



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS



UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LENIVALDO VALÉRIO DE SOUSA JÚNIOR

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DE SISTEMAS CONTENDO
SEMENTES**

MACEIÓ

2015

LENIVALDO VALÉRIO DE SOUSA JÚNIOR

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DE SISTEMA CONTENDO
SEMENTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa
da Silva

MACEIÓ

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S725s Sousa Júnior, Lenivaldo Valério de.
 Síntese da Zeólita ZSM-22 a partir de sistemas contendo sementes / Lenivaldo
 Valério de Sousa Júnior. – 2015.
 98 f. : il.

 Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
 Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
 Química. Maceió, 2015.

 Bibliografia: f. 92-98.

 1. Zeólitas. 2. ZSM-22. 3. Sementes – Cristalização. I. Título.

CDU: 66.065.5:549.67

Lenivaldo Valério de Sousa Júnior

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DE SISTEMA CONTENDO SEMENTES

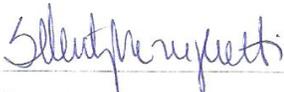
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 04 de março de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(Orientador - PPGEQ/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
(UFRN)



Dedico esse estudo, aos meus pais, namorada e amigos.

Companheiros sempre.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. *Antonio Osimar Sousa da Silva*, pela orientação, amizade e apoio demonstrado ao longo da minha vida acadêmica.
- Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFAL (PPGEQ), especialmente ao professor Wagner Roberto de Oliveira Pimentel pelo apoio e disponibilidade a ajudar sempre.
- A professora Soraya Lira Alencar por toda ajuda nas sínteses que terminavam tarde da noite e nos fins de semana.
- Aos colegas de laboratório do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), Bruno, Pedro Paulo (PP), Tiago Pereira, Paulo Henrique e Livia, pelo companheirismo ao longo da pesquisa.
- A minha namorada, Manu, por me feliz, brigar comigo para que eu estude mais, e me fazer uma pessoa melhor.
- A todos as pessoas que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

RESUMO

A ZSM-22 é uma zeólita que apresenta estrutura cristalina microporosa unidimensional pertencente ao grupo de sólidos denominados de peneiras moleculares. É comum em sua síntese à utilização de agentes direcionadores de estrutura (SDA's), também chamados apenas de direcionador orgânico, que são de custo elevado e inviabilizam a produção do material em escala industrial. Além disso, os tempos de cristalização para formação do material gira em torno de 20 horas. Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de uma metodologia de síntese para a ZSM-22 mais econômica, partindo de uma mistura reacional isenta de agente direcionador de estrutura e contendo sementes de cristalização. As sementes foram sintetizadas pelo método hidrotérmico à 160°C na presença do direcionador orgânico 1,6-diaminohexano. As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e hidrosolvotérmico à temperatura de 170°C e percentual fixo de sementes (10% em relação ao SiO₂), empregando os seguintes reagentes: metanol, silicato de sódio, sulfato de alumínio, hidróxido de potássio e ácido sulfúrico. Através de variações sistemáticas nos parâmetros de síntese: teor de metanol (0 e 4 mol), razão SiO₂/Al₂O₃ (50 e 100), alcalinidade ou basicidade do meio (0,2 e 0,4) e razão dos cátions: Na/Na + K (0 e 0,5), onde constatou-se as melhores condições de formação da ZSM-22. Os produtos obtidos foram caracterizados pelo método de difratometria de raios-x (DRX). Partindo dos resultados de cristalinidade, as melhores amostras também foram caracterizadas por análises térmicas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a 77 K (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chaves: Zeólitas. ZSM-22. Sementes.

ABSTRACT

The ZSM-22 zeolite is a microporous crystalline structure which has dimensional solid belonging to the group called molecular sieves. It is common in their synthesis the use of structure direct agents (SDA's), also called direct organic only, which are costly and render the production of the material on an industrial scale. Furthermore, the crystallization times for the formation of the material are around 20 hours. In this work we propose the development of a synthesis route for the ZSM -22 more economically, from a reaction mixture free from organic director and containing seeds of crystallization. Seeds were synthesized by the hydrothermal method at 160 °C in the presence of 1,6- diaminohexane organic template. Samples of ZSM -22 was synthesized by hydrothermal and hydrosolvothermal at a temperature of 170 °C and fixed percentage of seeds (10%) methods, employing the following reagents: methanol, sodium silicate, aluminum sulfate, potassium hydroxide and sulfuric acid. Through systematic variations in synthesis parameters: content of methanol (0 and 4 mol), SiO₂/Al₂O₃ ratio (50 and 100), alkalinity or basicity of the medium (0.2 and 0.4) and ratio of cations : Na⁺ / Na⁺ + K⁺ (0 and 0.5) found that the best conditions for the formation of ZSM -22 . The products were characterized by diffraction X-ray method (XRD). According to the results of crystallinity, the best samples are also characterized by thermal analysis (TG/DTG), nitrogen adsorption at 77 K (BET) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Zeolites. ZSM -22. Seeds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões.....	20
Figura 02	Tipos de seletividade das zeólitas.....	24
Figura 03	Estrutura da ZSM-22: a) Canais de 5, 6 e 10 anéis da estrutura da ZSM-22; b) Dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22.....	30
Figura 04	Empresas depositantes de patentes relacionadas à síntese da ZSM-22.	35
Figura 05	Procedimento de mistura reacional das sementes de cristalização.....	39
Figura 06	Procedimento de mistura reacional das amostras de ZSM-22.....	43
Figura 07	DRX comparando a amostra das sementes de ZSM-22 com a literatura.....	47
Figura 08	DRX comparando as amostras sintetizadas em sistemas estáticos e agitadas.....	48
Figura 09	Curvas de cristalização para os sistemas estáticos e agitados com sementes e para o sistema agitado sem sementes.....	49
Figura 10	DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-SEED.....	50
Figura 11	DRX comparativo das amostras Z22-04 vs. Z22-SEED. DRX comparativo das amostras Z22-04 vs. Z22-SEED.....	51
Figura 12	DRX comparativo das amostras Z22-08 vs. Z22-SEED.....	51
Figura 13	DRX comparativo das amostras Z22-10 vs. Z22-SEED.....	52
Figura 14	DRX comparativo das amostras Z22-12 vs. Z22-SEED.....	52
Figura 15	DRX comparativo das amostras Z22-03 vs. Z22-04.....	54
Figura 16	DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-04.....	55
Figura 17	DRX comparativo das amostras Z22-08 vs. Z22-04.....	56
Figura 18	DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-10.....	57
Figura 19	DRX comparativo das amostras Z22-04 vs. Z22-12.....	57
Figura 20	DRX comparativo das amostras Z22-10 vs. Z22-12.....	58
Figura 21	DRX da curva de cristalização da amostra Z22-04.....	59
Figura 22	Análise térmica da amostra Z22-02.....	60
Figura 23	Análise térmica da amostra Z22-04.....	60
Figura 24	Análise térmica da amostra Z22-08.....	61
Figura 25	Análise térmica da amostra Z22-10.....	61
Figura 26	Análise térmica da amostra Z22-12.....	62

Figura 27	Análise térmica das sementes de cristalização.....	63
Figura 28	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-02.....	65
Figura 29	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-04.....	65
Figura 30	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-08.....	66
Figura 31	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-10.....	66
Figura 32	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-12.....	67
Figura 33	Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 2.000 vezes.....	68
Figura 34	Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 6.000 vezes.....	69
Figura 35	Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 10.000 vezes.....	69
Figura 36	Micrografia das sementes de cristalização, com ampliação de 4.500 vezes.....	70
Figura 37	Micrografia das sementes de cristalização, com ampliação de 15.000 vezes.....	71
Figura 38	DRX comparativo entre as amostras Z22-04E vs. Z22-04A.....	72
Figura 39	DRX comparativo entre as amostras Z22-04A vs. Z22-SEED.....	72
Figura 40	Análise térmica da amostra Z22-04A.....	74
Figura 41	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-04 A....	74
Figura 42	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-SEED..	75
Figura 43	Micrografia da amostra Z22-04A ampliada 8.000 vezes.....	75
Figura 44	DRX comparativo entre as amostras Z22-04A x Z22-04R.....	78
Figura 45	Análise térmica da amostra Z22-04R.....	79
Figura 46	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra Z22-R.....	79
Figura 47	Micrografia da amostra Z22-04R ampliada 4.000 vezes.....	80
Figura 48	Micrografia da amostra Z22-04R ampliada 15.000 vezes.....	80
Figura 49	DRX de amostra sem utilização de nenhum álcool.	82
Figura 50	DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Etanol.	82
Figura 51	DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Propanol.	83
Figura 52	DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Butanol.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Diâmetro de poros, número de átomos T e dimensionalidade de algumas zeólitas.....	22
Tabela 02	Classificação de zeólitas quanto ao SAR.....	22
Tabela 03	Exemplos de zeólitas formadas com uso de direcionador orgânico.....	27
Tabela 04	Razões molares dos óxidos na síntese da ZSM-22.....	31
Tabela 05	Palavras chave utilizadas durante a busca no INPI.....	33
Tabela 06	Palavras chave utilizadas durante a busca no Espacenet, WIPO, DERWENT e USPTO.....	34
Tabela 07	Quantidade de artigos científicos relacionados à síntese de ZSM-22....	34
Tabela 08	Parâmetros de sínteses na amostras das sementes de ZSM-22.....	38
Tabela 09	Parâmetros de sínteses avaliados nas amostras de ZSM-22.....	41
Tabela 10	Composição das amostras de ZSM-22 sintetizadas.....	41
Tabela 11	Cristalinidade das amostras sintetizadas (sistema estático).....	53
Tabela 12	Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as composições estudadas.....	63
Tabela 13	Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as sementes de cristalização.....	64
Tabela 14	Resultados obtidos das análises de adsorção de N ₂ a 77 K das estruturas de ZSM-22 sintetizadas.....	67
Tabela 15	Resultados das caracterizações das amostras Z22-04E, Z22-04A e Z22-SEED.....	73
Tabela 16	Composição das misturas reacionais das amostras de ZSM-22 sintetizadas em meio agitado.....	77
Tabela 17	Resultados obtidos das amostras Z22-04R, Z22-04A e Z22-SEED.....	78
Tabela 18	Composição das amostras de ZSM-22 variando os alcoóis.....	81
Tabela 19	Valores de polaridades do solvente.....	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1	Introdução	14
1.2	Objetivos	16
1.2.1	Objetivo Geral	16
1.2.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA E PATENTES	18
2.1	Histórico	18
2.2	Estrutura e tamanho de poros	19
2.3	Classificação das zeólitas	21
2.4	Propriedades das zeólitas	23
2.4.1	Troca iônica.....	23
2.4.2	Acidez	23
2.4.3	Seletividade de forma.....	24
2.5	Síntese hidrotérmica/hidrosolvotérmica	25
2.6	Fatores que influenciam a síntese da zeólita	25
2.6.1	Composição molar	25
2.6.2	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR)	26
2.6.3	Agentes mineralizantes	26
2.6.4	Direcionadores orgânicos ou SDA's (<i>Structure Directing Agents</i>)	26
2.6.5	Temperatura e tempo de cristalização	28
2.6.6	Sementes de cristalização	28
2.7	Zeólita ZSM-22	29
2.7.1	Principais aplicações da ZSM-22.....	30
2.7.2	Síntese da ZSM-22	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Síntese das sementes de ZSM-22	38
3.1.1	Reagentes precursores	38
3.1.2	Procedimento de síntese das sementes de ZSM-22	38
3.2	Síntese das amostras de ZSM-22	40
3.2.1	Reagentes precursores	40
3.2.2	Procedimento de síntese das amostras de ZSM-22	40
3.3	Caracterização das amostras	44

