomassa. Nesse contexto, as contribuições deste trabalho visam o desenvolvimento de zeólitas com propriedades aprimoradas para aplicações catalíticas nesse tipo de processo. Dessa forma, este trabalho está alinhado ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura, ao promover inovação científica no desenvolvimento de zeólitas com potencial aplicação na conversão da biomassa.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The research developed in this work presents potential impact in both the scientific and industrial fields, contributing to the advancement of knowledge in zeolite synthesis. This study systematically investigates zeolite synthesis parameters with the aim of enabling their application in reactions involving bulky molecules, such as those derived from biomass, in the presence of water. In a global scenario marked by the growing need to replace traditional fossil resources with renewable alternatives, optimizing biomass valorization reactions becomes essential. In this context, the contributions of this work aim at the development of zeolites with improved properties for catalytic applications in such processes. Therefore, this work is aligned with Sustainable Development Goal 9 – Industry, Innovation and Infrastructure by promoting scientific innovation in the development of zeolites with potential application in biomass conversion.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese de silicalita-1 nanométrica e sua estabilidade em água líquida quente

AUTORA: ANA LUA KITAGAWA SÁ

ORIENTADOR: LEANDRO PIERRONI MARTINS

COORDENADOR: COORDENADOR: IAGO WILLIAM ZAPELINI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 LEANDRO PIERRONI MARTINS
Data: 22/05/2026 11:04:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. LEANDRO PIERRONI MARTINS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Química / UNESP / Câmpus de Araraquara - IQAr

Documento assinado digitalmente
 ANDERSON JOEL SCHWANKE
Data: 21/05/2026 16:04:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ANDERSON JOEL SCHWANKE (Participação Virtual)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UFRGS - Porto Alegre/RS

Documento assinado digitalmente
 CHRISTIAN WITTEE LOPES
Data: 21/05/2026 15:24:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CHRISTIAN WITTEE LOPES (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal do Paraná - UFRP - Paraná/PR

Araraquara, 21 de maio de 2026.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	ANA LUA KITAGAWA SÁ 27/09/2002
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Sá, Ana Lua Kitagawa Sá, A. L. K.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Engenharia Química Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9537
Currículo Lattes	https://lattes.cnpq.br/5711955833506493
ORCID	https://orcid.org/0009-0000-6591-2850
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2020/2024	Graduação (Bacharelado em Química) UNESP, Instituto de Química, Campus Araraquara
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
KITAGAWA, A. L.; SANTAGNELI, S. H.; ZAPELINI, I. W.; MARTINS, L. Classical nucleation and growth synthesis of nanosized silicalite-1 and its stability in hot liquid water. Submetido ao Catalysis Today.	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	

48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2025, (Campinas).
Synthesis of Nanosized Zeolites with Enhanced Hydrothermal Stability. 2025.
(Pôster).

48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2025, (Campinas).
Minicurso Introdução ao planejamento de experimentos: teoria e aplicações. 2025.
(Minicurso).

48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2025, (Campinas).
Workshop Sustentabilidade e química verde nos protocolos: da bancada à
sociedade. 2025. (Workshop).

23º Congresso Brasileiro de Catálise, 2025, (Natal).
Improvement of water-tolerant nanosized silicalite-1 crystals. 2025. (Apresentação
oral feita pelo Prof. Leandro).

11º Ciclo de Palestras sobre Peneiras Moleculares, 2025, (Curitiba). Improvement
of water-tolerant nanosized silicalite-1 crystals. 2025. (Pôster).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço minha família pelo amor e as diversas formas de apoio que recebo, sou eternamente grata. É por vocês que sigo evoluindo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Iago William Zapelini, pelos ensinamentos partilhados e apoio para conclusão deste trabalho.

A todos os membros do Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), pela parceria e bons momentos, especialmente à Elen e Letícia por acompanharem toda minha trajetória no grupo, tornando-a mais divertida e prazerosa.

Aos amigos que fiz na graduação e pós-graduação pelas risadas e bons momentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa 131517/2024-4, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento por meio do Processo nº 2023/10544-0.

Ao Instituto de Química (IQ) e à UNESP pela infraestrutura, funcionários e auxílios, sendo possível a execução deste trabalho. Agradeço ao IQ por ser minha segunda casa durante esses 6 anos de formação acadêmica, profissional e pessoal.

“Grande loucura é querer ser sábio sozinho.”

(Reflexões ou sentenças e máximas morais, La Rochefoucauld, p. 41)

RESUMO

Zeólitas nanométricas apresentam melhorias no transporte de massa, porém frequentemente sofrem com baixa estabilidade hidrotérmica devido à elevada densidade de defeitos. Neste estudo, nanopartículas de silicalita-1, com tamanho médio de cristais sendo de aproximadamente 70 nm, foram sintetizadas por via hidrotérmica baseada na teoria clássica de nucleação e crescimento (CNG), promovendo uma nucleação homogênea rápida e limitando o crescimento cristalino por meio do controle da temperatura, do tempo de síntese e da concentração do direcionador orgânico de estrutura (TPAOH). A redução do tamanho das partículas foi governada principalmente pela diminuição da agregação dos cristalitos, e não pela redução proporcional do seu tamanho individual. Cristais menores apresentaram mais microdeformações e maior densidade de grupos silanol, o que levou a um colapso estrutural mais rápido em água líquida quente (190 °C). Uma estratégia de cura de silanóis, utilizando Na_2WO_4 , permitiu reduzir a densidade de defeitos. No entanto, cátions Na^+ residuais promoveram a degradação da estrutura devido à hidrólise. A remoção completa do sódio mostrou-se necessária para alcançar estabilidade hidrotérmica efetiva. Esses resultados evidenciam que tanto a minimização de defeitos quanto a eliminação de cátions extra-rede desestabilizantes são essenciais para a obtenção de zeólitas nanométricas estáveis em ambientes aquosos severos.

Palavras-chave: Silicalita-1; Zeólita nanométrica; Síntese; Água líquida quente.

ABSTRACT

Nanosized zeolites offer improved mass transport but often suffer from limited hydrothermal stability due to high defect density. In this study, silicalite-1 nanoparticles, with an average crystal size of approximately 70 nm, were synthesized via a classical nucleation and growth (CNG) hydrothermal route by promoting rapid homogeneous nucleation while restricting crystal growth through controlled temperature, time, and concentration of the organic structure-directing agent (TPAOH). Particle downsizing was mainly governed by reduced crystallite aggregation rather than proportional crystallite shrinkage. Smaller crystals exhibited higher microstrain and a higher silanol density, leading to rapid structural collapse in hot liquid water (190 °C). A silanol-healing strategy using Na₂WO₄ decreased defect density. However, residual Na⁺ cations promoted framework degradation due to hydrolysis. Complete removal of sodium was required to achieve true hydrothermal stability. These results highlight that both defect minimization and the elimination of destabilizing extra-framework cations are essential for obtaining water-tolerant nanosized zeolites for harsh aqueous environments.

Keywords: Silicalite-1; Nanosized zeolite; Synthesis; Hot liquid water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Exemplos de estruturas de zeólitas.....	16
Figura 2 –	Forma cristalina e sistema de canais da zeólita MFI.....	17
Figura 3 –	Orientação cristalográfica e sistema de canais da zeólita MFI quando TPAOH é utilizado como agente direcionador de estrutura.....	18
Figura 4 –	Estratégias para contornar a limitação difusional.....	20
Figura 5 –	Propriedades das zeólitas nanométricas.....	21
Figura 6 –	Representação dos diferentes tipos de silanóis.....	22
Figura 7 –	a) Gráfico representativo da taxa de nucleação e taxa de crescimento de zeólitas em função do tempo, b) etapas da formação de uma zeólita.....	24
Figura 8 –	Padrões de difração de raios X das amostras de silicalita-1 calcinadas (estrutura MFI)	31
Figura 9 –	Imagens de MEV das silicalitas-1, MET da amostra MFI-70 e distribuição de tamanho de partículas em nanômetros.....	31
Figura 10 –	a) Isotermas de fisissorção de N ₂ (-196 °C) e b) distribuição de tamanho de poros pelo método BJH das amostras de silicalita-1 calcinadas.....	33
Figura 11 –	a) Termogravimetria (TGA), b) termogravimetria diferencial (DTG) das amostras de silicalita-1 não calcinadas e c) TGA das amostras calcinadas hidratadas (para mostrar a interação da água com os grupos silanol ou cátion Na ⁺).....	35
Figura 12 –	Espectros de RMN de ²⁹ Si por polarização cruzada e pulso simples das amostras a) MFI-70 e b) MFI-1200, c) DRX na região 2θ de 22-25°, apresentando as diferenças mínimas entre as amostras MFI-70 e W-MFI-Na ⁺	36
Figura 13 –	a-c) Padrões de DRX das amostras de silicalita-1 antes e depois do tratamento em água líquida quente a 190 °C, d) cristalinidade relativa calculada a partir da integração da intensidade na região 2θ de 22-25°, e) representação esquemática da hidrólise das ligações Si-OH que são mais suscetíveis ao ataque em água quente.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condições da síntese para obtenção de zeólitas MFI puramente silícicas.....	27
Tabela 2 –	Características morfológicas e estruturais das amostras calcinadas de silicalita-1.....	32
Tabela 3 –	Propriedades texturais das amostras calcinadas de silicalita-1.....	33
Tabela 4 –	Razão Q^3/Q^4 extraída da deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNG	<i>Classical nucleation and growth</i>
CPMAS	<i>Cross-polarization magic angle spinning</i>
DGC	<i>Dry-gel conversion</i>
DRX	Difratometria de raios X
DTG	<i>Differential thermogravimetry</i>
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MR	<i>Member ring</i>
MTO	<i>Methanol-to-olefins</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
S-1	Silicalita-1
SAPO	<i>Silicoaluminophosphate</i>
SDA	<i>Structure-directing agent</i>
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
TGA	<i>Thermogravimetry</i>
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio
TS-1	Titânio silicalita-1
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Zeólitas	15
1.1.1	Zeólita de estrutura MFI	16
1.2	Difusão em zeólitas - Impacto na catálise	18
1.3	Zeólitas nanométricas e silanóis	20
1.4	Aspectos da síntese de zeólitas	23
1.5	Estratégias de síntese de zeólitas nanométricas	25
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	SEÇÃO EXPERIMENTAL	27
3.1	Síntese de silicalitas-1	27
3.2	Síntese de silicalita-1 contendo tungstênio	27
3.3	Testes de estabilidade	28
3.4	Caracterização das zeólitas	28
4	RESULTADOS	30
5	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42
	APÊNDICE	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 Zeólitas

O termo zeólita foi introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel F. Cronstedt, após observar a formação de efervescência na superfície de um mineral quando aquecido, hoje denominado como estilbita¹. O material aparentava estar “em ebulição”, razão pela qual foi denominado zeólita, do grego *zein* (ferver) e *lithos* (pedra). Posteriormente, verificou-se que esse fenômeno estava associado à presença de água no interior dos poros, a qual é liberada durante o aquecimento.

Historicamente referidas como peneiras moleculares, as zeólitas constituem uma classe importante de sólidos cristalinos microporosos com estrutura formada por unidades tetraédricas TO₄ (T denota átomo de Si e Al, ou heteroátomos, B, Ga, Ti, Ge etc.). As unidades TO₄ são interconectadas pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, estabelecendo ligações T-O-T que originam estruturas tridimensionais². Embora todas as zeólitas sejam formadas a partir de tetraedros TO₄, as diferentes formas de conectá-los criam uma variedade de estruturas zeolíticas. Atualmente, existem 264 tipos de estruturas de origem natural ou sintética, cada estrutura recebe um código de três letras maiúsculas atribuído pela *International Zeolite Association – IZA*³, alguns exemplos são retratados na Figura 1.

As estruturas das zeólitas se destacam pela presença de poros e cavidades bem definidos, com dimensões inferiores a 2 nm². O diâmetro de abertura dos canais está diretamente relacionado à quantidade de átomos T que compõem os anéis. Dessa forma, as zeólitas são usualmente classificadas de acordo com o tamanho de abertura dos poros, definido pelo número de membros do anel (MR, *member ring*). Estruturas com 8 MR são consideradas de poros pequenos, como as zeólitas CHA e LTA; aquelas com 10 MR são classificadas como poros médios, a exemplo da zeólita MFI; estruturas com 12 MR são consideradas de poros grandes, como as zeólitas BEA, FAU e MOR⁴; poros extragrandes (ELP, *extra-large-pore*) ultrapassam 12 MR, um exemplo é a zeólita ZEO-1 (estrutura JZO) que possui 16 MR em sua estrutura⁵.

As zeólitas apresentam um conjunto de propriedades estruturais e químicas que as tornam altamente versáteis, sendo utilizadas em diversas aplicações^{6,7}. Dentre essas propriedades destacam-se a elevada área superficial, alta capacidade de adsorção, composição química ajustável, estabilidade térmica, estrutura microporosa

bem definida com poros de dimensões moleculares, além do seu baixo impacto ambiental^{8,9}. Em função dessas características, as zeólitas são amplamente empregadas em três principais áreas: catálise, adsorção e troca iônica¹⁰.

O *Fluid Catalytic Cracking* - FCC é o exemplo mais relevante e antigo da aplicação industrial de zeólitas na catálise. Esse processo é amplamente utilizado em refinarias para a conversão de frações pesadas do petróleo em gasolina, utilizando a zeólita Y (estrutura FAU) como catalisador⁶. Na área de adsorção, os silicoaluminofosfatos (SAPO) têm se destacado como materiais promissores para a captura de CO₂, devido à sua alta seletividade e baixo custo¹¹. Já em processos de troca iônica, a zeólita A (estrutura LTA) é utilizada na formulação de detergentes, atuando como agente sequestrante de cátions Ca²⁺ e Mg²⁺, responsáveis pela dureza da água¹².