3.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	44
3.3.2 Análises térmicas (TG/DTG).....	44
3.3.3 Adsorção de nitrogênio a 77 K (BET).....	45
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Difractometria de raios X (DRX)	47
4.1.1 DRX das sementes de cristalização.....	47
4.1.1.1 Experimentos para verificação do efeito das sementes.....	48
4.1.2 Sínteses das amostras sem direcionador orgânico.....	49
4.1.3 Cristalinidade das amostras sintetizadas.....	53
4.1.4 Cristalização onde ocorre crescimento de contaminações.....	58
4.2 Análises Térmicas (TG/DTG)	59
4.3 Adsorção de nitrogênio a 77 K BET	644
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	688
4.5 Síntese estática versus síntese agitada	711
5 SÍNTESES ADICIONAIS	77
5.1 Experimento com redução de metanol	77
5.2 Experimentos com outros alcoóis	81
6 CONCLUSÕES	86
7 PUBLICAÇÕES	89
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à sua capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Por possuírem um conjunto de características intrínsecas, como troca iônica, desidratação reversível, adsorção seletiva e acidez, este grupo de materiais tem despertado grande interesse acadêmico e industrial (CUNDY e COX, 2003). As zeólitas podem ter origem natural ou sintética, sendo que a cristalização das zeólitas naturais ocorre através de escalas de tempos geológicos e condições extremas de pressão e temperatura. Grandes cristais de zeólitas crescem em cavidades de rochas vulcânicas ou metamórficas, na presença de soluções mineralizantes, formando grandes depósitos que estão presentes em todos os oceanos, e são usados em diversas aplicações, mas sua utilização como catalisadores se torna limitada, por não possuírem uma composição química uniforme, podendo esta variar de forma significativa de uma jazida para outra (WEITKAMP, 2000). Em geral, as zeólitas sintéticas são mais adequadas para aplicações catalíticas, pois possibilitam a modificação de suas propriedades, podendo assim, serem ajustadas para uma determinada aplicação específica. (KIRSCHHOCK et al., 2008).

Após os estudos pioneiros de Barrer (BARRER, 1981) e Milton (MILTON, 1989), que durante as décadas de 1940 e 1950, conseguiram diminuir o tempo de cristalização das zeólitas em processos que requeriam condições mais severas de alcalinidade e temperatura, sendo capazes de cristalizar a primeira zeólita sintética em tempos de reação que variavam entre horas a dias, novos tipos de zeólita e composições foram obtidos como resultado de intensas pesquisas, principalmente por companhias de petróleo. Segundo a comissão de estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) foram registradas atualmente 218 estruturas zeolíticas, das quais pouco mais de 50 são encontradas na natureza, e as demais são obtidas exclusivamente de forma sintética (BAERLOCHER et al., 2007).

Zeólitas com o tipo de estrutura TON (ZSM-22, Theta-1, Nu-10, KZ-2 e ISI-1), em sua maioria, são sintetizadas a partir de diversos tipos de direcionadores orgânicos (ERNST et al. 1989) e em sistemas que requerem agitação vigorosa (cerca de 400 rpm), caso contrário

outras fases são obtidas, como a zeólita ZSM-5 (US 4.902.406). Os direcionadores orgânicos, além de gerarem efluentes líquidos e gasosos tóxicos durante as etapas de separação dos sólidos (CASCI, 2005; VORTMANN, 1995), são muito onerosos, inviabilizando a produção de materiais zeolíticos. A obrigatoriedade de uma agitação vigorosa para obtenção do material puro, também é um parâmetro de processo não muito atrativo.

Sínteses de diversas zeólitas em sistemas sem a presença de direcionadores orgânicos estão disponíveis em alguns trabalhos na literatura. As patentes, EP 077.624 e a U S 4.533.649 relatam a formação da estrutura TON sob essas condições.

Outra possibilidade para eliminar o uso de direcionadores orgânicos para obtenção da ZSM-22 é a utilização de sementes de cristalização (WANG et al. 2014). A utilização de sementes é um método bastante útil para redução do tempo de cristalização do material (THOMPSON e ROBSON, 2001), por ocorrer o aumento da taxa de cristalização, tão como, resultar a obtenção de materiais com menor teor de impurezas e o controle do tamanho de partículas (CUNDY e COX, 2005; CUNDY e COX, 2003), para o caso da ZSM-22 viabiliza as sínteses em sistemas estáticos (US 5.783.168).

Diante do exposto, este trabalho propôs o estudo e desenvolvimento de uma metodologia de síntese da ZSM-22, sem a utilização de direcionadores orgânicos, com uma fonte de silício mais barata (em relação às utilizadas na literatura) e sementes de cristalização com intuito da redução do tempo de formação da ZSM-22. Outras variáveis do sistema foram, à modificação da quantidade do solvente orgânico utilizado (CH_3OH), a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), a razão OH^-/SiO_2 (basicidade) e o efeito da adição de potássio ao meio reacional, para verificar a influência desses parâmetros na formação e cristalinidade da ZSM-22. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX). Partindo dos resultados de cristalinidade, as melhores amostras (mais cristalinas) também foram caracterizadas por análises térmicas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a 77 K (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral:

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma rota de síntese para a zeólita ZSM-22, sem a utilização de direcionadores orgânicos, mediante o uso de sementes, de forma a reduzir os custos e tempos de cristalização na síntese desse material.

1.2.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar a zeólita ZSM-22;
- Avaliar o efeito da introdução de sementes de ZSM-22 sobre o tempo de síntese, o grau de cristalinidade e a presença de fases contaminantes nas amostras obtidas;
- Avaliar as propriedades das zeólitas ZSM-22 através de técnicas como: difratometria de raios-X (DRX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a 77 K (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Verificar o efeito da modificação da composição do sistema reacional por meio da variação da quantidade de solvente orgânico utilizado, do SAR, da basicidade e da adição de potássio ao meio reacional.

2. REVISÃO DA LITERATURA E PATENTES

2 REVISÃO DA LITERATURA E PATENTES

2.1 Histórico

A primeira zeólita natural, *stilbite*, foi descoberta pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, em 1756, onde este observou que o mineral liberava grandes quantidades de vapor de água ao ser aquecido com uma chama. O termo zeólita (*zeo* e *lithos*), que definem essa nova classe de materiais, vem do grego e significa pedra que ferve (COLELLA e GUALTIERI, 2007).

O conceito de peneira molecular foi criado pelo cientista McBain em 1932, sendo aplicado somente a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujos tamanhos são compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Durante o período entre 1940 e 1950, Barrer e seus colaboradores, duplicaram a velocidade de cristalização das zeólitas em processos sob condições mais severas de alcalinidade e temperatura, e foram capazes de cristalizar a primeira zeólita sintética em tempos de reação, que variaram entre horas e dias (KIRSCHHOCK et al., 2008). Os estudos pioneiros feitos por Barrer (BARRER, 1948) e Milton (MILTON, 1989) sobre a síntese e as propriedades de adsorção das zeólitas, atraiu a atenção para o assunto, onde novos tipos de zeólita e composições foram sintetizados como resultado de intensas pesquisas, principalmente por companhias de petróleo. Flanigen (1991) forneceu uma perspectiva histórica da introdução das zeólitas e peneiras moleculares na área da catálise.

A primeira síntese hidrotérmica de zeólitas foi realizada em 1862 por St. Claire Deville, que conseguiu reproduzir a levinita (CUNDY e COX, 2003). Por reações hidrotérmicas, Barrer e Denny (1961) utilizando misturas reacionais contendo cátions tetrametilamônio, sintetizaram um material similar à zeólita A, observando que a presença destes íons, então denominados *templates*, direcionadores orgânicos ou agentes direcionadores de estrutura (SDA), permitia a cristalização de zeólitas com alto teor de silício.

Com a inclusão dos SDA's durante o processo de síntese, novos zeólitos da família dos ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) passaram a ser produzidos. Em 1962, zeólitas sintéticas (X e Y) foram introduzidas, em escala industrial, como catalisadores no processo de craqueamento de petróleo. Além das zeólitas serem várias vezes mais ativas cataliticamente nos processos

que usavam sílica/alumina amorfas, estas proporcionavam a obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade (BRAGA e MORGON, 2007).

Desde a sua introdução como uma nova classe de materiais industriais, em 1954, a taxa anual do mercado de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares tem crescido imensamente. Em 2008, estimou-se o uso de cerca de $1,8 \times 10^6$ toneladas de zeólitas a nível mundial. As principais áreas de aplicação são: adsorção, catálise e troca iônica. O maior mercado em volume é na aplicação de detergente (72%), onde a zeólita A, é utilizada como trocador iônico. O segundo maior uso do volume é como catalisadores (17%), sendo mais de 95% deste volume empregado como catalisadores ácidos na reação de *Fluid catalytic cracking* (FCC), e os 5% restantes em reações de hidrocraqueamento e síntese química e petroquímica. Em 2008, o consumo de catalisadores a nível mundial foi estimado em $3,03 \times 10^5$ toneladas, onde volume restante (10%) tem aplicações variadas nas áreas de adsorção (FLANIGEN et al., 2010).

Com o avanço dos estudos nos processos de adsorção e catálise, e a necessidade de materiais de diâmetros de poros maiores, surgiram às peneiras moleculares mesoporosas (MCM), materiais que contêm poros distribuídos de maneira regular, na faixa de 2 a 50 nm, cujas paredes não possuem ordenamento cristalino (MARTENS et al., 2011).

2.2 Estrutura e tamanho de poros

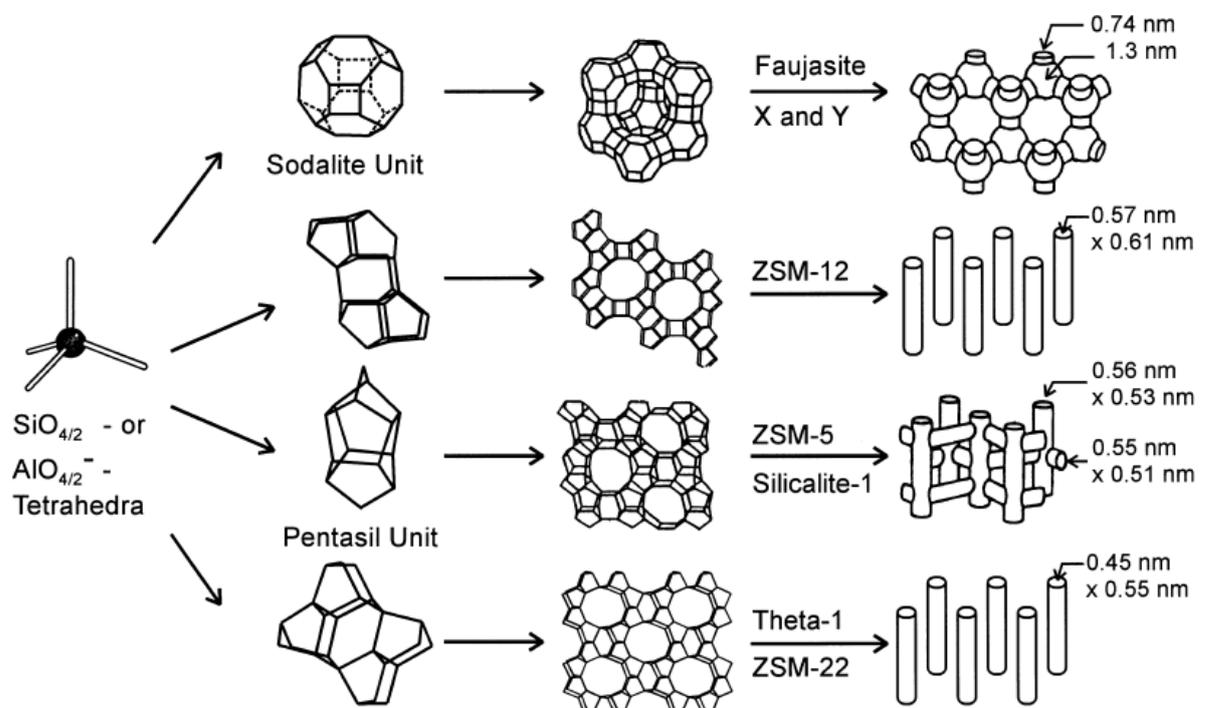
Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura constituída por uma extensa rede tridimensional microporosa, pertencentes ao grupo dos tectoaluminossilicatos (DAVIS e LOBO, 1992). As unidades de construção primárias dessas redes são os tetraedros SiO_4 e AlO_4^- , com íons Si^{+4} ou Al^{+3} localizados em seus centros. Os tetraedros adjacentes estão ligados pelos vértices por meio de um átomo de oxigênio, resultando em uma macromolécula inorgânica com uma estrutura tridimensional distinta (WEITKAMP, 2000). As cargas negativas das unidades AlO_4^- , são balanceadas por cátions de compensação (também denominados contra-íons), que geralmente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos (BRAGA e MORGON, 2007).

A estrutura de uma zeólita pode ser pensada como sendo composta de unidades componentes finitas ou unidades componentes infinitas, semelhantes a cadeias ou camadas. O conceito de unidades componentes infinitas, tais como unidades de construção secundárias

(SBU's), foi introduzido por Meier (MEIER e OLSON, 1987) e Smith (SMITH, 1988). Por sua vez, as SBU's podem se conectar de variadas formas no espaço, permitindo a construção de unidades mais complexas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas bidimensionais e poliedros (BRAGA e MORGON, 2007). Assim, são originados os poros, canais e cavidades característicos das zeólitas. As SBU's, são unidades de construção topológicas teóricas, e não devem ser consideradas ou equiparadas com espécies que podem estar na solução/gel durante a cristalização de um material zeolítico (McCUSKER e BAERLOCHER, 2007).

O sistema de poros das zeólitas pode ser uni, bi ou tridimensional. Estruturas que possuem canais nas três direções permitem uma maior mobilidade das espécies químicas em seu interior, e dessa forma, são geralmente menos susceptíveis à desativação (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). O tamanho do poro é a abertura bidimensional da zeólita, sendo determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em seqüência. A Figura 01 mostra a estrutura de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões.

Figura 01 – Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões.



Fonte: Weitkamp, 2000.

As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam toda a zeólita (BRAGA e MORGON, 2007). Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra. Os poros possuem dimensões constantes, que podem variar entre 4 e 13 Å, dependendo do tipo de estrutura cristalina do material (DAVIS e LOBO, 1992). O formato se aproxima ao circular ou elíptico, e seu tamanho é função do número de átomos T (T = Si ou Al), que compõem o perímetro da abertura. Poros formados por até 8 átomos T são considerados pequenos, enquanto aqueles que apresentam 10 e 12 átomos T são classificados como médios e grandes, respectivamente (McCUSKER e BAERLOCHER, 2007).

2.3 Classificação das zeólitas

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros (pequenos, médios e grandes), a dimensão do sistema de canais (uni, bi ou tridimensional) e da razão Si/Al (baixa sílica, sílica intermediária e alta sílica). A Tabela 01 apresenta os tamanhos típicos, o número de átomos Si ou Al e o número de dimensões que constituem os poros e de algumas zeólitas.

Tabela 01 – Diâmetro de poros, número de átomos T e dimensionalidade de algumas zeólitas.

Zeólita	Diâmetro (nm)^a	Nº de átomos T	Nº Dimensões
ZSM-22	0,45 x 0,55	10	1
VPI-5	1,27	18	1
ZSM-5	0,51 x 0,55	10	3
	0,53 x 0,56	10	3
ZSM-35	0,42 x 0,54	10	1
	0,35 x 0,48	8	1
MORDENITA	0,65 x 0,70	12	1
	0,26 x 0,57	8	3
MCM-22	0,40 x 0,55	10	2

^a Duas dimensões referem-se a aberturas não circulares.

Adaptado de Baerlocher et al., 2007 e Weitkamp, 2000.

A Tabela 02, classifica algumas zeólitas tendo como base a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 02 – Classificação de zeólitas quanto ao SAR.

Baixa sílica	Sílica intermediária	Alta sílica
($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 4$)	($4 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$)	($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$)
Analcima ^a	Chabazita ^a	ZSM-22
Phillipsita ^a	Erionita ^a	ZSM-5
Thompsonita ^a	ZSM-18	ZSM-35
Zeólita X	Zeólita Y	ZSM-11
Sodalita	Mordenita	ZSM-48

^a Zeólitas naturais.

Adaptado de Davis e Lobo, 1992.

2.4 Propriedades das zeólitas

2.4.1 Troca iônica

Os átomos de alumínio presentes nas estruturas das zeólitas ocasionam o surgimento de cargas negativas, que são compensadas por cátions localizados no interior dos poros. Estes íons possuem mobilidade e podem ser substituídos em condições adequadas por outros íons, de forma a produzir uma estrutura mais estável. A capacidade de troca iônica de uma zeólita está relacionada ao seu teor de alumínio e, conseqüentemente, os materiais com menor razão Si/Al são os mais adequados para serem utilizados como trocadores iônicos (BRAGA e MORGON, 2007). A permuta iônica é uma técnica muito simples: a zeólita é suspensa numa solução aquosa de um sal solúvel que contém o cátion desejado, de preferência, em condições que favoreçam a transferência de massa, ou seja, a temperaturas elevadas (cerca de 90°C), sob agitação. Embora este procedimento seja muito versátil, tem suas limitações, às vezes, o cátion é muito volumoso para entrar nos poros da zeólita, ou o sal com o cátion no estado de valência desejado é instável ou insolúvel em água (WEITKAMP, 2000). Nestas circunstâncias, uma alternativa é a realização da troca iônica em estado sólido, mediante a trituração da zeólita desidratada juntamente com o sal do cátion desejado, seguida de um tratamento térmico (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

2.4.2 Acidez

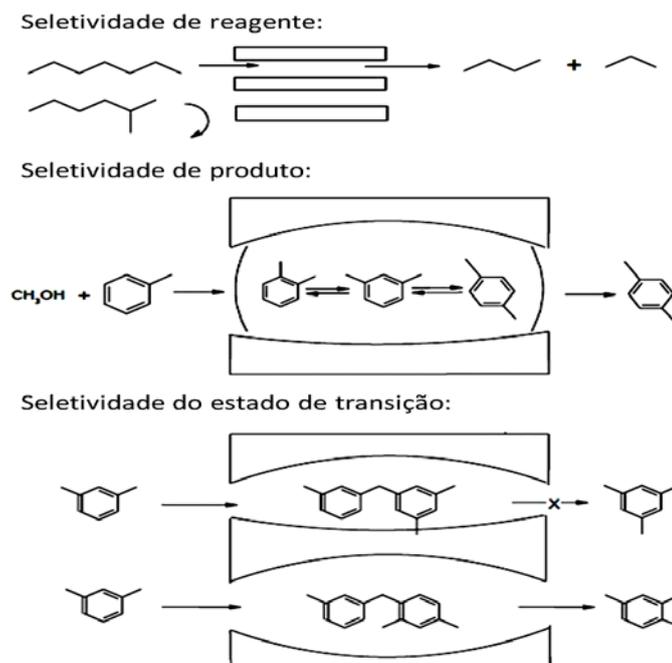
A acidez é a propriedade fundamental da zeólita, que viabiliza sua utilização como catalisador. A combinação da sua estrutura única com a presença do Al na estrutura resulta em uma zeólita ácida com propriedades catalíticas interessantes. A acidez da zeólita se encontra no seu interior, pela presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Sítios ácidos de Brønsted são quase sempre gerados pela neutralização das cargas negativas da estrutura por íons H^+ . Em geral, este tipo de acidez é obtido por troca iônica da zeólita e uma solução de sal de amônio, passando posteriormente por um tratamento térmico em temperaturas de 300 e 400 °C. Tratamentos térmicos superiores a 500 °C fazem com que os sítios de Brønsted sofram desidroxilação formando sítios ácidos de Lewis (WEITKAMP, 2000).

2.4.3 Seletividade de forma

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. As zeólitas além de possuírem alta área superficial, capacidade de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, a estrutura destes materiais permite a criação de sítios ácidos com força e concentração que podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada, tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria, uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A seletividade de forma devido à limitação do acesso de alguns tipos de reagentes ao interior do poro é chamada de seletividade de reagente. A limitação da difusão de produtos para o exterior da rede cristalina é a seletividade de produto. E a limitação da difusão de certos estados de transição (reagente/produto) é a seletividade de estado de transição (LERCHER e JENTYS, 2002). A Figura 02, apresenta os tipos de seletividade de forma das zeólitas.