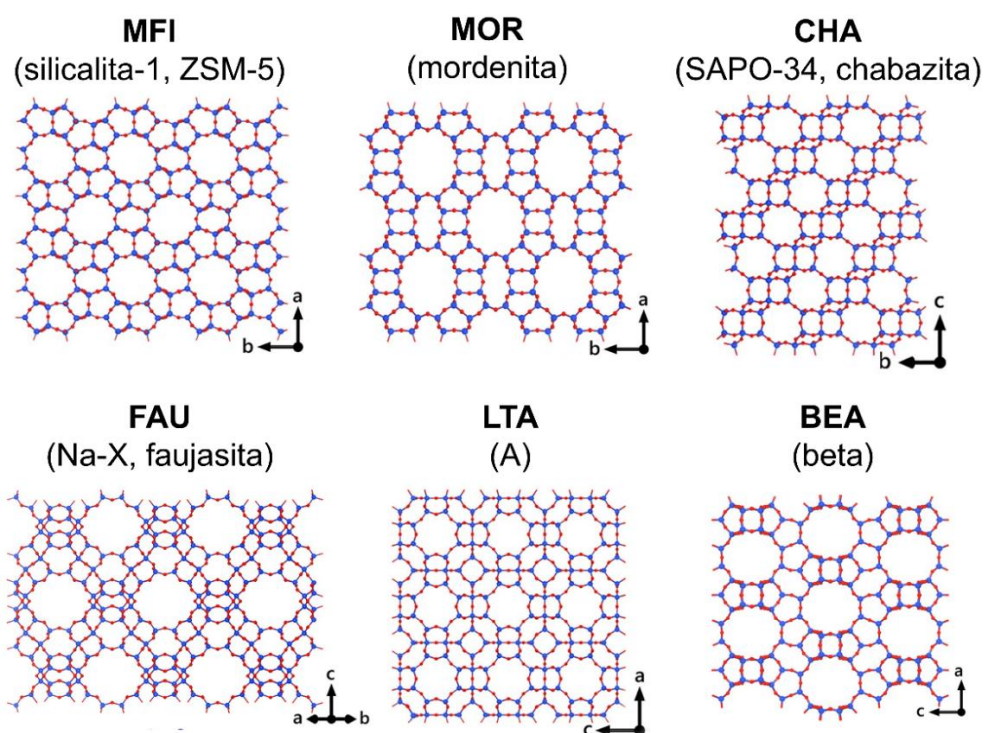


Figura 1 - Exemplos de estruturas de zeólitas. As esferas azuis são átomos de T = Al, Si e as esferas vermelhas, átomos de oxigênio. **Fonte:** Adaptado de Li *et al.*⁴

1.1.1 Zeólita de estrutura MFI

A zeólita de estrutura MFI é construída a partir de unidades pentasil, cada uma composta por oito anéis de cinco membros, que se organizam em cadeias por meio do compartilhamento de arestas. As cadeias pentasil conectam-se através do

compartilhamento de átomos de oxigênio nos vértices, formando uma rede tridimensional anisotrópica de poros¹³. Essa estrutura apresenta um sistema de canais formados por anéis de dez membros (10 MR), composto por canais retilíneos ($5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$) e canais sinusoidais ($5,1 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$) que se intersectam¹⁴, como apresentado na Figura 2.

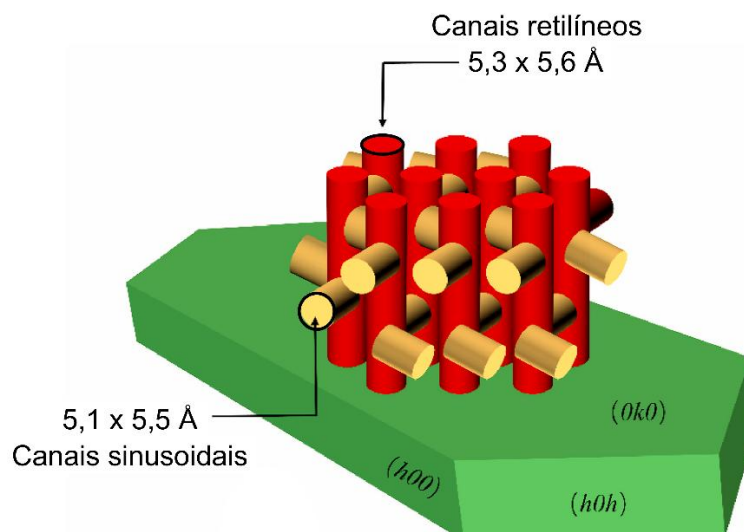


Figura 2 - Forma cristalina e sistema de canais da zeólita MFI. **Fonte:** Adaptado de Li *et al.*¹³

Quando o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) é utilizado como agente direcionador de estrutura, os cristais de MFI exibem uma morfologia característica em forma de “caixão” (*coffin shape*)¹³, sendo mais alongados no eixo *c* e mais curtos no eixo *b*, conforme ilustrado na Figura 3. Nessa representação, os canais sinusoidais estão orientados paralelamente ao eixo *a*, enquanto os canais retilíneos se estendem ao longo do eixo *b*.

A partir dessa organização estrutural, diferentes zeólitas com topologia MFI podem ser obtidas, dentre as quais se destacam a ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*), a TS-1 (titânio silicalita-1) e a S-1 (silicalita-1).

Em 1972, a zeólita ZSM-5 foi patenteada pela *Mobil Oil Corporation*, como resultado da incorporação de TPAOH em uma síntese hidrotermal¹⁵. Desde então, essa zeólita tem sido amplamente estudada devido à sua relevância nas indústrias química e petroquímica¹⁶, sendo aplicada em diferentes processos, como craqueamento¹⁷, alquilação¹⁸ e conversão do metanol¹⁹. A ZSM-5 é uma aluminossilicalita reconhecida pela sua elevada estabilidade térmica, acidez ajustável e sistema de canais bem definido, que confere seletividade e controle difusional¹⁹. A

substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} na estrutura da zeólita gera carga negativa, a qual é compensada por cátions extra-rede (como Na^+ , K^+) ou prótons. Quando o contra-íon é um próton, formam-se sítios ácidos de Brønsted¹⁴.

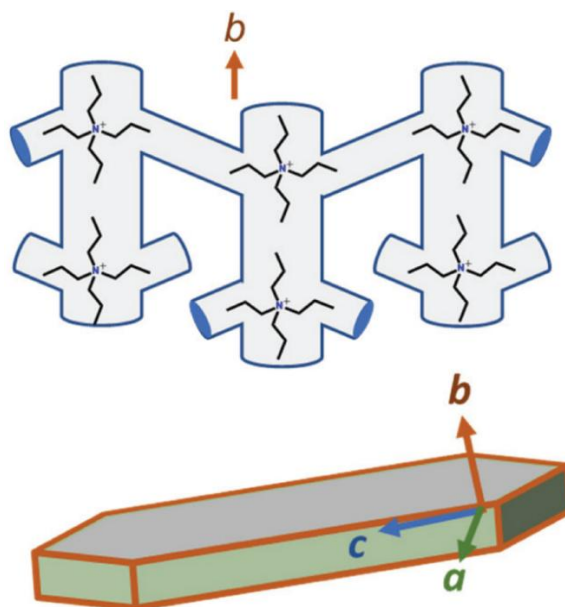


Figura 3 - Orientação cristalográfica e sistema de canais da zeólita MFI quando TPAOH é utilizado como agente direcionador de estrutura. **Fonte:** Adaptado de Yue *et al.*²⁰

A substituição isomórfica de silício por outros elementos é uma estratégia amplamente utilizada para modificar propriedades nas zeólitas. Nesse sentido, a incorporação de titânio na estrutura MFI, realizada por Taramasso e colaboradores²¹, resultou na obtenção da zeólita TS-1, caracterizada pela presença de sítios ácidos de Lewis estáveis, o que a torna um catalisador eficiente em diversas reações de oxidação^{22,23}. Por outro lado, a S-1 corresponde à forma puramente silícica da estrutura MFI, ou seja, com razão $\text{Si} / \text{Al} \rightarrow \infty$. A silicalita-1 foi sintetizada pela primeira vez em 1978 por Flanigen e colaboradores²⁴, utilizando íons fluoreto como agente mineralizante. Devido à simplicidade de sua composição, é frequentemente aplicada em estudos fundamentais sobre zeólitas²⁵.

1.2 Difusão em zeólitas - Impacto na catálise

A seletividade de forma é uma propriedade notável das zeólitas em processos catalíticos que se relaciona diretamente à sua estrutura microporosa bem definida^{6,10}. Essa seletividade é dividida em 3 tipos: seletividade de reagentes, quando moléculas

maiores que a abertura dos poros não conseguem acessar os sítios ativos dentro da estrutura e consequentemente não reagem; seletividade de produtos, quando somente alguns produtos formados dentro da zeólita conseguem sair da estrutura; e a seletividade de estados de transição, quando a geometria dos poros impõe restrições estéricas, favorecendo a formação de determinados estados de transição²⁶. Nesse contexto, a difusão, como mecanismo de transporte de massa, influencia diretamente na atividade e seletividade catalítica, ou seja, a mobilidade molecular intracristalina é um fator determinante para eficiência do processo catalítico^{27,28}.

Entretanto, os microporos (<2 nm), intrínsecos à estrutura zeolítica, geralmente impõem limitações ao transporte de massa, principalmente quando moléculas volumosas estão envolvidas^{9,29}. Nesse caso, apenas os sítios ativos localizados próximos às entradas dos poros ou na superfície externa tornam-se acessíveis, representando cerca de 5% do total de sítios ativos, o que restringe a eficiência catalítica³⁰. Além disso, as limitações difusionais também prolongam o tempo de permanência das moléculas no interior da zeólita³¹. O transporte lento favorece reações secundárias indesejadas, que podem formar depósitos de espécies carbonáceas (coque)³². Esse fenômeno está associado à dificuldade na difusão de moléculas volumosas para fora dos microporos, resultando em sua adsorção irreversível nos sítios ativos e, consequentemente, no bloqueio dos poros e desativação do catalisador^{28,33}.

Duas principais estratégias têm sido desenvolvidas para aumentar a acessibilidade aos sítios ativos e minimizar a limitação difusional^{30,34}, como ilustrado na Figura 4: 1) introdução de poros secundários com diâmetros maiores que 2 nm, formando zeólitas hierárquicas; 2) redução do tamanho do cristal à dimensão nanométrica (<100 nm)³¹. A primeira abordagem produz uma zeólita com dois níveis de diâmetro de poros, <2 nm (microporos) e >2 nm (meso- e/ou macroporos), caracterizando uma estrutura hierárquica³⁵. Esses materiais podem ser obtidos por modificações pós-síntese (*top-down*), como dessilicalização e desaluminização, ou durante a síntese (*bottom-up*), através dos métodos *hard templating* e *soft templating*³⁵. A criação de estruturas hierárquicas é uma forma eficaz para reduzir as limitações difusionais e aumentar o tempo de vida do catalisador³⁶. No entanto, essa abordagem pode levar à diminuição da quantidade de sítios ácidos, amorfização parcial da estrutura e a geração de porosidade não uniforme²⁸. Além disso, os

métodos *bottom-up* geralmente apresentam custos elevados, restringindo sua aplicação em larga escala³⁵.

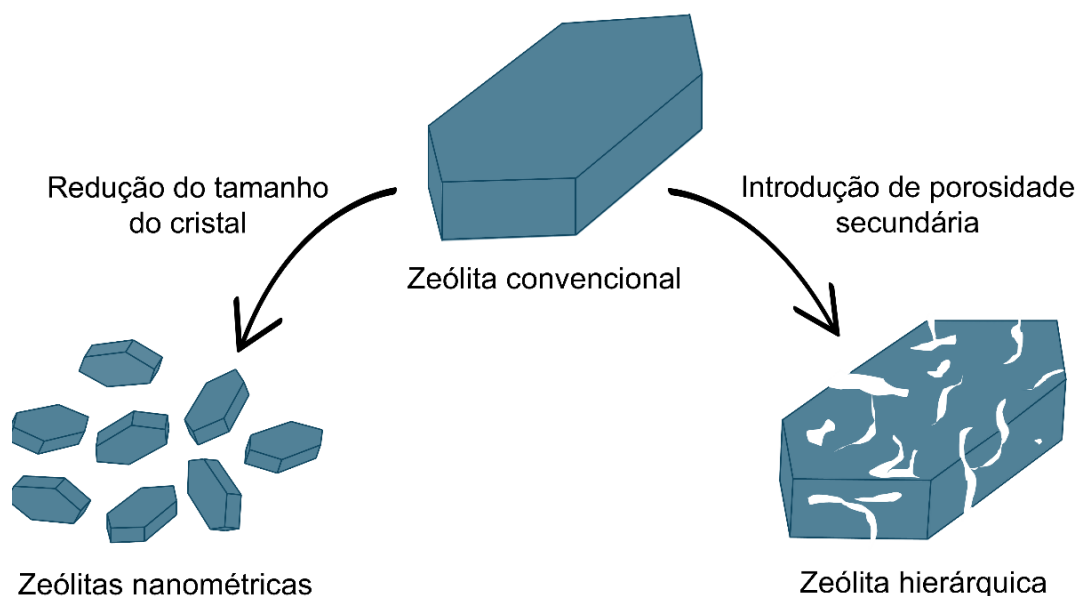


Figura 4 - Estratégias para contornar a limitação difusional. **Fonte:** Elaborado pela própria autora.

1.3 Zeólitas nanométricas e silanóis

A redução do tamanho dos cristais da zeólita para a escala nanométrica é uma estratégia eficiente para minimizar limitações difusionais e aumentar a acessibilidade aos sítios ativos, especialmente em reações envolvendo moléculas volumosas^{9,37}. Em comparação às zeólitas micrométricas convencionais, as zeólitas nanométricas apresentam uma área superficial externa maior e caminhos difusionais mais curtos, facilitando o transporte de massa ao longo da estrutura microporosa³⁸. Nesse contexto, há um interesse particular em obter cristais com tamanhos inferiores a 100 nm, pois, nessa faixa, os efeitos relacionados ao aumento da área externa e à diminuição da limitação difusional tornam-se mais pronunciados^{7,30,31}. As características das zeólitas nanométricas estão resumidas na Figura 5.

Como resultado dessas propriedades, as zeólitas nanométricas consistentemente apresentam desempenho superior em processos catalíticos quando comparadas às suas análogas micrométricas⁹. Em reações de conversão do metanol para olefinas (MTO), por exemplo, a ZSM-5 (estrutura MFI)^{39,40} e a SAPO-34 (estrutura CHA)^{41,42} apresentaram maior seletividade e aumento significativo do tempo de vida

quando sintetizados na escala nanométrica. De forma semelhante, zeólitas Sn-beta (estrutura BEA) nanométricas melhoraram a conversão da frutose na isomerização da glicose, além de exibirem maior estabilidade^{43,44}. Em um outro estudo, zeólitas MOR e BEA com tamanhos de cristais abaixo de 50 nm apresentaram desempenho catalítico superior nas reações de Friedel-Crafts e na hidroconversão de n-hexadecano (n-C₁₆) comparado às suas análogas micrométricas³¹. Na reação de hidroconversão de n-C₁₆, obteve-se um rendimento de 29,3% utilizando a zeólita BEA nanométrica, enquanto a micrométrica alcançou apenas 14,6%. Esse resultado está associado à redução do tempo de permanência dos intermediários olefínicos em cristais menores, limitando reações secundárias⁴⁵.