Figura 2 – Tipos de seletividade das zeólitas.



Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

2.5 Síntese hidrotérmica/hidrosolvotérmica

Os termos hidrotérmico, solvotérmico e hidrosolvotérmico, são utilizados para designar o tipo de solvente utilizado em sínteses. Cada termo refere-se, respectivamente, aos seguintes solventes: água, composto orgânico e a mistura de água e composto orgânico. Síntese hidrosolvothermal refere-se às reações realizadas em temperaturas entre 100 e 1.000 °C e pressões entre 1 e 100 MPa, em solventes aquosos ou orgânicos, dentro de recipientes fechados (autoclaves) sob pressão. Em condições hidrotérmicas e solvotérmicas, as propriedades químicas e físicas dos reagentes podem ser significativamente alteradas, possibilitando condições diferenciadas para produção de cristais com morfologia especial, pó ultrafino e cristais individuais (XU et al., 2007).

A síntese de zeólitas e de materiais cristalinos similares são realizadas, em geral, através do método hidrotérmico (CUNDY, 2005), embora o uso bem sucedido de outras moléculas, tais como alcoóis, cetonas e glicerol tenham despertado o interesse de diversos pesquisadores (LOK et al., 1983).

2.6 Fatores que influenciam a síntese da zeólita

2.6.1 Composição molar

A composição molar deve ser considerada como um dos fatores mais importantes que determinam o resultado da cristalização, porque cada zeólita tem uma gama de composição específica, o que pode ser muito abrangente ou muito restrito, comumente chamado de campo de cristalização. No estudo de zeólitas, é comum referir-se à quantidade relativa de Si e Al existente no material em base atômica (razão Si/Al), ou como a razão molar entre os respectivos óxidos SiO₂ e Al₂O₃, denominada de razão sílica alumina (SAR). A proporção de alumínio influencia muitas propriedades destes materiais, como a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos, estabilidade térmica e dimensões da cela unitária (WEITKAMP, 2000).

A cela unitária das zeólitas pode ser representada pela Equação 1:

$$M \frac{x}{n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1)$$

sendo n a valência do cátion M, w o número de moléculas de água e, x e y o número total de tetraedros. A estrutura básica primária tetraédrica, pode levar a redes tridimensionais bastante diversificadas, com vários canais e cavidades (BRAGA e MORGON, 2007).

2.6.2 Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)

As zeólitas apresentam condições de crescimento específicas para cada tipo de estrutura. Uma grande maioria é obtida em condições muito restritas de SAR, sendo essa relação presente na mistura reacional responsável pela natureza da fase cristalina, composição da estrutura, o tamanho dos cristais, a morfologia e obviamente a distribuição de Si e Al na rede cristalina (SZOSTAK, 1998).

Em geral, as zeólitas com baixa relação Si/Al ($\text{SAR} \leq 10$), por exemplo, zeólitas A (LTA), X (FAU), e hidroxisodalita (SOD), são preparados a partir de misturas reacionais com uma baixa relação Si/Al e alcalinidade forte, ao passo que as zeólitas de elevada sílica ($\text{SAR} > 10$), por exemplo, zeólita beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), são preparados a partir de um gel com uma elevada proporção Si/Al e alcalinidade fraca ou em meio fluorídrico neutro (YU, 2007).

2.6.3 Agentes mineralizantes

A maioria das sínteses de zeólitas são realizadas em meio básico, com pH em torno de 9 a 13. O papel do OH^- , agente mineralizante, é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de silicato amorfo, sendo indispensável para a solução atingir um estado supersaturado, favorável ao crescimento dos cristais da zeólita (BARRER, 1981). O aumento da alcalinidade na mistura reacional pode resultar em cristais com dimensões menores (YU, 2007), curtos tempos de cristalização, a composição e até mesmo a estrutura formada (SZOSTAK, 1998).

2.6.4 Direcionadores orgânicos ou SDA's (*Structure Directing Agents*)

Os direcionadores orgânicos ou *Structure Directing Agents* (SDA's), antigamente também chamados de *templates*, são moléculas orgânicas, como aminas e cátions quaternários, que quando presentes na mistura reacional contribuem para formação da estrutura da zeólita, estabilizando a rede cristalina e controlando a formação de uma topologia particular através de fatores geométricos (forma e tamanho). Davis (2013) sugere que a verdadeira denominação de *templates*, uma molécula como molde único para uma estrutura,

ocorre apenas em um caso, na síntese da ZSM-18. Os demais orgânicos devem ser classificados como SDA's.

As moléculas orgânicas, por apresentarem maior volume que os cátions inorgânicos, permitem a cristalização de estruturas com maior tamanho de poros e com menor teor de alumínio (BURTON e ZONES, 2007). A Tabela 03 apresenta alguns exemplos de zeólitas formadas com uso de direcionadores orgânicos.

Tabela 03 – Exemplos de zeólitas formadas com uso de direcionador orgânico.

Molécula Orgânica	Zeólita	Código Estrutural
TETRAMETILAMÔNIO	Y	FAU
1,6 – DIAMINOHEXANO	ZSM-22	TON
	ZSM-5	MFI
TETRAETILAMÔNIO	ZSM-8	MFI
	ZSM-12	MTW
	ZSM-20	FAU
	Mordenita	MOR
PIRROLIDINA	ZSM-35	FER
	ZSM-23	MTT
1,7-DIAMINOHEPTANO	ZSM-11	MEL
1,8-DIAMINOCTANO	ZSM-11	MEL
n-PROPILAMINA	ZSM-5	MFI
1,2-DIAMINOETANO	ZSM-5	MFI
1,3-DIAMINOPROPANO	ZSM-5	MFI
TETRAPROPILAMÔNIO	ZSM-5	MFI

Fonte: Lok, 1983.

Pelos dados apresentados na tabela acima, podemos observar que um SDA pode formar diversas estruturas de zeólitas. Em contrapartida, uma mesma zeólita pode ser cristalizada na presença de diferentes direcionadores. Este comportamento é devido à combinação dos parâmetros de síntese ao qual a mistura reacional é submetida, por exemplo: composição molar, SAR, alcalinidade e temperatura de cristalização.

2.6.5 Temperatura e tempo de cristalização

A cristalização é um processo ativado, e dentro dos limites certos de temperatura exerce uma influência positiva sobre a formação da zeólita. As zeólitas, por ser uma fase termodinamicamente metaestável, apresentam um faixa de temperatura apropriada a sua formação.

A cristalinidade de uma zeólita, geralmente, aumenta com o tempo. No entanto, longos períodos de síntese, podem ocasionar o desaparecimento de uma determinada fase e o surgimento de outra não desejada (YU, 2007). Logo, o conhecimento da curva de cristalização do material estudado (cinética do processo), é de fundamental importância, lembrando que temperatura e tempo de cristalização estão fortemente correlacionados, de maneira que, a elevação da temperatura, dentro de uma determinada faixa, reduz o tempo de formação do material.

2.6.6 Sementes de cristalização

O uso de sementes de cristalização é um método bastante útil para redução do tempo de cristalização do material, sendo empregado desde a síntese das primeiras zeólitas em meados da década de 1960. A função principal das sementes é fornecer ao sistema reacional a área superficial sobre a qual os produtos possam se desenvolver, evitando assim a necessidade de geração desta superfície pelo próprio sistema (THOMPSON, 1998).

O processo de cristalização de uma zeólita envolve na etapa inicial a mistura de uma fonte de alumínio com uma fonte de silício, em meio aquoso alcalino, com a formação de uma mistura reacional de aluminossilicato amorfo (DUTTA e BRONIC, 1994). O próximo passo no processo de cristalização em solução envolve basicamente duas etapas: (1) nucleação seguida da etapa de (2) crescimento do cristal. Durante a etapa de nucleação ocorre a formação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura cristalina. A

etapa de crescimento do cristal em solução é o aumento desses núcleos a tamanhos macroscópicos (GONTHIER e THOMPSON, 1994).

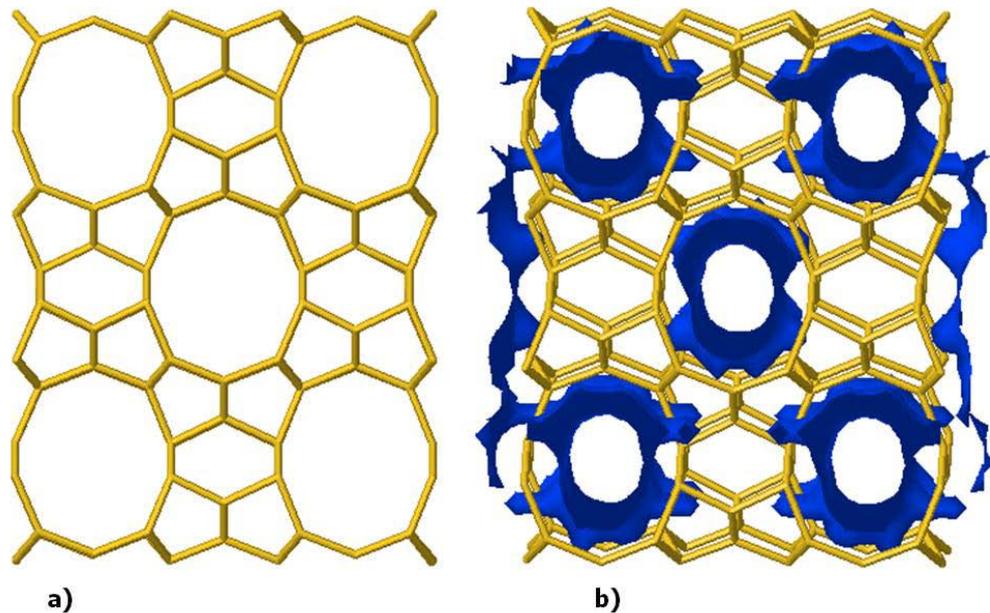
Além do efeito de diminuição do tempo de síntese, devido ao aumento da taxa de cristalização, a adição de sementes resulta: no direcionamento do processo de cristalização para uma determinada estrutura zeolítica, evita a formação de contaminantes, possibilita a diminuição ou completa ausência no uso de direcionadores orgânicos de estrutura, controla o tamanho das partículas (CUNDY e COX, 2005; CUNDY e COX, 2003; VIEIRA, RODRIGUES e MARTINS, 2014).

Outro parâmetro importante é a quantidade e o tamanho dos cristais adicionados. Cristais menores, para uma determinada massa fixa, fornecem um maior número de núcleos, logo a taxa de cristalização aumenta (THOMPSON, 1998).

2.7 Zeólita ZSM-22

A ZSM-22 foi sintetizada pela primeira vez em 1982, sendo uma zeólita rica em silício e de estrutura topológica TON, é constituída unicamente de canais de 5, 6 e 10 anéis, mostrados na Figura 03. Apresenta um sistema de canais unidimensionais (não comunicantes) com diâmetros máximo e mínimo livres de 0,55 e 0,45 nm. Os canais formados pelos anéis de 10 membros são menores do que aqueles encontrados nas zeólitas ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-35 (KOKOTAILO et al., 1985; BORADE et al., 1991). O tipo de estrutura TON inclui ZSM-22, Theta-1, Nu-10, KZ-2 e ISI-1, é rico em anéis de cinco membros que pertence à família da zeólita mordenita (ERNST et al., 1989) e tem propriedades ácidas e seletividade que são particularmente desejáveis na indústria do petróleo.

Figura 03 – Estrutura da ZSM-22: a) Canais de 5, 6 e 10 anéis da estrutura da ZSM-22; b) Dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22.



Fonte: IZA, 2014.

2.7.1 Principais aplicações da ZSM-22

Algumas das principais aplicações estudadas para zeólita ZSM-22 são:

- Isomerização de xilenos: o p-xileno é um produto químico valioso, que pode ser separados para uso na síntese de poliésteres. Tipicamente, p-xileno é derivado de misturas de aromáticos C₈ separados a partir da nafta do petróleo, particularmente nafta proveniente da unidade de reforma catalítica, onde a extração seletiva, geralmente, é feita por meio de um solvente (EP 0.102.716).
- Metilação de tolueno com metanol a p-xileno: A patente EP 0.065.400 apresenta resultados da obtenção de p-xileno na metilação de tolueno usando metanol como agente metilante.
- Conversão de metanol: Trabalhos como o de Hogan et al., (1989) e Teketel al., (2010), constataram a atividade do catalisador na conversão do metanol à 450 °C, com resultados melhores que os da HZSM-5, por gerarem maior quantidade de compostos alifáticos.

- Isomerização de 1-buteno: Mark et al., (1994) apresentaram resultados comprovando a efetividade da ZSM-22 como catalisador na isomerização do 1-buteno. Os testes foram realizados com a HZSM-22 com SAR 90, e embora o material apresente baixa acidez e área superficial, quando comparada com outras zeólitas, obteve 39,5% de conversão para isobutileno.

2.7.2 Síntese da ZSM-22

No documento US 4.902.406, a ZSM-22 foi sintetizada por via hidrotérmica, onde o processo de preparação compreende uma mistura reacional composta de uma fonte de alumínio, sílica, cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, alcano diamina ($H_2N-(CH_2)_n-NH_2$; com $n= 2$ a 10) e água. Com as composições, em termos de razões molares de óxidos, apresentados na Tabela 04 e tempo de cristalização mínimo de 24 horas.

Tabela 04 – Razões molares dos óxidos na síntese da ZSM-22.

SiO_2/Al_2O_3	=	20 a ∞
H_2O/Si	=	10 a 100
OH/Si	=	0 a 0,3
$M+/Si$	=	0 a 2,0
RN^a/Si	=	0,01 a 2,0

^a Alcano diamina

Fonte: (US 4 902 406)

Como observado, as sínteses foram realizadas na presença de direcionadores orgânicos, que permitem altas razões de SAR, e durante a cristalização a agitação é indispensável para formação do material. Sistemas estáticos levam a produção da ZSM-5 e/ou cristobalita, fases contaminantes comuns da ZSM-22. Verduijn e Martens (US 5.783.168), apresenta a solução para a má agitação ou falta dela na síntese ZSM-22. Com a adição de pequenas quantidades de cristais da zeólita ZSM-22 (cerca de 1000 ppm) a mistura reacional é possível sintetizar a zeólita pura, em sistemas estáticos em tempos não inferiores a 50 horas.

Nas patentes US 5.063.038 e US 5.160.500, são utilizados alcoóis ou dióis, respectivamente, como codirecionadores para síntese da zeólita ZSM-22 e ZSM-23 visando inibir a conformação da ZSM-5.

Kozo e Noboru (EP 0.087.017) propõe a utilização da mistura metanol/água para síntese da estrutura TON, obtida através do exemplo 1 do documento em 20 horas de cristalização. Segundo Sugimoto et al. (1986), o papel do metanol durante a formação da estrutura não é a de agente direcionador (*template*) e sim de solvente, visto que o mesmo não fica ocluído nos poros da estrutura após cristalização, sendo facilmente removido na etapa de lavagem.

No que se refere à síntese da ZSM-22 e modificação dos seus parâmetros, não há muitos trabalhos descritos na literatura, quando em comparação com outras estruturas (ZSM-5, ZSM-12, etc.). Realizando buscas em cinco bases de dados de patentes e na base de artigos científicos do portal CAPES (pesquisas realizadas no mês de junho de 2014), listados abaixo, foram elaboradas as Tabelas 05, 06 e 07.

Para as busca foram utilizadas as seguintes palavras chaves: Zeólita, ZSM-22, síntese e semente. A estrutura da ZSM-22, TON, pode ser encontrada na literatura com outros nomes: Theta-1, ISI-1, Nu-10 e KZ-2, devido a isto foram realizadas buscas paralelas com todos os seus sinônimos. Para bases de dados em inglês utilizou-se *Zeolite, ZSM-22 (or similar names), synthesis and seeds*.

Bases de dados:

- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): contém documentos depositados em território brasileiro;
- *Espacenet*: as buscas foram focadas nos documentos depositados na Europa, visto que o mesmo oferece documentos elaborados em todo o mundo;
- *United States Patent Trademark Office* (USPTO): as buscas nessa base tiveram foco nos documentos depositados nos Estados Unidos;
- *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e *Derwent Innovations Index* (DII): com foco nos documentos depositados internacionalmente;

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES):
focando em artigos científicos.

Tabela 05 – Palavras chave utilizadas durante a busca no INPI.

Palavras-chave	Número de patentes depositadas no Brasil
Zeólita	59
Zeólita e ZSM-22	1
Zeólita e ZSM-22 e Síntese	0
Zeólita e ZSM-22 e Síntese e Sementes	0
Zeólita e (Theta-1 ou ISI-1 ou Nu-10 or KZ-2)	1
Zeólita e (Theta-1 ou ISI-1 ou Nu-10 ou KZ-2) e Síntese	0
Zeólita e (Theta-1 ou ISI-1 ou Nu-10 ou KZ-2) e Síntese e Sementes	0

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 06 – Palavras chave utilizadas durante a busca no Espacenet, WIPO, DERWENT e USPTO.

Palavras-chave	Número de patentes depositadas			
	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)	DERWENT (Int.)
Zeolite	15.769	39.679	33.879	52.933
Zeolite and ZSM-22	279	1.619	100	447
Zeolite and ZSM-22 and Synthesis	132	1.025	17	66
Zeolite and ZSM-22 and Synthesis and Seed	15	142	6	7
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2)	119	358	48	79
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Synthesis	59	218	22	17
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Synthesis and Seed	3	31	1	0

Fonte: Autor, 2015.

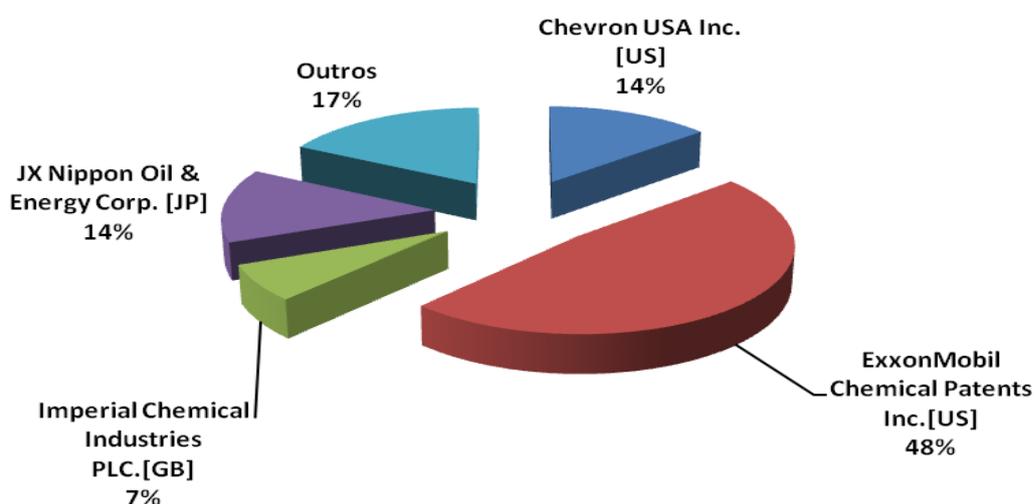
Tabela 07 – Quantidade de artigos científicos relacionados à síntese de ZSM-22.

Palavras-chave	Número de artigos científicos	Observações
Pesquisa no conteúdo: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1 and zeolite and synthesis	372	Quantidade de artigos sobre zeólitas que fazem menção ao material.
Pesquisa no título: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1. Pesquisa no conteúdo: zeolite.	117	Quantidade de artigos sobre zeólitas que estudaram o material.
Pesquisa no título: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1. Pesquisa no conteúdo: zeolite and synthesis.	47	Quantidade de artigos sobre síntese de zeólitas que estudaram a síntese do material.

Fonte: Autor, 2015.

Dos dados apresentados nas Tabelas 05, 06 e 07, fica claro que quanto mais refinada e específica à pesquisa, mais restrito o número de documentos recuperados. No caso das patentes, os documentos mais relevantes estão sendo citados nesta dissertação, e os números globais apresentados nas Tabelas 05 e 06, são menores, pois há duplicidade de alguns documentos (mesmo documento em países diferentes). Ainda com relação aos números de patentes encontrados durante a busca, vale ressaltar as empresas desenvolvedoras da tecnologia e seus países de origem, Figura 04. As empresas dos Estados Unidos detêm 62% dos documentos depositados, sendo 48% *Exxon Mobil* e 14% da *Chevron*. Dentre os 17% destinados a outros, apenas uma patente pertence a uma instituição de ensino superior chinesa.

Figura 04 – Empresas depositantes de patentes relacionadas à síntese da ZSM-22.



Fonte: Autor, 2015.

Com relação aos artigos, destacou-se o artigo do Wang et al., (2014) que embora apresente tempos de síntese ainda elevados (cerca de 48 horas) e a utilização de uma fonte de silício onerosa (tetraetilortossilicato), eliminou o uso de direcionadores orgânicos aplicando sementes de cristalização a mistura reacional. Maiores discussões e metodologia para obtenção dos dados apresentados nas Tabelas 05, 06 e 07 estão disponíveis no trabalho de Valério et al., (2014).