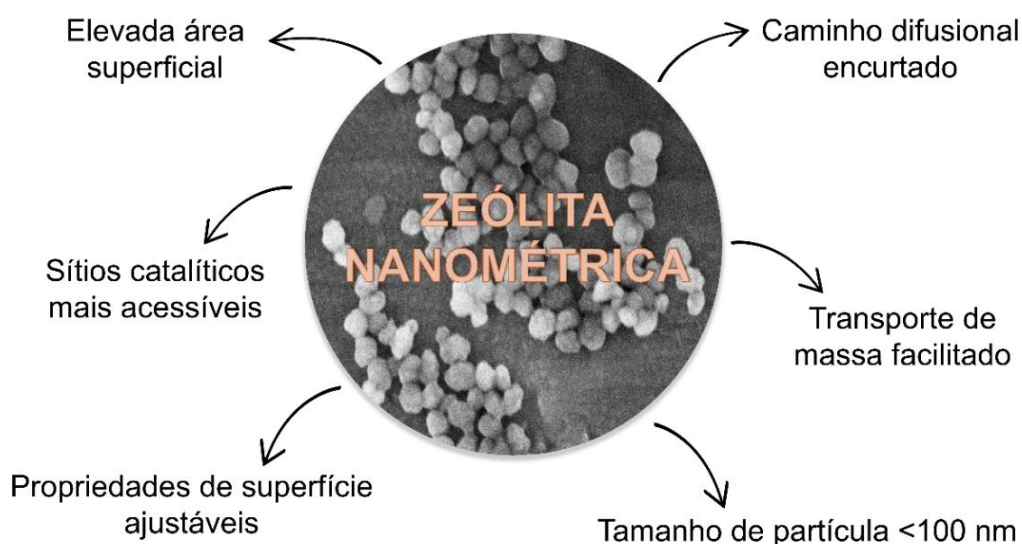


Figura 5 - Propriedades das zeólitas nanométricas. **Fonte:** Elaborado pela própria autora.

Um ponto relevante associado à redução do tamanho dos cristais da zeólita para a escala nanométrica é o aumento da concentração de defeitos estruturais, em especial defeitos silanóis (Si-OH), presentes no interior da estrutura e na superfície externa^{38,46}. Na Figura 6, estão representados diferentes tipos de silanóis divididos em três categorias: silanol externo isolado, defeitos de conectividade e defeitos de vacância. Os silanóis internos resultam, geralmente, de cargas não compensadas na rede zeolítica, enquanto os silanóis externos são necessários para completar a valência dos átomos de oxigênio uma vez que o cristal para de crescer⁴⁶. A concentração e a natureza dos silanóis são tipicamente avaliadas por espectroscopias de RMN e FTIR, visto que essas técnicas são sensíveis às diferentes configurações dos grupos hidroxila⁴⁷. Nessas caracterizações são analisadas principalmente as

frequências de estiramento O-H (FTIR) e os deslocamentos químicos dos prótons associados (RMN)^{47,48}.

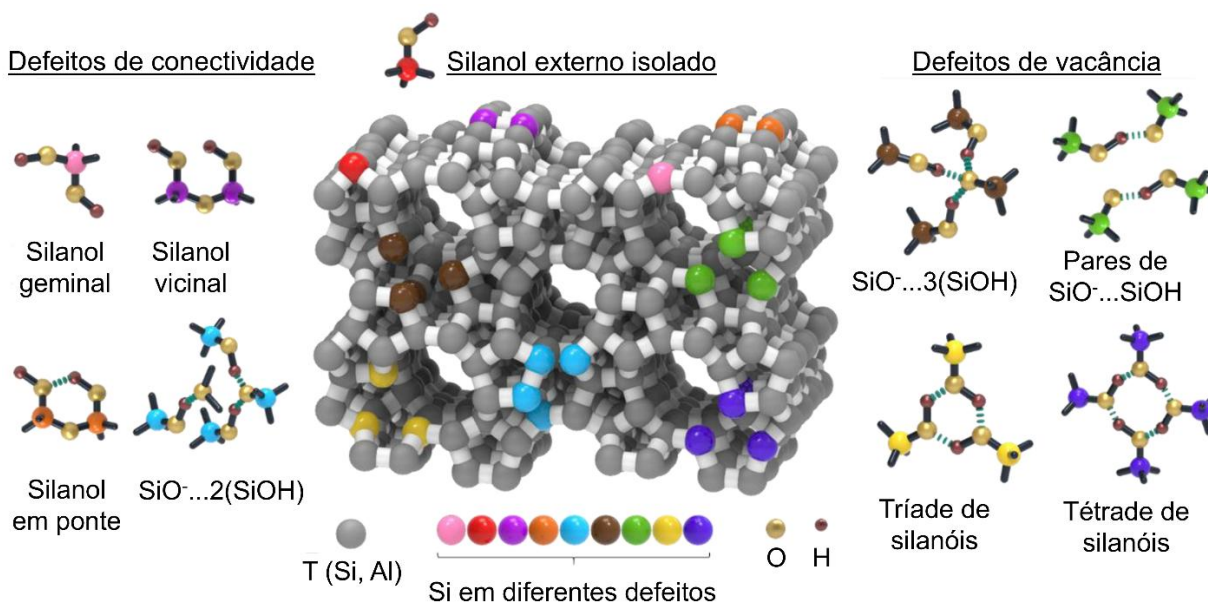


Figura 6 - Representação dos diferentes tipos de silanóis. **Fonte:** Adaptado de Mintova et al.⁴⁶

Os silanóis influenciam propriedades fundamentais das zeólitas, como acidez, estabilidade e hidrofiliabilidade⁴⁹. Nesse contexto, Resasco e colaboradores realizaram um estudo sistemático sobre os fatores que influenciam a estabilidade de zeólitas em água líquida quente, incluindo sítios ácidos de Brønsted, o tipo de estrutura, defeitos silanóis e cátions de alumínio extra-rede⁵⁰. Os resultados indicaram que a densidade de silanóis é o fator determinante para a susceptibilidade da zeólita em água líquida quente. Isso ocorre porque esses grupos formam regiões hidrofílicas que favorecem a adsorção de moléculas de água na superfície, facilitando a hidrólise e, por consequência, o colapso estrutural⁵⁰.

Diante desse problema, diversas pesquisas têm focado na cura de defeitos silanóis em zeólitas. Nessa perspectiva, o efeito da calcinação (tratamento térmico) na cura de defeitos em zeólitas MFI foi investigado⁵¹. Os defeitos do tipo $\text{Si-O}^- \dots \text{HO-Si}$ desapareceram durante o aquecimento devido à reação de condensação dos grupos silanol, formando ligações Si-O-Si . Contudo, a presença de uma banda em 3730 cm^{-1} no espectro de FTIR, característica de Si-OH isolado, indica que a cura é apenas parcial. Outra estratégia envolve a reação com organosilanos, como trimetilclorosilano (TMS)⁵² e etiltriclorosilano (ETS)⁵⁰. Nesse caso, a formação de

ligações Si-O-Si depende da proximidade e orientação favorável entre os grupos silanol, ou seja, esse método é mais eficiente para ninhos de silanol do que para silanóis isolados na superfície externa⁴⁶.

Uma alternativa que tem sido explorada para a cura de defeitos silanóis em zeólitas é a incorporação de metais⁴⁶. Mintova e colaboradores desenvolveram uma metodologia baseada na introdução de tungstênio na estrutura zeolítica, o que resultou na obtenção de cristais nanométricos de silicalita-1 (estrutura MFI) sem defeitos silanóis³⁸. A metodologia consiste em uma síntese *one-pot*, na qual o tungstato de sódio (Na_2WO_4) é adicionado à solução precursora durante a etapa de agitação. A incorporação de tungstênio na rede previne a geração de grupos silanol ao estabelecer ligações W-O-Si. Em um outro trabalho, foi realizado um tratamento hidrotérmico pós-síntese para introduzir molibdênio em zeólitas MFI puramente silícicas⁵³. Os cristais Mo-MFI apresentaram quantidades insignificantes de defeitos silanóis, conforme resultados de caracterizações espectroscópicas (^{29}Si RMN, ^1H RMN e IR).

1.4 Aspectos da síntese de zeólitas

A teoria clássica de nucleação e crescimento (CNG) é amplamente utilizada como base para compreender o mecanismo de formação de partículas⁵⁴. A partir desse conceito, o processo de cristalização de zeólitas pode ser dividido em duas etapas principais: nucleação e crescimento cristalino^{55,56}. Durante a nucleação, formam-se os primeiros núcleos cristalinos, correspondentes às menores unidades estruturais com organização cristalina definida⁵⁵. A nucleação pode ser classificada como homogênea, quando é induzida somente pela solução, ou heterogênea, quando há interferência de material externo na solução⁵⁷. Após a formação dos núcleos, inicia-se o crescimento cristalino, que envolve a incorporação de espécies presentes na solução à superfície dos núcleos, promovendo o aumento do tamanho das partículas⁵⁷. O processo de crescimento do cristal é representado por uma curva de cristalização em forma de S (Figura 7a).

A primeira síntese de zeólitas foi reportada em 1862, no estudo de Claire Deville envolvendo a preparação da levinita⁵⁸. Posteriormente, Barrer e colaboradores desenvolveram a síntese hidrotérmica, baseada na reprodução das condições de formação natural das zeólitas em ambiente controlado, utilizando meios alcalinos e

temperaturas elevadas¹⁵. Desde então, essa abordagem tem sido amplamente explorada e aprimorada.

A síntese hidrotérmica é realizada em sistemas fechados, comumente em autoclaves contendo uma solução precursora composta por fontes de silício e alumínio, em meio alcalino, sob temperaturas na faixa de 80 - 200 °C e pressão autógena^{7,10}. O sistema inicial pode incluir mineralizantes (OH^- , F^-) e agentes direcionadores de estrutura (SDAs), também denominados *templates*, que atuam na orientação e estabilização da rede^{9,56}. Os SDAs podem ser inorgânicos, como cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos⁵⁹, ou moléculas orgânicas carregadas positivamente, sendo usualmente cátions tetra-alquilamônio (TAA^+)⁵⁶, como o tetrapropilamônio (TPA^+). De modo simplificado, a formação da estrutura zeolítica envolve a organização de unidades tetraédricas TO_4 ao redor dessas espécies direcionadoras, resultando na rede cristalina característica, conforme ilustrado na Figura 7b.

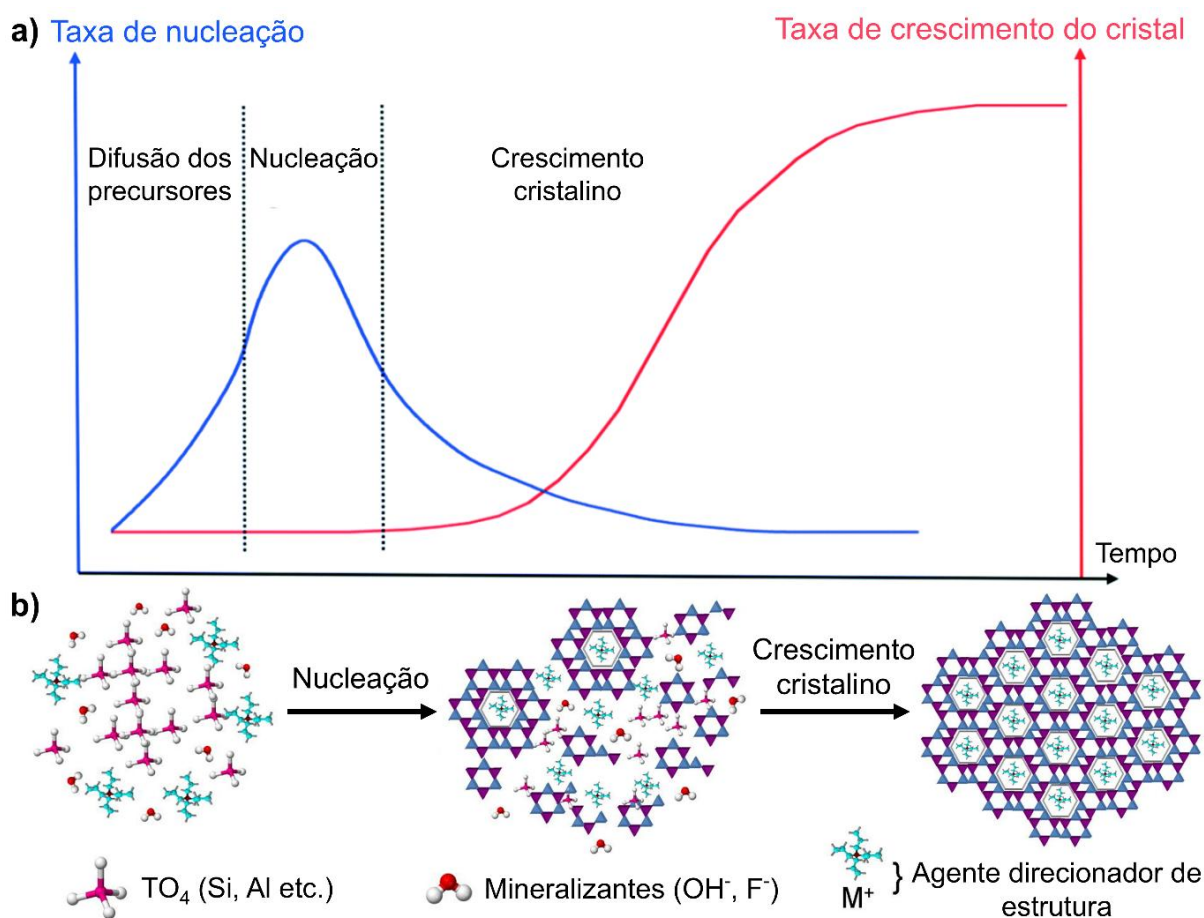


Figura 7 - a) Gráfico representativo da taxa de nucleação e taxa de crescimento de zeólitas em função do tempo, b) etapas da formação de uma zeólita. **Fonte:** Adaptado de Mintova et al.⁵⁵

1.5 Estratégias de síntese de zeólitas nanométricas

A síntese de zeólitas nanométricas tem sido amplamente explorada, com o desenvolvimento de diferentes metodologias ao longo dos últimos anos^{7,9,37}. Tradicionalmente, as zeólitas nanométricas são obtidas por via hidrotérmica, utilizando soluções precursoras límpidas^{9,38}. Para a formação de nanocristais, é essencial o controle cuidadoso dos parâmetros de síntese, como a composição da solução, tempo, temperatura, de modo a favorecer a nucleação ao invés do crescimento cristalino²⁹. Por exemplo, o aumento da concentração de SDA na solução precursora promove uma nucleação mais rápida, resultando em cristais menores e com distribuição de tamanho mais estreita⁹. Além da síntese hidrotérmica convencional, outras metodologias têm sido propostas para a obtenção de zeólitas nanométricas.

A síntese via crescimento confinado baseia-se no princípio de que o tamanho dos cristais é limitado pelo espaço disponível, o qual é definido por barreiras físicas²⁹. O primeiro exemplo dessa abordagem foi publicado por Madsen e Jacobsen em 1999, que sintetizaram cristais nanométricos de ZSM-5 no interior dos poros de partículas de carbono e, em seguida, removeram a matriz por combustão para obter os nanocristais⁶⁰. Posteriormente, outros materiais, como matrizes orgânicas e hidrogéis poliméricos, passaram a ser empregados como alternativas aos moldes de carbono²⁹.

A conversão de *dry-gel* (DGC) é uma abordagem alternativa ao método hidrotérmico convencional para a síntese de nanocristais²⁹. Nesse método, a cristalização ocorre a partir de um gel seco em presença de vapor gerado por uma pequena quantidade de água, mantida separada do material em um sistema fechado⁶¹. Como exemplo, cristais de silicalita-2 (estrutura MEL) com tamanhos entre 70 e 90 nm foram obtidos por DGC⁶². Entre as principais vantagens desse método destacam-se menor quantidade de SDA e tempo de cristalização mais curto em comparação à síntese hidrotérmica convencional⁶¹.