A maioria dos artigos, recentes, trata do desempenho da zeólita em determinadas reações, como por exemplo, Teketel et al., (2010) que em seu trabalho demonstra a performance da ZSM-22 na conversão do metanol para hidrocarbonetos, tendo alta seletividade para hidrocarbonetos C_5^+ , e Martínez et. al., (2014) que modificou a estrutura através de tratamentos pós-síntese, ou seja, a obtenção do material por métodos convencionais (com direcionador orgânico, agitado e longos tempos de cristalização), seguido de tratamentos pós-síntese, como desilicação e desaluminização, com a finalidade de se obter mesoporos na estrutura microporosa da ZSM-22, uma vez que, a zeólita com poros maiores apresenta uma maior área superficial e possuindo canais mais acessíveis para as reações químicas. Isto resulta na ampliação do número de aplicações nas quais a ZSM-22 pode ser utilizada. Um estudo similar foi realizado por Matias et al., (2011), onde o tratamento alcalino resultou na criação de mesoporos com aproximadamente 20 nm de diâmetro, que facilitou o acesso das moléculas de 1-buteno aos sítios ativos do catalisador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das sementes de ZSM-22

3.1.1 Reagentes precursores

Para a síntese dos cristais de semente da zeólita ZSM-22 foram utilizados os reagentes:

- Fonte de silício: sílica coloidal Ludox AS40 (40%, Sigma-Aldrich);
- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio hidratado (> 99%, Merck);
- Direcionador orgânico: 1,6-diaminohexano (98%, Sigma-Aldrich)
- Fonte de potássio: hidróxido de potássio (85%, Sigma-Aldrich);
- Solvente: água destilada;
- Ácido sulfúrico (98%, J.T. Baker) para ajuste da alcalinidade do meio.

3.1.2 Procedimento de síntese das sementes de ZSM-22

As sementes da zeólita ZSM-22 foram preparadas a partir da mistura dos reagentes de modo a obter a seguinte composição molar: 27 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$: 13,5 K_2O : 1,00 Al_2O_3 : 90 SiO_2 : 4,5 H_2SO_4 : 3600 H_2O . Esta composição caracteriza as seguintes condições que estão descritas na Tabela 08.

Tabela 08 – Parâmetros de sínteses na amostras das sementes de ZSM-22.

Parâmetros	Valor
*R/SiO ₂	0,3
SAR (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	90
OH/SiO ₂	0,2
K/ SiO ₂	0,3

* A letra R na tabela representa o direcionador orgânico.

Fonte: Autor, 2015.

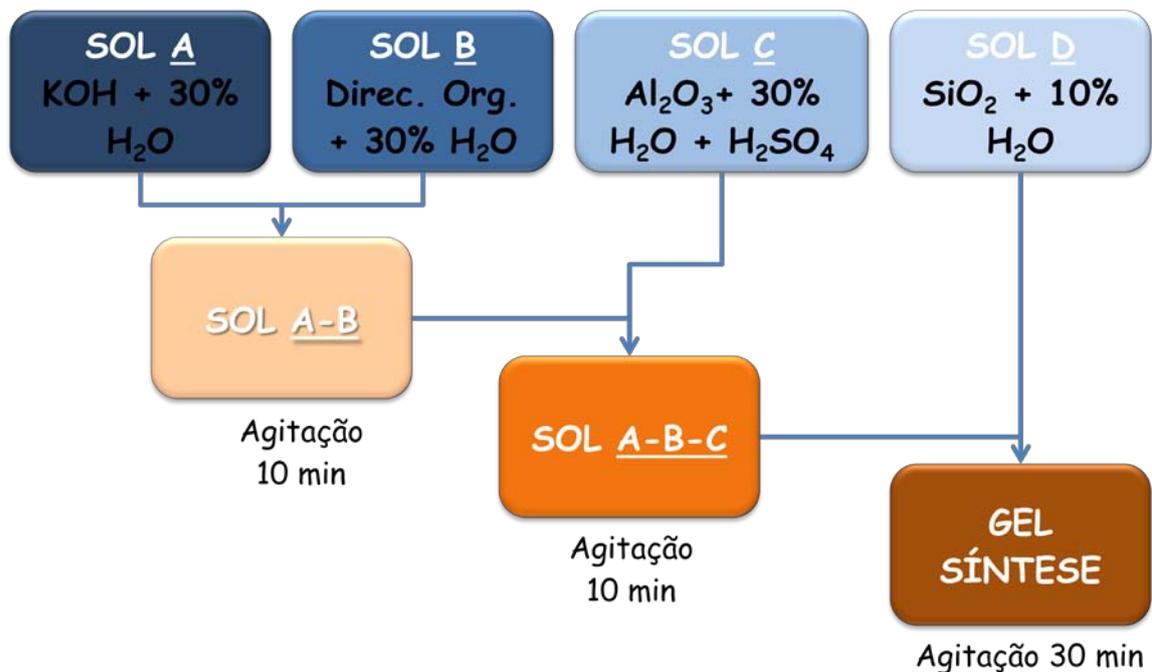
O procedimento para produção da mistura reacional segue o passo a passo descrito abaixo; e ilustrado na Figura 05.

1. Solução A: hidróxido de potássio é solubilizado em 30% do valor total de água requerida para síntese;
2. Solução B: 1,6 - diaminohexano é solubilizado em 30% da água requerida para síntese;
3. Solução C: sulfato de alumínio é solubilizado em 30% da água requerida para síntese, adicionando em seguida o ácido sulfúrico a mistura;
4. Solução D: sílica é dispersa no restante da água de síntese.

Com as soluções preparadas deve-se:

- i) adicionar a solução B a solução A;
- ii) adicionar a solução C a mistura anterior,
- iii) e finalmente a adição da solução D encerra o processo de misturas.

Figura 05 – Procedimento de mistura reacional das sementes de cristalização.



Fonte: Autor, 2015.

Em cada etapa de adição, o sistema foi agitado (agitação mecânica) por 10 minutos a 400 rpm. O gel final obtido permaneceu nessa condição por 30 minutos adicionais. Em seguida o gel de síntese foi transferido para um vaso de teflon (volume de 700 mL). Este recipiente é colocado dentro do vaso de aço inoxidável (volume de 1L) de um reator Parr, modelo 4520. A cristalização é feita sob agitação de 400 rpm a temperatura de 160 °C por 20 horas. Após a cristalização, o reator é resfriado até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um becker, e o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor ~ 7,0) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

3.2 Síntese das amostras de ZSM-22

3.2.1 Reagentes precursores

Para a síntese das amostras da zeólita ZSM-22 foram utilizados os reagentes:

- Fonte de silício e sódio: silicato de sódio (10,07% Na₂O, 32,22% SiO₂, Pernambuco Química PQ-40);
- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio hidratado (> 99%, Merck);
- Fonte de potássio: hidróxido de potássio (85%, Sigma-Aldrich);
- Solvente: água destilada e metanol (99,8%, Synth).
- Ácido sulfúrico (98%, J.T. Baker) para ajuste da alcalinidade do meio;
- Sementes de cristalização: obtidas conforme citado no item 3.1.

3.2.2 Procedimento de síntese das amostras de ZSM-22

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas com diversas composições de gel, de modo a se determinar a influência de cada parâmetro, seguindo inicialmente um planejamento experimental completo 2⁴ (Tabela 09).

Tabela 09 – Parâmetros de sínteses avaliados nas amostras de ZSM-22.

Parâmetros	(-)	(+)
CH ₃ OH/SiO ₂	0	4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	50	100
OH ⁻ /SiO ₂	0,2	0,4
(Na ⁺ /Na ⁺ +K ⁺)/SiO ₂	0	0,5

Fonte: Autor, 2015.

Através do planejamento experimental, obteve-se então 16 composições distintas, que são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição das amostras de ZSM-22 sintetizadas.

Código da amostra	Composição molar da mistura reacional					Sementes (%)
	CH ₃ OH/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH ⁻ /SiO ₂	(Na/Na +K)/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	
Z22-01	0	50	0,2	0	18	10
Z22-02	4	50	0,2	0	18	10
Z22-03	0	100	0,2	0	18	10
Z22-04	4	100	0,2	0	18	10
Z22-05	0	50	0,4	0	18	10
Z22-06	4	50	0,4	0	18	10
Z22-07	0	100	0,4	0	18	10
Z22-08	4	100	0,4	0	18	10
Z22-09	0	50	0,2	0,5	18	10
Z22-10	4	50	0,2	0,5	18	10
Z22-11	0	100	0,2	0,5	18	10
Z22-12	4	100	0,2	0,5	18	10
Z22-13	0	50	0,4	0,5	18	10
Z22-14	4	50	0,4	0,5	18	10
Z22-15	0	100	0,4	0,5	18	10
Z22-16	4	100	0,4	0,5	18	10

Fonte: Autor, 2015.

Para todos os experimentos foram utilizadas uma composição molar de água fixa em 18 moles, e o percentual de sementes fixo em 10% (percentual determinado em relação à massa de SiO_2), e os tempos de cristalização foram variados de forma a se obter sempre as amostras mais cristalina para a composição em questão, não ultrapassando a 24 horas.

Inicialmente, a cristalização de todas as composições foi realizada em sistema estático. Os melhores resultados de cristalinidade, após avaliação dos resultados, foram cristalizados em sistema agitado, permitindo assim a comparação entre eles.

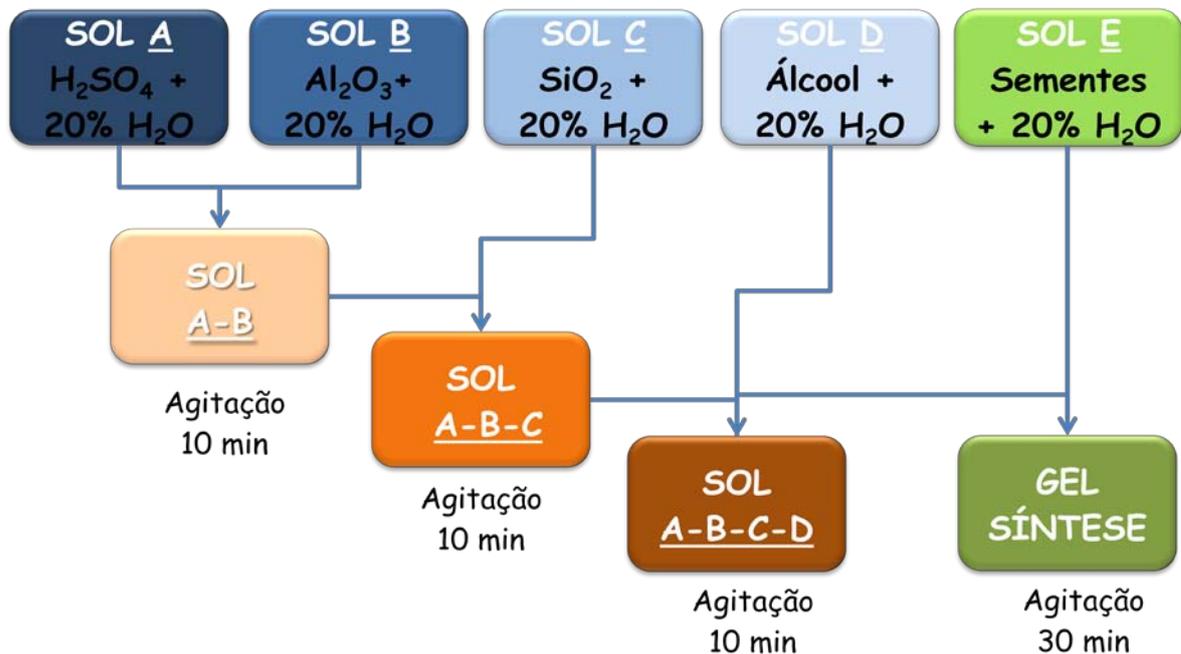
As amostras foram sintetizadas a partir da mistura reacional dos reagentes de acordo com o procedimento abaixo, sendo ilustrado na Figura 06.