A irradiação de micro-ondas é um método de aquecimento não convencional amplamente empregado na síntese de zeólitas⁶³. Esse procedimento garante aquecimento rápido e homogêneo da mistura reacional, acelerando a nucleação e favorecendo a formação de cristais menores com distribuição de tamanho mais uniforme^{9,63}. Em um estudo realizado por Jhung e colaboradores⁶⁴, a síntese da SSZ-13 (estrutura CHA) assistida por micro-ondas resultou em partículas inferiores a 50

nm em 1 h de reação, em comparação, o aquecimento convencional por estufa gerou partículas de 600 nm após 6h. De forma similar, a aplicação de ultrassom (20 kHz - 10 MHz) na síntese de zeólitas também contribui para a redução do tempo de cristalização, ao diminuir o período de indução. Além disso, a ultrasonicação influencia o tamanho e a morfologia dos cristais, favorecendo a formação de nanopartículas⁶⁵.

Recentemente, Mintova e colaboradores propuseram uma abordagem pós-síntese para diminuir o tamanho dos cristais zeolíticos através da aplicação de uma prensa hidráulica. Nesse método, a pressão unidimensional atua como uma força mecânica que reduz cristais micrométricos de ZSM-5⁶⁶ e offretita⁶⁷ à escala nanométrica, mantendo as propriedades físico-químicas das zeólitas originais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é obter, por síntese hidrotérmica, zeólitas silicalita-1 de estrutura MFI com tamanho de partícula nanométrico (<100 nm) e elevada estabilidade em água líquida quente.

2.2 Objetivos específicos

- a) Estudar sistematicamente a influência dos parâmetros da síntese hidrotérmica, temperatura de cristalização, tempo de síntese e concentração de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) como agente direcionador de estrutura, no controle do tamanho de partícula;
- b) Estabelecer um protocolo de síntese hidrotérmica para a obtenção de silicalita-1 com tamanho de partícula inferior a 100 nm;
- c) Obter silicalita-1 nanométrica contendo tungstênio, como estratégia de cura de defeitos silanóis;
- d) Avaliar a estabilidade das zeólitas sintetizadas em água líquida quente (190 °C).

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de silicalita-1

As amostras de silicalita-1 (estrutura MFI) foram preparadas por meio de síntese hidrotérmica, com base no método descrito por Medeiros-Costa e colaboradores⁵³. A composição molar das soluções precursoras utilizadas para a obtenção das amostras de zeólita MFI, bem como as respectivas condições hidrotérmicas, estão apresentadas na Tabela 1. Em um procedimento típico, adicionou-se água deionizada ao hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 1,0 mol L⁻¹ em H₂O, Sigma-Aldrich), seguida da adição de ortossilicato de tetraetila (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich). A solução resultante foi mantida sob agitação por 18 h à temperatura ambiente, a fim de promover a hidrólise do TEOS. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com Teflon e submetida a tratamento hidrotérmico sob condições estáticas e autógenas. Após a cristalização, o sólido foi recuperado por centrifugação (26200 rpm) e lavado cinco vezes com água deionizada. As amostras foram secas e, em seguida, calcinadas a 550 °C por 5 h, com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, para remoção do direcionador orgânico de estrutura. As amostras foram denominadas MFI-x, em que x corresponde ao tamanho médio de partícula em nanômetros observado por microscopia eletrônica (x = 70, 100, 170, 330 ou 1200).

Tabela 1 - Condições da síntese para obtenção de zeólitas MFI puramente silícicas.

Amostra	Composição molar	Tempo (h)	Temperatura (°C)
MFI-70	1 SiO ₂ : 0,28 TPAOH: 12 H ₂ O	28	80
MFI-100	1 SiO ₂ : 0,28 TPAOH: 12 H ₂ O	28	90
MFI-170	1 SiO ₂ : 0,28 TPAOH: 40 H ₂ O	28	90
MFI-330	1 SiO ₂ : 0,28 TPAOH: 40 H ₂ O	360	140
MFI-1200	1 SiO ₂ : 0,14 TPAOH: 40 H ₂ O	360	170

3.2 Síntese de silicalita-1 contendo tungstênio

A amostra contendo tungstênio foi sintetizada a partir da solução precursora de composição molar igual a 1 SiO₂: 0,02 WO₃: 0,28 TPAOH: 12 H₂O, seguindo procedimento adaptado da literatura³⁸. Inicialmente, 0,5144 g de tungstato de sódio

di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 17,14 g de solução de TPAOH. Em seguida, 12,86 g de TEOS foram adicionados gota a gota sob agitação. A mistura permaneceu sob agitação por 18 h à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com Teflon e aquecido a 80 °C por 28 h. Após o tratamento hidrotérmico, o sólido obtido foi recuperado por centrifugação (26200 rpm), lavado cinco vezes com água deionizada, seco e calcinado (550 °C por 5 h). A amostra obtida na forma sódica foi denominada W-MFI- Na^+ . Para obter a forma protônica, a amostra calcinada foi submetida a troca iônica utilizando solução 2,5 mol L^{-1} de nitrato de amônio durante 1 h (1 g de sólido em 16,15 mL de H_2O seguida da adição de 670 μL da solução de NH_4NO_3). O procedimento foi repetido duas vezes para assegurar a completa substituição do sódio. Por fim, o material foi lavado com água deionizada, seco e novamente calcinado a 550 °C por 5 h, a fim de obter a forma livre de sódio, denominada W-MFI-H.

3.3 Testes de estabilidade

A susceptibilidade das silicalitas-1 à água líquida quente foi avaliada através de testes de estabilidade realizados em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com Teflon. Em um experimento típico, 0,5 g da zeólita previamente calcinada e 25 mL de água deionizada foram adicionadas à autoclave. O sistema foi fechado e mantido na estufa a 190 °C por 24 h sob condições estáticas. Esses testes foram empregados para avaliar a estabilidade hidrotérmica dos materiais, simulando condições severas de catálise em fase líquida. A temperatura de 190 °C corresponde ao limite operacional da autoclave de Teflon utilizada. Após o resfriamento da autoclave, o sólido foi recuperado por centrifugação e seco na estufa a 80 °C. As amostras submetidas a esse teste foram identificadas com o sufixo H_2O ao nome original.

3.4 Caracterização das zeólitas

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram medidos em um sistema Rigaku SmartLab SE utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 20 mA) e aquisição 2θ na faixa de 5 a 40° com passo de 0,02°. A estrutura MFI de cada amostra foi confirmada através do

método de refinamento de Rietveld no software TOPAS® 4.2 utilizando o CIF presente na base de dados da IZA.

Isotermas de fisissorção de nitrogênio foram obtidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 Plus. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A área superficial externa e o volume de microporos foram calculados pelo método *t-plot* aplicando na equação de Harkins-Jura. A distribuição do tamanho de poros foi analisada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram coletadas em um FEI Magellan 400 L operando a 3kV. Os sólidos foram dispersos em isopropanol e submetidos a ultrassonicação para promover a desaglomeração. A suspensão foi depositada em um porta amostras de alumínio e seca. O software ImageJ foi utilizado para avaliar a distribuição de tamanho das partículas. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi adquirida em um FEI Tecnai G2F20 operando a 200 kV.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em uma termobalança modelo SDT-Q600. Inicialmente, as amostras não calcinadas foram aquecidas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h para dessorção da água e posteriormente aquecidas de 100 até $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Enquanto as amostras calcinadas foram mantidas por 24 h em um dessecador contendo uma solução saturada de CaCl_2 . Após hidratação, foram aquecidas até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) com rotação no ângulo mágico (MAS) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III HD (9,4 T) equipado com uma sonda de 4 mm. Os espectros de ^{29}Si foram coletados com frequência de rotação de 10 kHz. Os experimentos de polarização cruzada ($^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CPMAS) foram realizados utilizando tempo de contato de 4 ms e *delay* de 3 s. Os espectros de ^{29}Si MAS por excitação direta foram registrados utilizando pulso de 3,2 μs e *delay* de 300 s, nessas condições avaliou-se também a presença de W na amostra sintetizada com Na_2WO_4 . Durante todas as aquisições, foi aplicada a desacoplagem de prótons utilizando a sequência de pulso TPPM.

A análise química para determinar a quantidade de sódio presente nas amostras W-MFI- Na^+ e W-MFI-H foi realizada através da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Avio 200, PerkinElmer). O procedimento de abertura das amostras consistiu em suspender 100 mg de zeólita em 1 mL de água deionizada, seguida da adição de 0,1 mL de H_2SO_4 e 1 mL de HF 40%

m/m, respectivamente. A suspensão foi aquecida a 100 °C até ficar úmida e viscosa, em seguida a amostra foi diluída em 100 mL de água deionizada.

4 RESULTADOS

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das amostras calcinadas de silicalita-1 sintetizadas sob diferentes condições experimentais. O tamanho médio de partículas foi determinado a partir das micrografias de MEV (Figura 9). Para as amostras com morfologia esferoide (MFI-330, MFI-170, MFI-100 e MFI-70), o tamanho de partícula foi definido pelo diâmetro medido. Para a amostra MFI-1200, foi considerada a maior dimensão do cristal (eixo longitudinal). Os difratogramas de raios X foram refinados pelo método de Rietveld (Figuras 1A e 2A no Apêndice), apresentando boa concordância entre os perfis calculados e experimentais, com valores de Rwp variando entre 4,03 e 11,78. Os resultados do refinamento das amostras calcinadas revelaram a formação de zeólitas de topologia MFI, cristalizadas na fase monoclinica. Observa-se que a redução do tamanho de partícula reflete em alterações significativas nos difratogramas, caracterizadas pelo alargamento dos picos de difração e diminuição de suas intensidades.

Baseado nos resultados do refinamento, o tamanho de cristalito foi estimado (Tabela 2) e comparado com o tamanho de partícula determinado por microscopia. A amostra MFI-1200 é composta por cristalitos de aproximadamente 82 nm, enquanto a amostra MFI-70 é composta por cristalitos de 30 nm. Para zeólitas de estrutura MFI, é estabelecido que essas partículas formam através da agregação de nanocristais^{68,69}. A Tabela 2 indica que o tamanho de partícula decresceu cerca de 17 vezes, enquanto o tamanho de cristalito diminuiu apenas por um fator de 3. Esse comportamento indica que a redução do tamanho de partícula é governada pela diminuição do grau de agregação dos cristalitos, uma vez que o domínio coerente de difração reduz para uma menor extensão.

Observa-se também uma tendência de diminuição no volume de cela unitária (de 5,345 para 5,305 nm³) ao comparar a MFI-1200 e a MFI-70. Em nanopartículas, a descontinuidade da rede nas bordas dos cristais promove a reorganização estrutural nas regiões periféricas⁷⁰, levando ao encurtamento das distâncias interatômicas como forma de compensar a instabilidade superficial. Além disso, a maior área superficial

externa de cristais menores tende a aumentar a densidade de grupos silanol terminais (Si-OH) na superfície⁷¹. As interações entre esses grupos e a formação de ligações de hidrogênio podem induzir a microdeformação, contribuindo para a contração da cela unitária⁷². Em concordância, a microdeformação (ϵ_0) aumenta de 0,023 para 0,059.

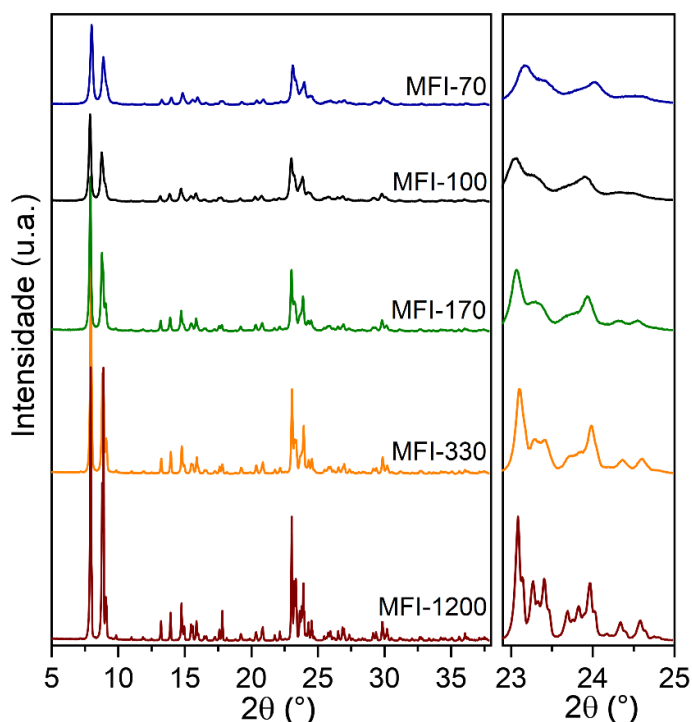


Figura 8 - Padrões de difração de raios X das amostras de silicalita-1 calcinadas (estrutura MFI).

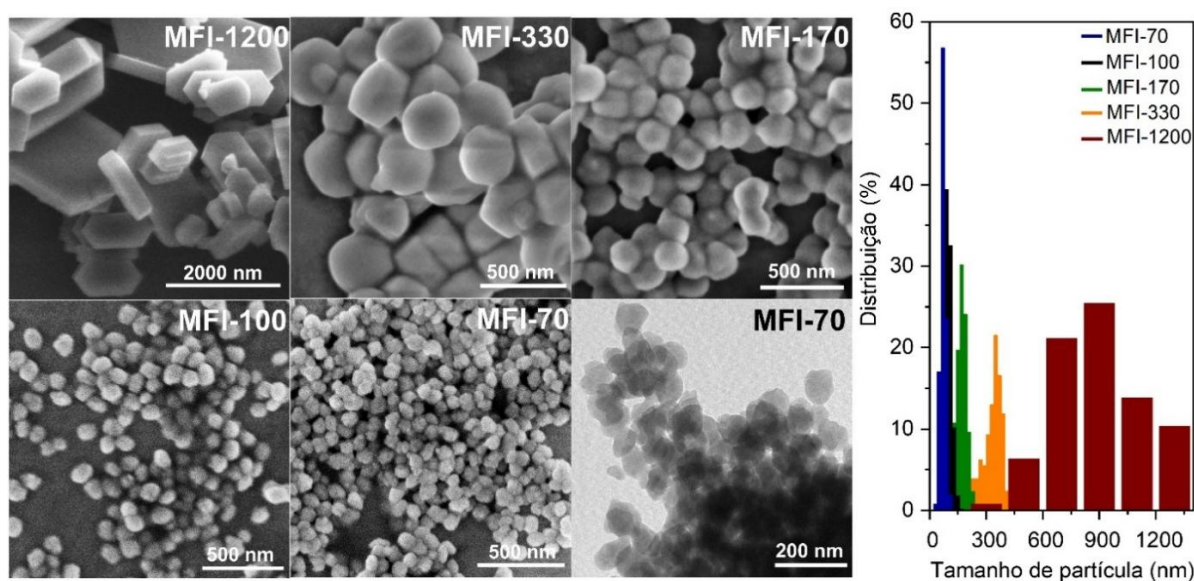


Figura 9 - Imagens de MEV das silicalitas-1, MET da amostra MFI-70 e distribuição de tamanho de partículas em nanômetros.