1. São preparadas cinco soluções, cada uma contendo 20% da água requerida para síntese;
2. Solução A: ácido sulfúrico e água;
3. Solução B: fonte de alumínio e água;
4. Solução C: silicato de sódio e água;
5. Solução D: álcool e água (caso o experimento não utilize álcool, a água correspondente é adicionado no final do procedimento);
6. Solução E: sementes e água.

Com as soluções preparadas deve-se:

- i) adicionar a solução B a solução A;
- ii) adicionar a solução C a mistura AB;
- iii) adicionar a solução D a mistura anterior;
- iv) e por último, adicionar a solução de sementes.

Figura 06 – Procedimento de mistura reacional das amostras de ZSM-22.



Fonte: Autor, 2015.

A mistura resultante, com pH 12-14, foi dividida e transferida para vasos de teflon (volume de 70 mL). Em seguida, estes vasos foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e submetidos ao tratamento hidrosolvotermal, à temperatura de 170 °C, por no máximo 24 horas em condição estática. Após o tempo de cristalização preestabelecido, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas até temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um Becker contendo 100 mL de água destilada e o sólido resultante do processo de cristalização, com pH 13-14, foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor ~ 7,0) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

As amostras com melhor cristalinidade, obtidas em sistema estático, foram refeitas com agitação de 400 rpm e temperatura de 170 °C, também com o tempo máximo de 24 horas, no mesmo equipamento descrito no item 3.1.2. Após a cristalização, o reator é resfriado até a temperatura ambiente, o seu conteúdo transferido para um Becker, e o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor ~ 7,0) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

3.3 Caracterização das amostras

As amostras sintetizadas foram caracterizadas utilizando a técnica de difratometria de raios X (DRX). Os resultados de cristalinidade, obtidos por DRX, foram utilizados como parâmetro qualitativo das amostras, sendo assim, os melhores resultados obtidos foram caracterizados pelas técnicas complementares de: análises térmicas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a 77 K para obtenção da área superficial e volume de microporos (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) pelo método pó foi utilizada para obtenção dos difratogramas das amostras de ZSM-22. O equipamento utilizado foi difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre $3-40^\circ$, com velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e um passo de $0,02^\circ$. O perfil de DRX foi utilizado para identificação do material (tipo de estrutura cristalina), no cálculo da cristalinidade do material (utilizando os picos das regiões $19,7-20,9^\circ$ e $23,6-25^\circ$) e na verificação da presença de fases contaminantes por comparação com dados publicados na literatura.

O cálculo da cristalinidade é realizado conforme Equação 2:

$$\text{Crist. (\%)} = \left(\frac{\sum \text{Áreas dos picos das amostras}}{\sum \text{Áreas dos picos da amostra padrão}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Para determinação da cristalinidade das amostras, considerou-se como padrão o material sintetizado com maior área para os picos selecionados.

3.3.2 Análises térmicas (TG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas em termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H, com razão de aquecimento $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, com vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A partir destas análises foi possível quantificar a perda de massa relativa ao direcionador orgânico (no caso das sementes) e de água intracristalina/álcool presentes nos sólidos recuperados após o processo de cristalização.

3.3.3 Adsorção de nitrogênio a 77 K (BET)

As amostras selecionadas para análise de BET passaram por troca iônica, substituindo assim os seus cátions (Na^+ e/ou K^+) pelo cátion H^+ . As medições de adsorção/dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial e volume de microporos da ZSM-22 foram realizadas no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e anteriormente degaseificadas por 12 horas, sob vácuo a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos utilizados (P/P_0) para estes cálculos foram coletados entre 0,01-0,10. Amostras com elevadas áreas BET são desejadas por apresentarem uma maior superfície para reação.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e tamanho dos cristais foram observados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com auxílio do equipamento Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais, seguida da deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida ao porta amostra. Para se obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais da síntese da ZSM-22, obtidos a partir das técnicas de caracterização descritas anteriormente.

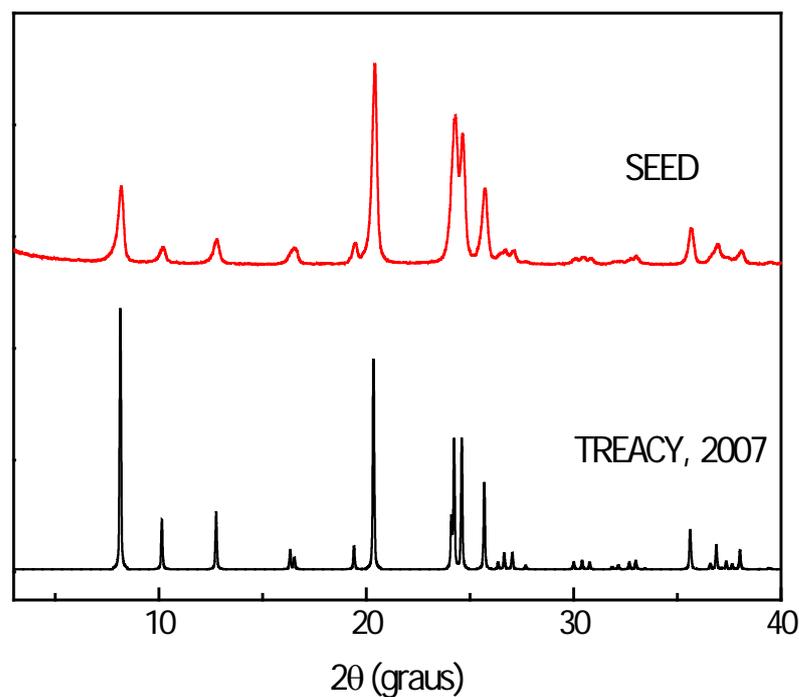
4.1 Difratomia de raios X (DRX)

A caracterização por DRX foi à técnica utilizada para determinar a formação da estrutura da ZSM-22. A partir dos difratogramas, foi possível obter o grau de cristalinidade do material e sua pureza (ausência de fases contaminantes).

4.1.1 DRX das sementes de cristalização

Confrontando os difratogramas dos materiais sintetizadas com os dados disponíveis na literatura (TREACY, 2007 e KOKOTAILO, 1985) confirmamos a formação do material desejado. A Figura 07, apresenta o comparativo entre as posições dos picos da estrutura TON, de acordo com Treacy, et al. (2007), e a amostra relativa as sementes sintetizadas (Z22-SEED).

Figura 07 – DRX comparando a amostra das sementes de ZSM-22 com a literatura.



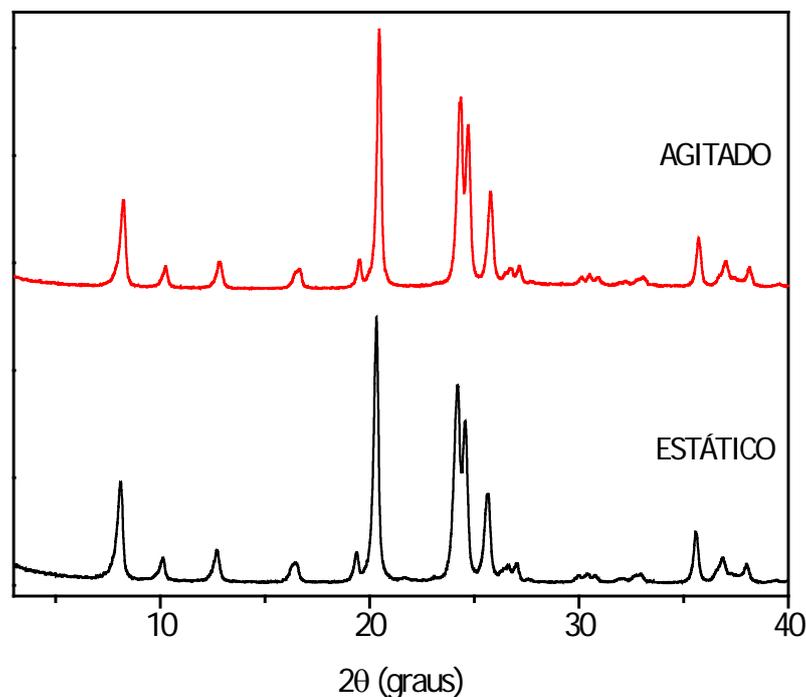
4.1.1.1 Experimentos para verificação do efeito das sementes

Como visto anteriormente no item 2.6.6, o efeito das sementes em síntese de zeólitas promove a redução do tempo de cristalização do material. Também podemos ver no item 2.7.1, que no caso da ZSM-22, a forte agitação é essencial para produção do material puro, e o uso de sementes pode suprir efeitos da má agitação do sistema por conta do fornecimento dos núcleos já formados (THOMPSON, 1998).

Para comprovar esses efeitos foram realizados testes iniciais, onde após a obtenção das sementes (estrutura mostrada na Figura 08), realizamos uma nova síntese com a mesma composição molar utilizada para as sementes e adicionamos 10% do material cristalizado anteriormente (10% de sementes determinado em relação à massa de Si). É importante lembrar que a composição utilizada ainda contém direcionador orgânico.