Tabela 2 - Características morfológicas e estruturais das amostras calcinadas de silicalita-1.

Amostra	Tamanho de partícula (nm) ^a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume de cela unitária (nm ³)	Beta (°) ^b	ϵ_0
MFI-70	72	29,3	5,305	90,5	0,059
MFI-100	98	33,1	5,326	90,5	0,003
MFI-170	170	44,9	5,343	90,5	0,002
MFI-330	327	63,9	5,346	90,6	0,002
MFI-1200	1202	81,7	5,345	90,6	0,023

^a Medidas feitas a partir das imagens de MEV.

^b Valores obtidos pelo refinamento de Rietveld para a fase MFI monoclinica.

A partir das isotermas de fisissorção (Figura 10), o volume de microporos e a área superficial externa foram determinados pelo método *t-plot* (Tabela 3). Ambos variaram de forma consistente com a diminuição do tamanho de partícula. A amostra MFI-70 apresenta o menor volume de microporos (0,11 mL g⁻¹) e a maior área superficial externa (43,8 m² g⁻¹). A distribuição de tamanho de poros pelo método BJH mostra uma contribuição centrada em ~100 nm para a MFI-170, que se torna mais pronunciada e se desloca para ~35 nm na MFI-70. Esse comportamento é consistente com a porosidade interpartícula decorrente do empacotamento de partículas nanométricas. Dessa forma, esses poros não estão associados à microporosidade intrínseca da estrutura MFI. Espera-se uma maior população de vazios interpartícula em partículas menores, devido à sua maior tendência à agregação, o que gera espaços vazios entre partículas ou agregados.

Esses resultados confirmam que o procedimento de síntese adotado, com variação da temperatura (80-170 °C), do tempo de síntese (28-360 h), da quantidade molar do agente direcionador de estrutura orgânico TPAOH (0,14-0,28) e da razão molar de água (12-40), segue o mecanismo clássico de nucleação e crescimento (CNG). A amostra MFI-70 foi obtida por meio da promoção de nucleação rápida, concomitante à supressão do crescimento cristalino subsequente. Isso foi alcançado mantendo-se uma mistura reacional altamente supersaturada (razão molar de TPAOH de 0,28 e razão molar de água de 12; ver Tabela 1) e, do ponto de vista cinético, empregando uma baixa temperatura de síntese (80 °C) e um curto tempo de cristalização (28 h). A alta concentração de espécies químicas, decorrente do baixo teor de água, aumentou a supersaturação, acelerou a nucleação homogênea e levou à formação de vários núcleos pequenos. Simultaneamente, a elevada concentração

de TPAOH promoveu interações eletrostáticas com ânions silicato, resultando na formação de pares iônicos $\text{TPA}^+\text{-SiO}^-$. Nessas condições, as espécies TPA^+ atuam como direcionadores de estrutura, favorecendo a formação de pequenos núcleos de zeólita e dificultando o crescimento cristalino adicional.

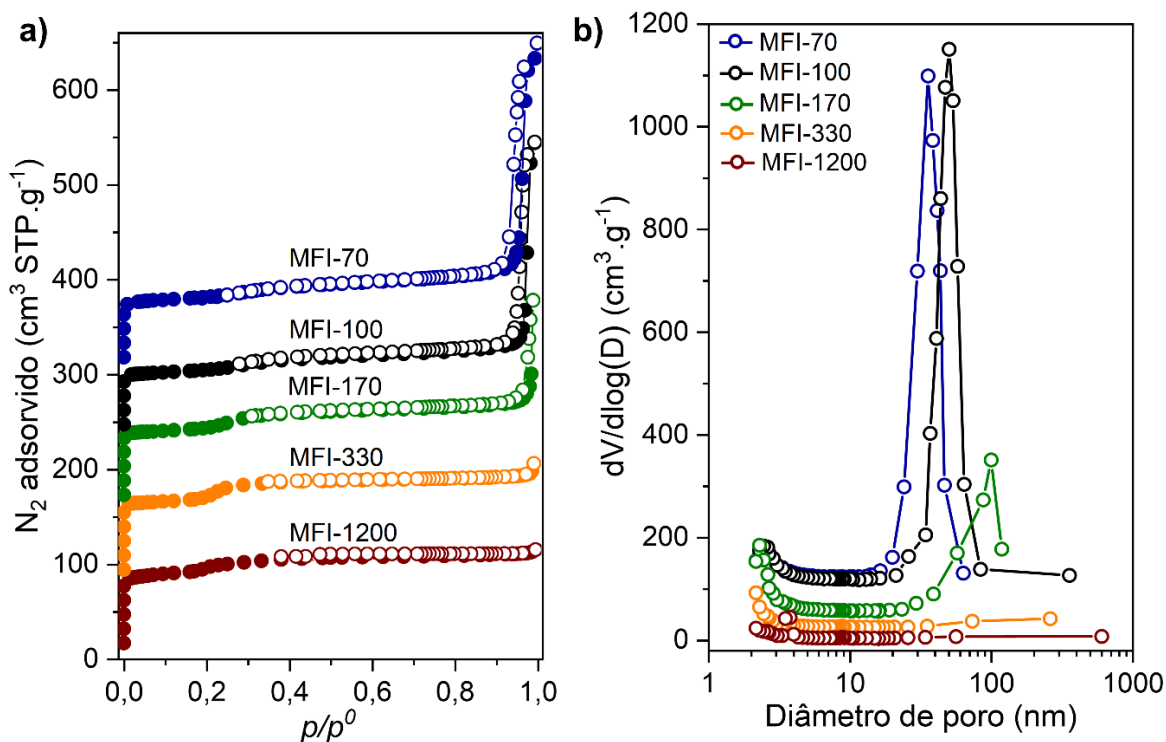


Figura 10 - a) Isothermas de fisissorção de N_2 (-196°C) e b) distribuição de tamanho de poros pelo método BJH das amostras de silicalita-1 calcinadas.

Tabela 3 - Propriedades texturais das amostras calcinadas de silicalita-1.

Amostra	Volume de microporos (cm^3/g)	Área superficial externa (m^2/g)
MFI-70	0,11	43,8
MFI-100	0,11	35,6
MFI-170	0,13	31,1
MFI-330	0,15	21,0
MFI-1200	0,15	18,5

A análise termogravimétrica (TGA/DTG, Figura 11) revela que a quantidade de tetrapropilamônio (TPA^+) incorporado aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais, em concordância com a maior quantidade de TPAOH utilizada na síntese das amostras nanométricas. Essa observação sugere que o TPA^+ não está confinado apenas ao sistema de microporos na forma de pares iônicos associados a grupos

silóxi (SiO^- -TPA⁺), mas também pode estar localizado na superfície externa ou em suas proximidades, possivelmente compensando defeitos silóxi carregados negativamente. Considerando a maior área superficial externa e a maior densidade de defeitos esperadas para cristais menores, tal distribuição se mostra plausível.

Para a amostra de 70 nm, observam-se dois máximos principais e distintos na curva DTG, em 340 e 420 °C. O primeiro evento é atribuído à eliminação de Hofmann do TPA⁺, produzindo propeno e aminas terciárias, conforme comumente descrito para zeólitas do tipo MFI^{73,74}. O segundo evento, em temperatura mais elevada, é atribuído à liberação e/ou decomposição de espécies derivadas de aminas que permanecem após a etapa primária de eliminação. Embora reações secundárias do propeno (por exemplo, oligomerização ou ciclização) possam ocorrer nos canais da MFI⁷³, essas vias são menos pronunciadas em materiais puramente silícicos devido à ausência de sítios ácidos associados ao alumínio tetraédrico. Portanto, o segundo máximo na DTG está mais possivelmente associado a espécies relacionadas a aminas interagindo com defeitos silanol remanescentes. A temperatura mais elevada exigida para esse evento na amostra nanométrica sugere uma estabilização mais forte de fragmentos contendo nitrogênio em sítios defeituosos, retardando sua remoção. Um pequeno pico em aproximadamente 200 °C, ligeiramente mais pronunciado na amostra MFI-70 e ausente nas demais, pode ser atribuído à decomposição de espécies de TPA mais externas.

Em contraste, os cristais de 1200 nm apresentam um deslocamento claro de ambos os máximos de DTG para temperaturas mais elevadas, aproximadamente 400 e 450 °C. Esse deslocamento pode ser explicado em termos de limitações intrapartícula de transferência de calor e massa. Como a silicalita-1 é um mau condutor térmico, podem se desenvolver gradientes de temperatura entre a superfície e o núcleo das partículas durante o aquecimento. Além disso, caminhos difusionais mais longos aumentam o tempo de residência dos intermediários de decomposição na rede de poros, promovendo transformações secundárias parciais, como reportado para cristais MFI maiores⁷³. Uma vez iniciada a decomposição no interior das partículas maiores, a liberação de produtos voláteis torna-se mais abrupta, resultando em picos de DTG mais estreitos^{75,76}.

Uma outra diferença diz respeito à separação de temperatura entre os dois eventos. Na amostra de 70 nm, os máximos estão separados por aproximadamente 80 °C, enquanto nos cristais de 1200 nm esse intervalo diminui para cerca de 50 °C.

Essa separação reduzida indica uma maior sobreposição entre a eliminação de Hofmann e a subsequente decomposição de aminas em cristais maiores, provavelmente devido à temperatura mais elevada gerada no interior da sílica, que acelera a eliminação dos compostos relacionados às aminas no segundo evento. De modo geral, os resultados de TGA demonstram que o tamanho de cristal influencia tanto a quantidade de TPA⁺ incorporado quanto a via térmica de sua remoção, refletindo os efeitos combinados da densidade de defeitos, do comprimento de difusão e da transferência de calor na estrutura MFI.

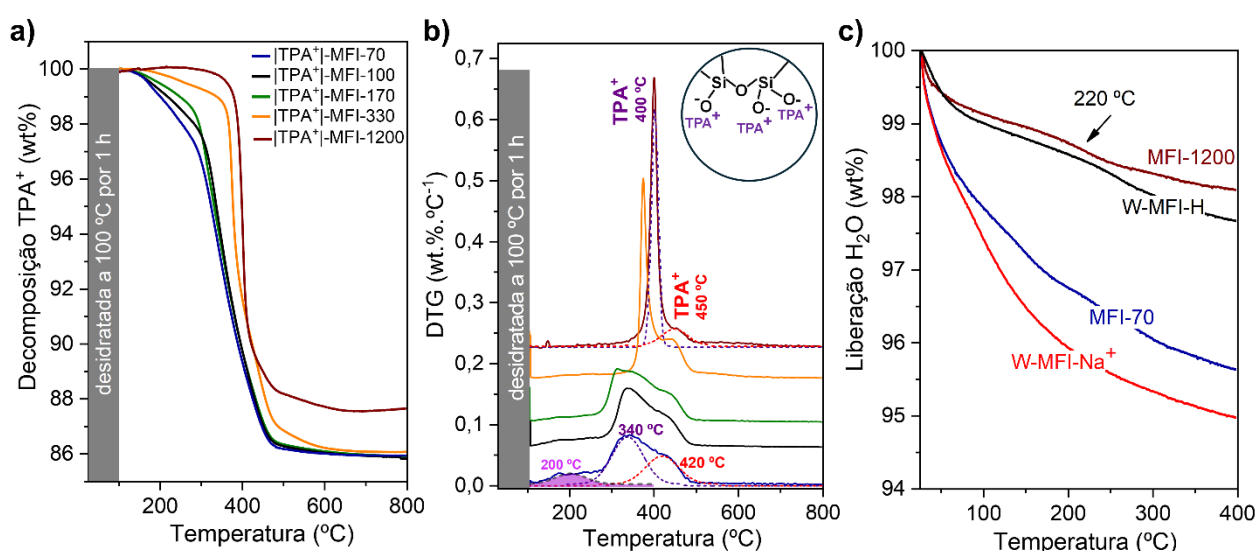


Figura 11 - a) Termogravimetria (TGA), b) termogravimetria diferencial (DTG) das amostras de silicalita-1 não calcinadas e c) TGA das amostras calcinadas hidratadas (para mostrar a interação da água com os grupos silanol ou cátion Na⁺).

A Figura 12 apresenta os espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS das amostras de silicalita-1. Na região Q⁴, a amostra MFI-1200 exibe um conjunto de componentes resolvidos em torno de -113 ppm. Essa multiplicidade é esperada para a estrutura MFI, que contém 12 sítios tetraédricos (T) cristalograficamente distintos⁷⁷. Em uma MFI totalmente silícica (silicalita-1), esses sítios correspondem a 12 ambientes de Si não equivalentes, embora, na prática, várias ressonâncias possam se sobrepor e um número menor de componentes seja resolvido experimentalmente.

A contribuição Q³ observada em -101 ppm é relativamente pequena para a MFI-1200, resultando em uma baixa razão Q³/Q⁴ de 0,02 (Tabela 4). Para os cristais menores, a razão Q³/Q⁴ aumenta para 0,05, indicando uma maior população de espécies parcialmente condensadas, Si(OSi)₃(OH) (Q³), consistente com uma maior concentração de defeitos silanol (SiOH) na superfície externa e em sítios defeituosos.

Além disso, o alargamento dos picos na amostra nanométrica em relação à MFI-1200 sugere uma distribuição mais ampla de ambientes locais, consistente com uma maior prevalência de espécies $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ mais distorcidas e com uma sobreposição mais intensa das ressonâncias associadas a sítios contendo silanol.

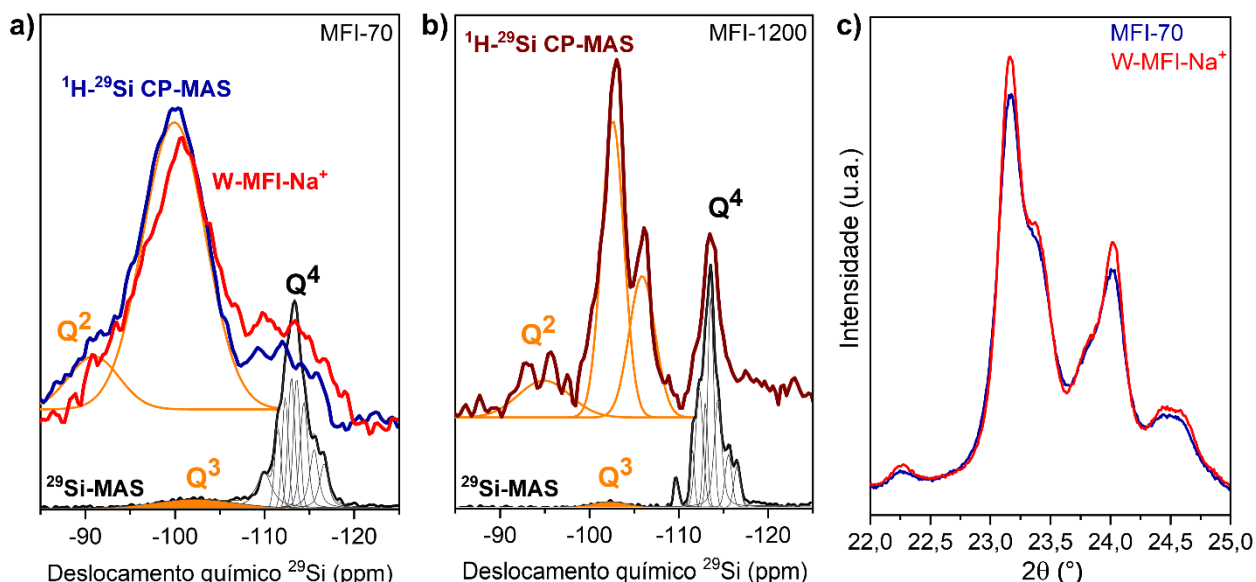


Figura 12 - Espectros de RMN de ^{29}Si por polarização cruzada e pulso simples das amostras a) MFI-70 e b) MFI-1200, c) DRX na região 2θ de 22-25°, apresentando as diferenças mínimas entre as amostras MFI-70 e W-MFI- Na^+ .

Tabela 4 - Razão Q^3/Q^4 extraída da deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si .

Amostra	Modo de RMN	Razão Q^3/Q^4
MFI-70	^{29}Si MAS	0,05
MFI-1200	^{29}Si MAS	0,02
MFI-70	^1H - ^{29}Si CP-MAS	2,6
MFI-1200	^1H - ^{29}Si CP-MAS	1,6
W-MFI- Na^+	^1H - ^{29}Si CP-MAS	1,9

Nos experimentos de CP-MAS $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$, as contribuições para a observação de sítios de Si em proximidade espacial com hidrogênio são seletivamente melhoradas, tornando as ressonâncias Q^3 mais evidentes⁷⁸. Além disso, espécies Q^2 tornam-se observáveis, as quais não foram claramente detectadas nos espectros de RMN de ^{29}Si MAS por excitação direta, devido à formação muito reduzida de Q^2 . Assim como observado nos espectros de ^{29}Si MAS, a MFI-70 apresenta ressonâncias mais largas, consistentes com uma maior heterogeneidade estrutural/de defeitos. A razão

Q^3/Q^4 obtida a partir de CP-MAS também permanece mais elevada para a MFI-70 (2,6) em comparação à MFI-1200 (1,6).

Na amostra preparada com tungstato de sódio como agente preventivo de silanol (W-MFI- Na^+), observa-se uma mudança clara na região Q^2 , acompanhada por uma diminuição da contribuição Q^3 , resultando na redução da razão Q^3/Q^4 de 2,6 para 1,9, aproximando-se do valor medido para a MFI-1200. Essa tendência é consistente com o consumo/condensação parcial dos defeitos silanol após a incorporação de W e/ou com a formação de ligações W-O-Si, que reduzem a população de sítios silanol.

A análise química da amostra W-MFI- Na^+ revelou que a quantidade de tungstênio incorporada estava abaixo do limite de detecção da técnica analítica, apesar de a caracterização por RMN de ^{29}Si e os testes de estabilidade indicarem modificações estruturais significativas. Esses resultados sugerem que o tungstênio está presente em nível de traço (nível de dopante), suficiente para modificar o ambiente da estrutura, mas não detectável por análise química. Embora uma razão nominal W/Si de 2% tenha sido empregada durante a síntese, a incorporação efetiva de tungstênio na estrutura MFI parece ser limitada. Esse comportamento pode ser explicado considerando as restrições para substituição isomórfica em estruturas zeolíticas. Diferenças nos raios iônicos sob coordenação tetraédrica desempenham um papel crucial na incorporação de heteroátomos. O raio iônico efetivo do Si^{4+} em coordenação tetraédrica é de aproximadamente 0,026 nm, enquanto o W^{6+} é significativamente maior ($\sim 0,042$ nm)⁷⁹. Tal desajuste de tamanho torna a substituição extensiva de Si por W estruturalmente desfavorável, sugerindo que a incorporação de tungstênio na estrutura MFI está restrita a baixas concentrações. Limitações semelhantes relacionadas ao tamanho do heteroátomo e à tolerância da rede têm sido discutidas em estudos recentes sobre química de zeólitas e incorporação de heteroátomos⁸⁰.

Além das modificações nas propriedades físico-químicas do material contendo tungstênio, a incorporação de W também pode ser evidenciada pela variação no volume da cela unitária, de 5,305 para 5,310 nm³, juntamente com um leve aumento na intensidade dos picos de DRX (Figura 12c e Figura 3A no Apêndice). Considerando os coeficientes de atenuação de massa do tungstênio (172 cm² g⁻¹) e do silício (61 cm² g⁻¹), seria esperado um decréscimo na intensidade de difração com a incorporação de W. No entanto, observou-se a tendência oposta. O leve aumento na intensidade sugere modificações sutis nos parâmetros cristalográficos da estrutura

MFI, provavelmente associadas a distorções da rede induzidas pela incorporação de tungstênio. O resultado de DRX é coerente com os dados de RMN de ^{29}Si apresentados na Figura 4A no Apêndice.

Íons de tungstênio podem ser incorporados em diferentes materiais e apresentar variações no estado de valência. Espécies de tungstênio podem ocorrer em múltiplos estados de oxidação (W^{6+} , W^{5+} e W^{4+}). Íons W^{5+} (configuração eletrônica $5d^1$) são amplamente estudados por ressonância paramagnética eletrônica devido à presença de elétron desemparelhado⁸¹, o qual, em experimentos de RMN, contribui para a diminuição do tempo de relaxação⁸².

O isótopo ^{29}Si possui baixa abundância natural e, em experimentos de RMN no estado sólido de silicatos, o tempo de relaxação da rede (T_1) é da ordem de minutos a horas. Neste trabalho, avaliamos a incorporação de tungstênio no estado de oxidação 5+ (W^{5+}) por meio de experimentos de RMN de ^{29}Si com diferentes valores de T_1 . A partir dos resultados apresentados na Figura 4A no Apêndice, observa-se que, para espectros obtidos com baixos valores de T_1 , o sinal Q^3 encontra-se saturado, assim como as unidades Q^4 observadas em -110 ppm. A presença de espécies paramagnéticas W^{5+} próximas aos sítios de silício da rede pode influenciar o comportamento de relaxação através do aumento da relaxação paramagnética, levando a uma atenuação dos sinais que depende da proximidade espacial entre os centros W^{5+} e os sítios Q^3/Q^4 .

A degradação da silicalita-1 em água líquida quente (190 °C, Figura 13) ocorre por meio de hidrólise assistida por defeitos das pontes Si-O-Si. Embora a MFI totalmente silícica seja intrinsecamente hidrofóbica, a presença de ninhos de silanol (sítios Q^3) aumenta significativamente a afinidade local por água⁸³, promovendo o confinamento da água e reduzindo a barreira de ativação para a clivagem de ligações siloxano⁸⁴. Em condições hidrotérmicas, o ataque nucleofílico da água a ligações Si-O-Si tensionadas ou adjacentes a defeitos gera silanóis geminais, iniciando o afinamento progressivo da rede e, eventualmente, a amorfização. Esse mecanismo é intensificado em cristais nanométricos (~70 nm), que apresentam uma maior microdeformação e razões Q^3/Q^4 mais elevadas (Figura 13d). Medidas de TGA das amostras hidratadas (Figura 11c) evidenciam claramente essa população de grupos Si-OH. A amostra MFI-70 adsorveu mais água (~4% em massa) do que a MFI-1200 (~1,5% em massa), refletindo interações mais fortes com grupos silanol. Além disso,

a amostra MFI-1200 apresenta um pequeno sinal de dessorção em torno de 220 °C, atribuído à água adsorvida em ninhos de silanol internos no cristal.

Os testes de estabilidade hidrotérmica revelaram uma tendência importante quanto ao papel de cátions residuais (Figura 13d). Notavelmente, a amostra MFI-70 apresentou maior persistência estrutural do que a W-MFI-Na⁺ modificada com tungstênio, apesar de esta última apresentar menor densidade de defeitos silanol. Essa observação fornece uma dupla evidência da instabilidade induzida pelo sódio: primeiro, sua presença na estrutura modificada com tungstênio não apenas anulou os benefícios da cura de defeitos, como também acelerou a degradação da rede em comparação com os nanocristais parentais isentos de sódio (Figura 13e). Segundo, após a completa remoção do sódio por troca iônica, a amostra W-MFI-H (Figura 5 A no Apêndice) apresentou estabilidade para valores próximos de 100%, equiparando-se ao desempenho do material de referência MFI-1200 micrométrico. Esses resultados evidenciam que, embora a minimização de defeitos internos seja fundamental, a eliminação de cátions Na⁺ extra-rede desestabilizantes (de 11,5 mg Na⁺/g para 0,8 mg Na⁺/g, Tabela 2A no Apêndice) constitui o fator determinante final para a robustez hidrotérmica da silicalita-1 nanométrica.

A incorporação de tungstênio na estrutura MFI provavelmente leva à formação de pares iônicos localizados Na⁺[W-O]⁻ (Figura 13e) após a remoção do TPA⁺ ³⁸. Embora as espécies de tungstênio promovam a cura dos ninhos de silanol ao fazer a ponte entre sítios T vacantes, elas simultaneamente ancoram cátions Na⁺ nos canais sinusoidais ou retilíneos da zeólita. Esses cátions, fortemente coordenados às espécies tungstato da rede, atuam como centros hidrofílicos que favorecem a concentração local de moléculas de água. Mais importante, o efeito polarizante do cátion Na⁺ enfraquece as ligações adjacentes Si-O-Si (ou Si-O-W), reduzindo a barreira de energia para o ataque nucleofílico da água. A sensibilidade da síntese de zeólitas MFI à presença de cátions inorgânicos é um fator crítico, particularmente no controle da densidade de defeitos silanol. Embora o TPAOH seja empregado como agente direcionador de estrutura orgânico, a presença, em níveis traço, de metais alcalinos ou alcalino-terrosos em reagentes comerciais, ou sua introdução deliberada, pode alterar significativamente a cinética de cristalização, a qualidade da rede resultante⁸⁵ e outras propriedades⁸⁶.

Além disso, a basicidade de [W-O]⁻ não deve ser negligenciada e pode atuar como centro de remoção de prótons de moléculas de água vizinhas, catalisando a

formação de hidroxilas livres capazes de romper ligações Si-O-Si. Isso explica o resultado aparentemente paradoxal de que a W-MFI- Na^+ é menos estável do que a MFI-70 original, e porque somente quando esse par iônico se dissocia e o sódio é substituído por próton (em W-MFI-H) a hidrofobicidade e a estabilidade intrínsecas da estrutura são plenamente restabelecidas.

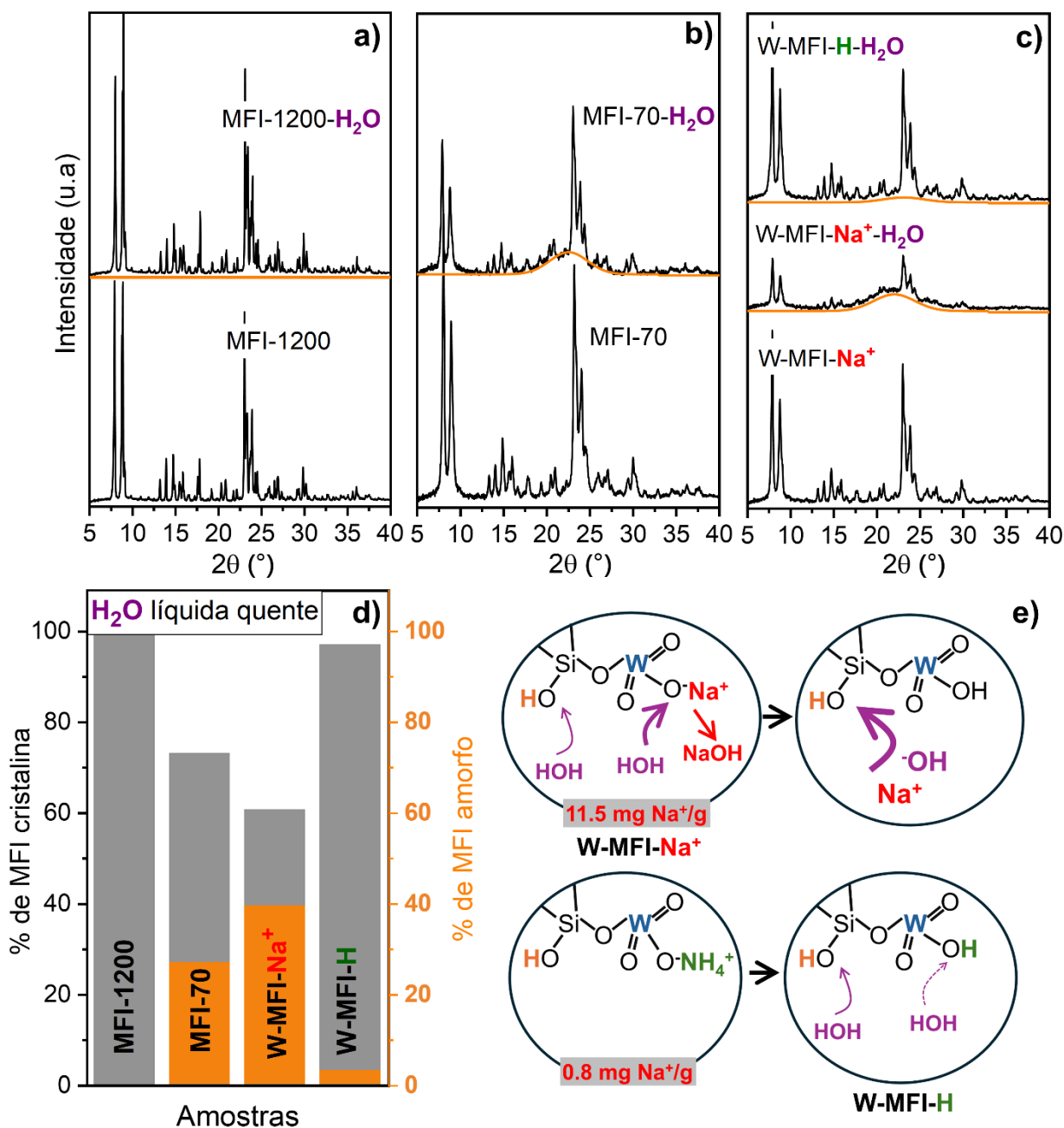


Figura 13 - a-c) Padrões de DRX das amostras de silicalita-1 antes e depois do tratamento em água líquida quente a 190 °C, d) cristalinidade relativa calculada a partir da integração da intensidade na região 2θ de 22-25°, e) representação esquemática da hidrólise das ligações Si-OH que são mais suscetíveis ao ataque em água quente.

5 CONCLUSÃO

Este estudo demonstra que, embora a síntese hidrotérmica convencional baseada na teoria clássica de nucleação e crescimento (CNG) seja eficaz para a obtenção de cristais de silicalita-1 com tamanhos reduzidos até 70 nm, essa diminuição compromete a integridade estrutural, devido ao acúmulo de defeitos silanóis. A elevada densidade de defeitos silanóis favorece a adsorção de água e facilita a clivagem das ligações Si-O-Si, resultando no colapso da estrutura. Apesar do tungstato de sódio ter curado de forma eficiente os defeitos silanóis, a presença de cátions residuais de Na⁺ acelerou a degradação estrutural, promovendo a hidrólise. Um dos principais resultados deste estudo foi a identificação do sódio extra-rede como um fator crítico para a desestabilização em zeólitas MFI nanométricas. A remoção completa de Na⁺ restaurou a estabilidade hidrotérmica a níveis comparáveis aos de cristais micrométricos, demonstrando que a cura de defeitos, somente, não é suficiente para garantir robustez em condições aquosas. Em vez disso, a estabilidade hidrotérmica resulta do controle combinado da densidade de defeitos na rede e da pureza catiônica.

REFERÊNCIAS

- ¹COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 213-221, 2007.
- ²LI, Y.; YU, J. B. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 7268-7316, 2014.
- ³BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B. Database of Zeolite Structures. <https://www.iza-structure.org/databases/>.
- ⁴LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, v. 3, n. 6, p. 928-949, 2017.
- ⁵LIN, Q. -F.; GAO, Z. R.; LIN, C.; ZHANG, S.; CHEN, J.; LI, Z.; LIU, X.; FAN, W.; LI, J.; CHEN, X.; CAMBLOR, A.; CHEN, F. -J. A stable aluminosilicate zeolite with intersecting three-dimensional extra-large pores. **Science**, v. 374, p. 1605-1608, 2021.
- ⁶MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1558-1580, 2011.
- ⁷PRECH, J.; PIZARRO, P.; SERRANO, D. P.; CEJKA, J. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 8263-8306, 2018.
- ⁸CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298-312, 2003.
- ⁹MINTOVA, S.; GILSON, J. -P.; VALTCHEV, V. Advances in nanosized zeolites. **Nanoscale**, v. 5, p. 6693-6703, 2013.
- ¹⁰SPEYBROECK, V. V.; HEMELSOET, K.; JOOS, L.; WAROQUIER, M.; BELL, R. G.; CATLOW, R. A. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7044-7111, 2015.
- ¹¹SU, H.; YAN, Y.; ZHANG, J. -N.; YAN, W. CO₂ captured by silicoaluminophosphate (SAPO) zeotypes. **Sustainable Chemistry for Climate Action**, v. 2, p. 1-13, 2023.
- ¹²KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M.; MAGHSOODLU, M. Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 1-27, 2020.
- ¹³LI, Y.; ZHU, G.; WANG, Y.; CHAI, Y.; LIU, C. Preparation, mechanism and applications of oriented MFI zeolite membranes: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 312, p. 110790, 2021.
- ¹⁴DIAB, A. S.; ALLAM, A. A.; RUDAYNI, H. A.; ABUKHADRA, M. R. Zeolite-based materials for sulfate remediation: A review of structure–function insights, modification

- strategies, and sustainable water treatment applications. **Materials Today Sustainability**, v. 33, p. 101308, 2026.
- ¹⁵BENSAFI, B.; CHOUAT, N.; DJAFRI, F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 496, p. 215397, 2023.
- ¹⁶VERMEIREN, W.; GILSON, J. -P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1131-1161, 2009.
- ¹⁷SHEN, Y.; SCHAFER, K.; BRANDT, S.; LI, K.; CHENG, W. Nitrogen vs. argon adsorption for matrix surface area determination of deactivated FCC catalysts containing ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 344, p. 112210, 2022.
- ¹⁸DING, C.; WANG, X.; GUO, X.; ZHANG, S. Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 487-493, 2007.
- ¹⁹ZHOU, Q.; ZHANG, Q.; SUN, R.; LIU, B.; GUO, Z.; GAO, Y.; JIANG, R. Tailoring nanosized ZSM-5 through seed-induced solvent-free crystallization for methanol-to-olefins conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 400, p. 113881, 2026.
- ²⁰YUE, Q.; LIU, C.; ZHAO, H.; LIU, H.; RUTERANA, P.; ZHAO, J.; QIN, Z.; MINTOVA, S. Urea-assisted morphological engineering of MFI nanosheets with tunable b-thickness. **Nano Research**, v. 16, p. 12196-12206, 2023.
- ²¹TARAMASSO, M.; PEREGO, G.; NOTARI, B. US 4410501, 1983.
- ²²WANG, X.; BI, C.; CHEN, H.; DAI, C.; HAO, Q.; ZHANG, J.; MA, X. Tungsten-substituted Silicalite-1 with an interconnected hollow structure for catalytic epoxidation of cyclohexene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 317, p. 111028, 2021.
- ²³CORMA, A.; GARCÍA, H. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3837-3892, 2002.
- ²⁴FLANIGEN, E. M.; PATTON, R. L. US 4073865, 1978.
- ²⁵CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2010. 28 p.
- ²⁶DEGNAN, T. F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 32-46, 2003.
- ²⁷CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2010. 361 p.

- ²⁸CHEN, L. -H.; SUN, M. -H.; WANG, Z.; YANG, W.; XIE, Z.; SU, B. -L. Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 11194-11294, 2020.
- ²⁹MINTOVA, S.; JABER, M.; VALTCHEV, V. Nanosized microporous crystals: emerging applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7207-7233, 2015.
- ³⁰KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 447-467, 2016.
- ³¹LI, S.; POLL, R. C.; KOSINOV, N.; HENSEN, E. J. M. Facile synthesis of nanosized mordenite and beta zeolites with improved catalytic performance: non-surfactant diquatery ammonium compounds as structure-directing agents. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 9, p. 3200-3216, 2022.
- ³²GUINET, M.; COSTA, L.; RIBEIRO, F. R. Prevention of zeolite deactivation by coking. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 305, p. 69-83, 2009.
- ³³CHAOUATI, N.; MOHAMMAD, F.; VALTCHEV, V.; PINARD, L. On the coke-resisting behaviour of ZEO-1, an extra-large pore aluminosilicate zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 450, p. 116315, 2025.
- ³⁴CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2010. 379 p.
- ³⁵JIA, X.; KHAN, W.; WU, Z.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. **Advanced Powder Technology**, v. 30, p. 467-484, 2019.
- ³⁶PENG, P.; STOSIC, D.; LIU, X. -M.; YAN, Z. -F.; MINTOVA, S. Strategy towards enhanced performance of zeolite catalysts: Raising effective diffusion coefficient versus reducing diffusion length. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123800, 2020.
- ³⁷MINTOVA, S.; GRAND, J.; VALTCHEV, V. Nanosized zeolites: Quo Vadis?. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 183-191, 2016.
- ³⁸GRAND, J.; TALAPANENI, S. N.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; DIB, E.; ALEKSANDROV, H. A.; VAYSSILOV, G. N.; RETOUX, R.; BOULLAY, P.; GILSON, J. -P.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. One-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI zeolite. **Nature Materials**, v. 16, p. 1010-1015, 2017.
- ³⁹ZHOU, Q.; ZHANG, Q.; SUN, R.; LIU, B.; GUO, Z.; GAO, Y.; JIANG, R. Tailoring nanosized ZSM-5 through seed-induced solvent-free crystallization for methanol-to-olefins conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 400, p. 113881, 2026.

- ⁴⁰BAO, J.; ZHAO, M.; CHEN, F.; FAN, G.; JI, J.; LI, F. High-Efficiency Synthesis of Uniform Nanosized ZSM-5 Zeolite for Enhanced Methanol-to-Propylene Reaction. **Applied Nano Materials**, v. 9, p. 3488-3501, 2026.
- ⁴¹WANG, D.; MO, M.; XU, M.; XIA, Z.; ZHAO, X.; GAO, B. Synthesis of nano-sized SAPO-34 using a facile micron-meter seed processing method and their enhanced performance in methanol-to-olefin reactions. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 11, p. 1596-1606, 2024.
- ⁴²YANG, G.; WEI, Y.; XU, S.; CHEN, J.; LI, J.; LIU, Z.; XU, R. Nanosize-Enhanced Lifetime of SAPO-34 Catalysts in Methanol-to-Olefin Reactions. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 117, p. 8214-8222, 2013.
- ⁴³ZHANG, J.; LIN, H.; LV, G.; LIAO, W.; LU, H.; YANG, K. Hydrothermal synthesis of nanosized Sn-beta zeolites by interzeolite transformation for glucose isomerization. **CrystEngComm**, v. 25, p. 5588-5596, 2023.
- ⁴⁴EOM, I. Y.; LEE, S.; HWANG, S. Y.; CHOI, M. Versatile post-synthetic Sn incorporation into hierarchically porous BEA zeolite for glucose isomerization in 1-butanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 307, p. 110524, 2020.
- ⁴⁵MENG, L.; VANBUTSELE, G.; PESTMAN, R.; GODIN, A.; ROMERO, D. E.; HOOF, A. J. F.; GAO, L.; KIMPEL, T. F.; CHAI, J.; MARTENS, J. A.; HENSEN, E. J. M. Mechanistic aspects of n-paraffins hydrocracking: Influence of zeolite morphology and acidity of Pd(Pt)/ZSM-5 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 389, p. 544-555, 2020.
- ⁴⁶MEDEIROS-COSTA, I. C.; DIB, E.; NESTERENKO, N.; DATH, J. -P; GILSON, J. -P.; MINTOVA, S. Silanol defects engineering and healing in zeolites: Opportunities to fine-tune their properties and performances. **Chemical Society Reviews**, v. 50, p. 11156-11179, 2021.
- ⁴⁷DIB, E.; MEDEIROS-COSTA, I. C.; VAYSSILOV, G. N.; ALEKSANDROV, H. A.; MINTOVA, S. Complex H-bonded silanol network in zeolites revealed by IR and NMR spectroscopy combined with DFT calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, p. 27347-27352, 2021.
- ⁴⁸CRUCHADE, H.; DALENA, F.; DIB, E.; AITBLAL, A.; MAGISSON, A.; MINTOVA, S. Elucidating silanol removal in MFI nanosized zeolites through controlled post-synthesis hydrothermal treatments. **Surfaces and Interfaces**, v. 55, p. 105360, 2024.
- ⁴⁹YU, Q.; WANG, T.; CHEN, Z.; XIAO, C. A systematic investigation of synthesis conditions on the silanol defects of silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 403, p. 114020, 2026.
- ⁵⁰ZHAN, L.; CHEN, K.; CHEN, B.; WHITE, J. L.; RESASCO, D. E. Factors that Determine Zeolite Stability in Hot Liquid Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 11810-11819, 2015.

- ⁵¹GROSSKREUZ, I.; GIES, H.; MARLER, B. Alteration and curing of framework defects by heating different as-made silica zeolites of the MFI framework type. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 109683, 2020.
- ⁵²PRODINGER, S.; DEREWINSKI, M. A.; VJUNOV, A.; BURTON, S. D.; LERCHER, J. A. Improving Stability of Zeolites in Aqueous Phase via Selective Removal of Structural Defects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 4408-4415, 2016.
- ⁵³MEDEIROS-COSTA, I. C.; DIB, E.; DUBRAY, F.; MOLDOVAN, S.; GILSON, J. -P.; DATH, J. -P.; ALEKSANDROV, H. A.; VAYSSILOV, G. N.; MINTOVA, S. Unraveling the Effect of Silanol Defects on the Insertion of Single-Site Mo in the MFI Zeolite Framework. **Inorganic Chemistry**, v. 61, p. 1418-1425, 2022.
- ⁵⁴THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 7610-7630, 2014.
- ⁵⁵GRAND, J.; HUSSEIN, A.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, p. 650-664, 2016.
- ⁵⁶ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 11-21, 2014.
- ⁵⁷VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, p. 1515-1524, 2014.
- ⁵⁸DEVILLE, H. S. C. Reproduction de la levyne. **Comptes Rendus de l'Académie Sci. Paris**, v. 54, p. 324-327, 1862.
- ⁵⁹SHIN, J.; JO, D.; HONG, S. B. Rediscovery of the Importance of Inorganic Synthesis Parameters in the Search for New Zeolites. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, p. 1419-1427, 2019.
- ⁶⁰MADSEN, C.; JACOBSEN, C. J. H. Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis. **Chemical Communications**, n. 8, p. 673-674, 1999.
- ⁶¹LUEWANICHWONG, W.; PHOUTHAVONG, V.; HAGIO, T.; SURIYAPRAPHADILOK, U. Optimizing CHA-type zeolite synthesis via dry gel conversion method for direct air capture of CO₂: Effects of seed addition, H₂O/Gel ratios, crystallization conditions, and aging time. **Solid State Sciences**, v. 168, p. 108026, 2025.
- ⁶²CHENG, Y.; PAN, S. Preparation and characterization of nanosized silicalite-2 zeolites by steam-assisted dry gel conversion method. **Materials Letters**, v. 100, p. 289-291, 2013.
- ⁶³NASSER, G. A.; MURAZA, O.; NISHITOBA, T.; YAMANI, Z. H.; SHAMMARI, T. K.; YOKOI, T. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CHA Zeolite for Methanol-

- to-Olefins Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 60-68, 2019.
- ⁶⁴KHAN, N. A.; YOO, D. K.; LEE, S.; KIM, T. -W.; KIM, C. -U.; JHUNG, S. H. Microwave-assisted rapid synthesis of nanosized SSZ-13 zeolites for effective conversion of ethylene to propylene. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 242-248, 2023.
- ⁶⁵ASKARI, S.; ALIPOUR, S. M.; HALLADJ, R.; FARAHANI, M. H. D. A. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. **Journal of Porous Materials**, v. 20, p. 285-302, 2013.
- ⁶⁶FAHDA, M.; LAKISS, L.; GOLDDYN, K.; DESMURS, M.; GILSON, J. -P.; MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Mono-directional pressure induced downsizing of zeolite crystals increases their catalytic performances. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 10, p. 4719-4724, 2023.
- ⁶⁷WANG, R.; GHOJAVAND, S.; CLATWORTHY, E. B.; PIVA, D. H.; DESMURS, M.; RUAUX, V.; MINTOVA, S. Elucidating the role of particle downsizing in offretite zeolites for dynamic CO₂/N₂ separation. **Chemical Engineering Journal: Green and Sustainable**, v. 2, p. 100036, 2026.
- ⁶⁸AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p. 41-49, 2004.
- ⁶⁹CHEN, L.; XUE, T.; WU, H.; WU, P. Hierarchical ZSM-5 nanocrystal aggregates: seed-induced green synthesis and its application in alkylation of phenol with tert-butanol. **RSC Advances**, v. 8, p. 2751-2758, 2018.
- ⁷⁰CAMMARATA, R. C. Surface and interface stress effects on interfacial and nanostructured materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 237, p. 180-184, 1997.
- ⁷¹BORDIGA, S.; UGLIENGO, P.; DAMIN, A.; LAMBERTI, C.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; DALLORO, L.; RIVETTI, F. Hydroxyls nests in defective silicalites and strained structures derived upon dehydroxylation: vibrational properties and theoretical modelling. **Topics in Catalysis**, v. 15, p. 43-52, 2001.
- ⁷²POPA, N. C. The (*hkl*) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, p. 176-180, 2007.
- ⁷³JIRKA, I.; SAZAMA, P.; ZIKÁNOVÁ, A.; HRABÁNEK, P.; KOCIRIK, M. Low-temperature thermal removal of template from high silica ZSM-5. Catalytic effect of zeolitic framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 137, p. 8-17, 2011.
- ⁷⁴LANG, L.; ZHAO, S.; JIANG, J.; YANG, W.; YIN, X. Importance of hydrogen for low-temperature detemplation of high-silica MFI zeolite crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 235, p. 143-150, 2016.

- ⁷⁵GILBERT, K. H.; BALDWIN, R. M.; WAY, J. D. The Effect of Heating Rate and Gas Atmosphere on Template Decomposition in Silicalite-1. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4844-4849, 2001.
- ⁷⁶MATEO, E.; PANIAGUA, A.; GUELL, C.; CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Study on template removal from silicalite-1 giant crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 1280-1287, 2009.
- ⁷⁷HO, P. -L. B.; FOO, C.; YUE, X.; LO, T. -W. B.; LIN, W. -C.; CHUNG, T. -F.; PENG, Y. -K.; LI, G.; TSANG, S. C. E. Crystallographic location of active sites in ZSM-5 determined by quantitative STEM. **Applied Catalysis A: General**, v. 714, p. 120846, 2026.
- ⁷⁸PAZIN, L. H.; ZAPELINI, I. W.; SANTAGNELI, S. H.; SAD, M. E.; PADRÓ, C.; MARTINS, L. Ordinary hydrophobicity of mesoporous faujasites boosting the catalytic ketalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 678, p. 119706, 2024.
- ⁷⁹SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767, 1976.
- ⁸⁰WANG, X.; YOU, Q.; WU, Y.; BI, C.; CHEN, H.; DAI, C.; HAO, Q.; ZHANG, J.; MA, X. Tungsten-substituted Silicalite-1 with an interconnected hollow structure for catalytic epoxidation of cyclohexene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 317, p. 111028, 2021.
- ⁸¹WATMANEE, S.; SURIYE, K.; PRASERTHDAM, P.; PANPRANOT, J. Effect of Surface Tungstate W^{5+} Species on the Metathesis Activity of W-Doped Spherical Silica Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 61, p. 1615-1623, 2018.
- ⁸²BAKHMUTOV, V. I.; SHPEIZER, B. G.; PROSVIRIN, A. V.; CLEARFIELD, A. On ^{29}Si NMR relaxation as a structural criterion for studying paramagnetic supermicroporous silica-based materials: Silica-based materials incorporating Mn^{2+} ions into the silica matrix of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 36, p. 129-136, 2009.
- ⁸³TRZPIT, M.; SOULARD, M.; PATARIN, J.; DESBIENS, N.; CAILLIEZ, F.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H. The Effect of Local Defects on Water Adsorption in Silicalite-1 Zeolite: A Joint Experimental and Molecular Simulation Study. **Langmuir**, v. 23, p. 10131-10139, 2007.
- ⁸⁴HEARD, C. J.; GRAJCIAR, L.; UHLÍK, F.; SHAMZHY, M.; CEJKA, J.; NACHTIGALL, P. Zeolite (In)Stability under Aqueous or Steaming Conditions. **Advanced Materials**, v. 32, p. 2003264, 2020.
- ⁸⁵WANG, Z.; WANG, T.; MU, L.; CHEN, Z.; HU, L.; XIAO, C. Effects of residual alkali metals on the hydrothermal/thermal stability of silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 360, p. 112687, 2023.

⁸⁶GÓMEZ-ALDARAVÍ, A. M.; MILLÁN, R.; MILLET, I.; MEYER, R. J.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A.; BORONAT, M.; SERNA, P.; MOLINER, M. Resolving Complex K–Pt–Sn Interactions in PtSn@K-MFI Catalysts for Alkane Dehydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 147, p. 12833-12844, 2025.

APÊNDICE

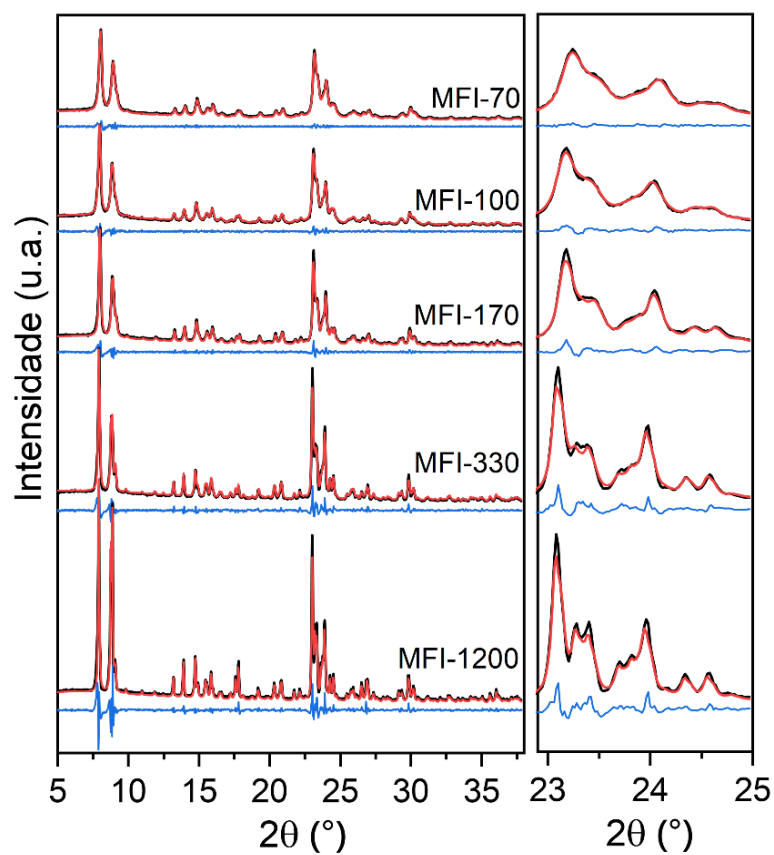


Figura 1A - Padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras de silicalita-1 calcinadas de estrutura MFI, cristalizadas na fase monoclinica. Neste difratograma, a linha vermelha indica o perfil calculado, a linha preta indica o perfil experimental e a azul é a diferença entre o calculado e o experimental.

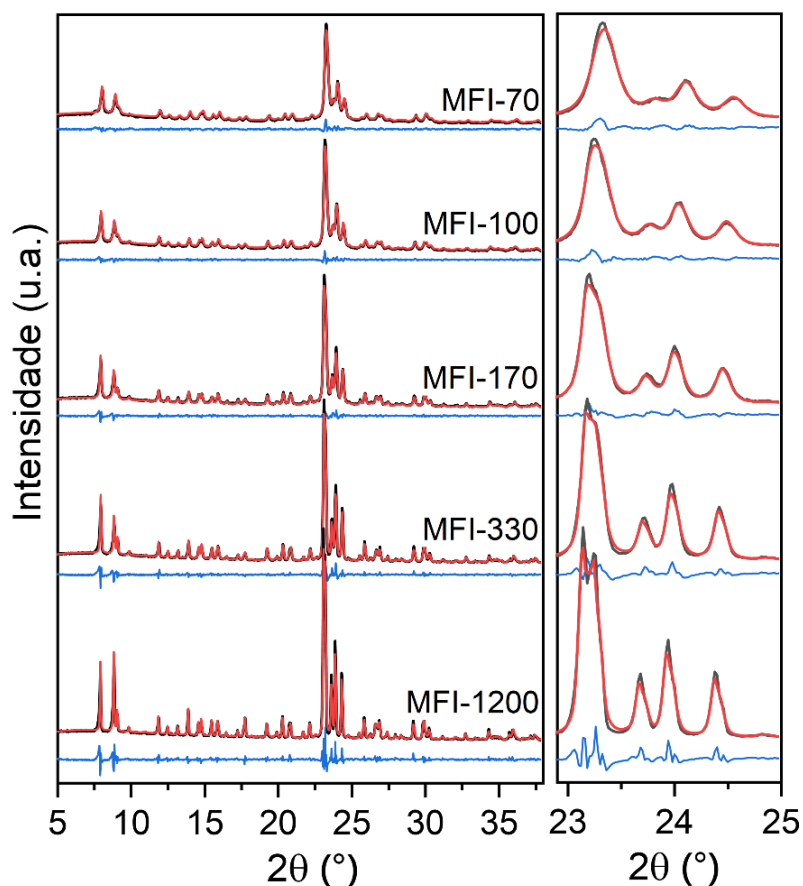


Figura 2A - Padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras de silicalita-1 não calcinadas de estrutura MFI, cristalizadas na fase ortorrômbica. Neste difratograma refinado, a linha vermelha indica o perfil calculado, a linha preta indica o perfil experimental e a azul é a diferença entre o calculado e o experimental.

Tabela 1A - Características estruturais das silicalitas-1 não calcinadas.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Volume de cela unitária (nm ³)
MFI-70	30,4	5,323
MFI-100	39,1	5,322
MFI-170	53,7	5,327
MFI-330	83,9	5,350
MFI-1200	132,3	5,363

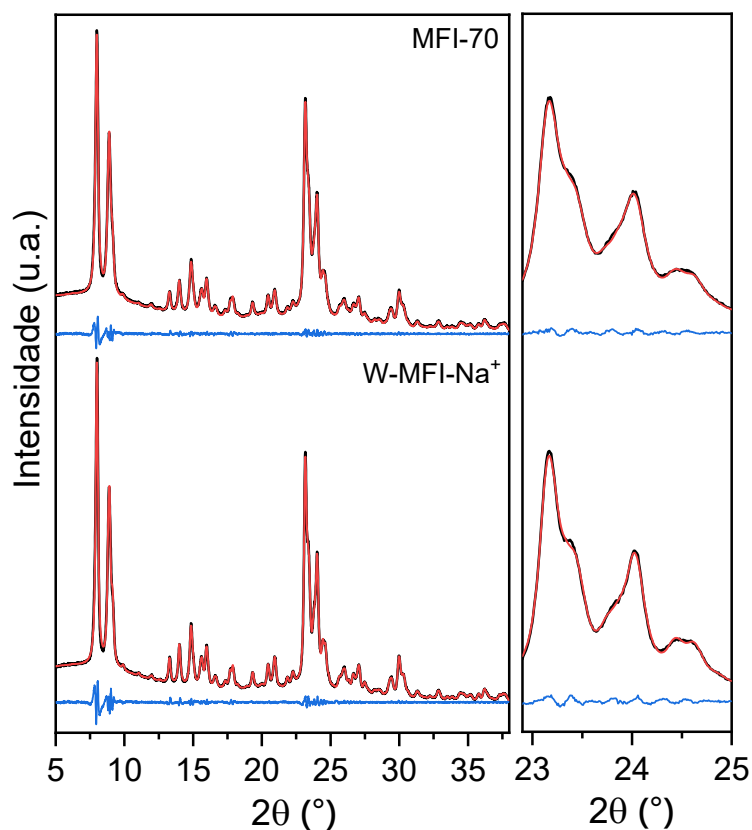


Figura 3A - Padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras de MFI-70 e W-MFI-Na⁺ calcinadas de estrutura MFI, cristalizadas na fase monoclinica. Neste difratograma, a linha vermelha indica o perfil calculado, a linha preta indica o perfil experimental e a azul é a diferença entre o calculado e o experimental.

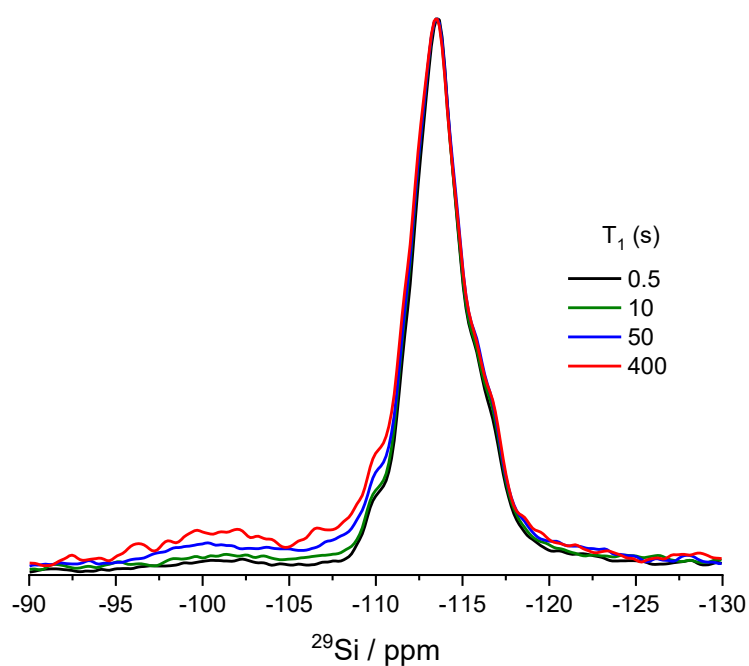


Figura 4A - Espectros normalizados de RMN de ²⁹Si MAS por pulso simples da amostra W-MFI-Na⁺, obtidos com diferentes tempos de relaxação longitudinal (T₁).

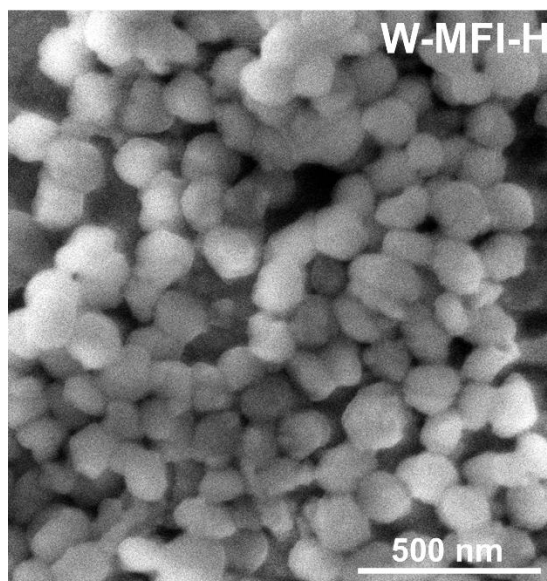


Figura 5A - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra W-MFI-H.

Tabela 2A - Resultados da análise por ICP-OES.

Amostra	Quantidade de sódio (mg/L)
W-MFI-Na ⁺	11,539
W-MFI-H	0,886