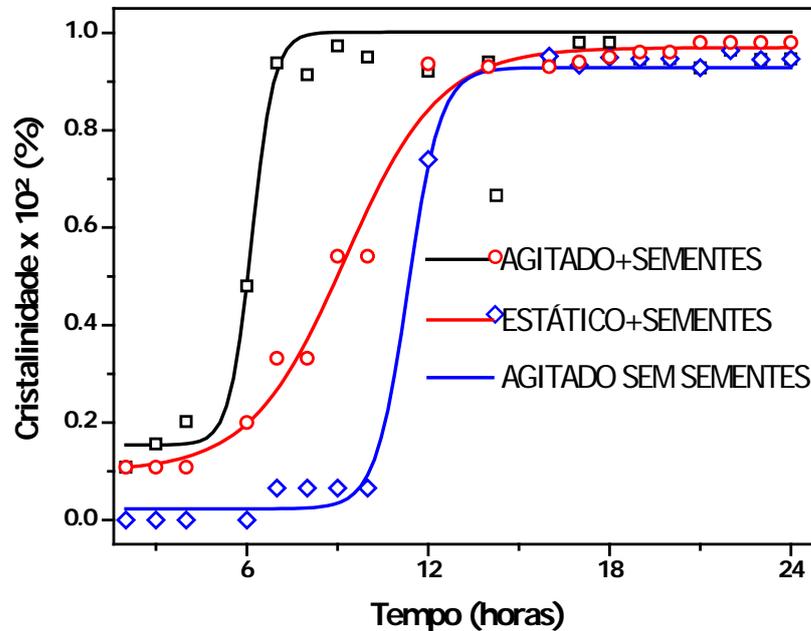
As Figuras 08 e 09 apresentam o DRX e a curva de cristalização, respectivamente, das amostras sintetizadas, com a adição de 10% de sementes em sistemas estáticos e agitado.

Figura 08 – DRX comparando as amostras sintetizadas em sistemas estáticos e agitadas.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 09 – Curvas de cristalização para os sistemas estáticos e agitados com sementes e para o sistema agitado sem sementes.



Fonte: Autor, 2015.

De acordo com a Figura 08, a ZSM-22 é formada nas duas condições de síntese. Os resultados da Figura 09 comprovam o ganho no tempo de síntese para sistemas contendo sementes. No sistema estático houve uma redução no tempo de cristalização de 7 horas, quando comparado ao sistema sem sementes. No sistema agitado o ganho foi de 13 horas. Uma das explicações para o fato das sínteses realizadas em sistemas agitados apresentarem menores tempos de cristalização pode ser que quando o gel é agitado, a concentração de silicato e aluminato aumentam continuamente em todo o sistema, facilitando o transporte das espécies reativas na fase líquida, o que produz um grande número de núcleos, e subsequentemente, o crescimento de um grande número de pequenos cristais (DEREWINSKI E MACHOWSKA, 2004).

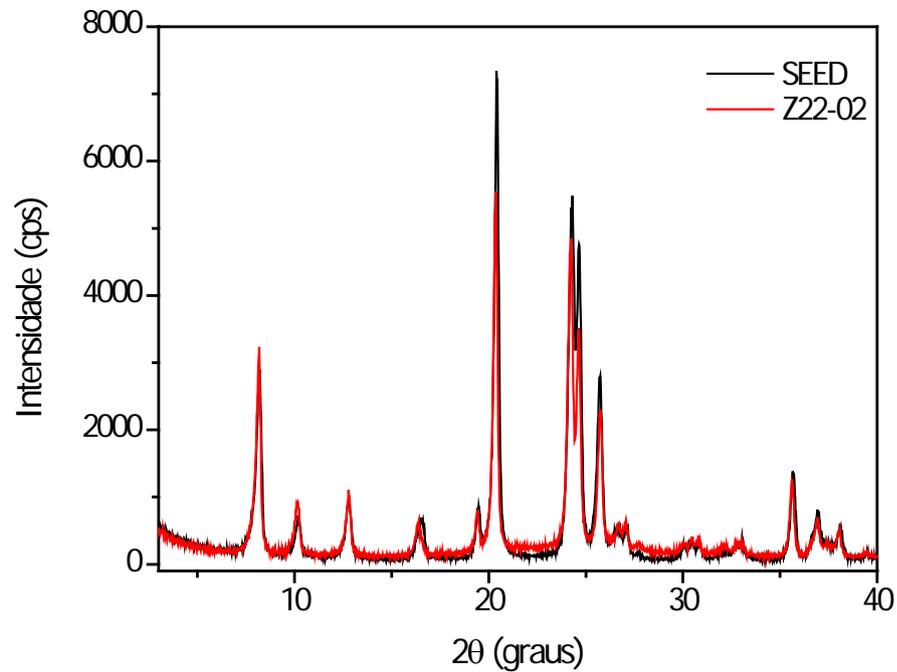
4.1.2 Sínteses das amostras sem direcionador orgânico

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas empregando os reagentes e seguindo os procedimentos descritos no item 3.2. No geral, todos os experimentos apresentaram picos característicos da ZSM-22. O melhor resultado de cristalinidade, foi obtido para sistemas com

metanol, menor basicidade, maior SAR e na ausência de potássio (Z22-04). As Figuras 10 a 14, apresentam os comparativos entre amostras sintetizadas (Z22) e a amostra sintetizada com direcionador orgânico (utilizada como padrão Z22-SEED). Foram apresentados, nesse item, apenas os DRX que obtiveram as estruturas sem a presença de contaminantes.

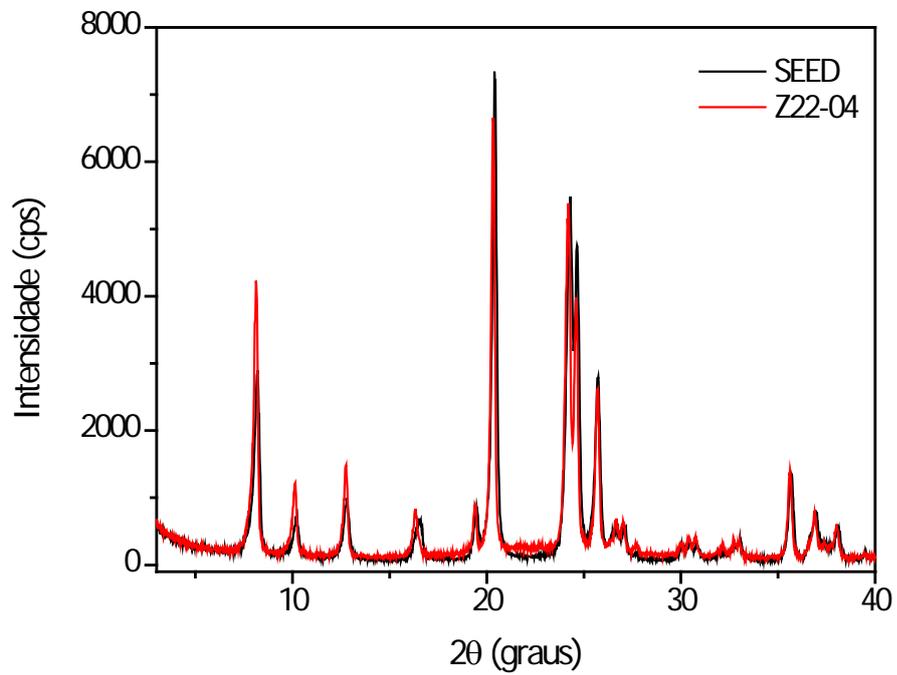
Os tempos de cristalização de cada amostra citada nas figuras a seguir, bem como os valores de cristalinidades relativas estão resumidos na Tabela 10, no item seguinte.

Figura 10 – DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-SEED.



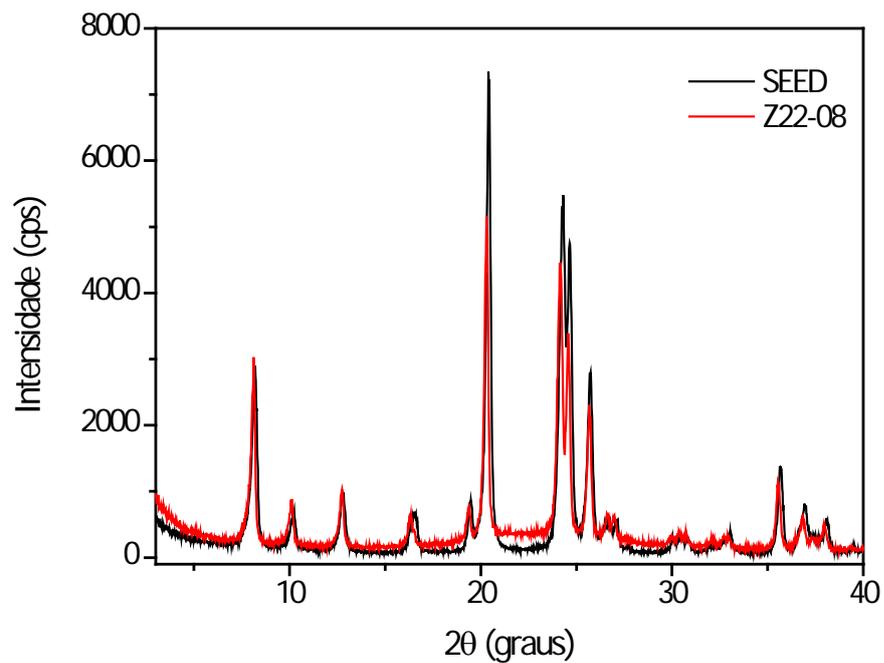
Fonte: Autor, 2015.

Figura 11 – DRX comparativo das amostras Z22-04 vs. Z22-SEED.



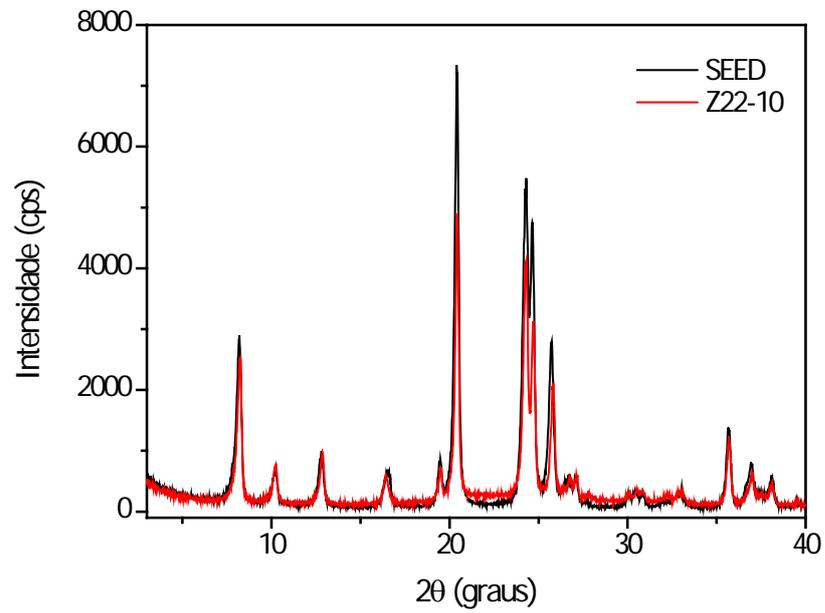
Fonte: Autor, 2015.

Figura 12 – DRX comparativo das amostras Z22-08 vs. Z22-SEED.



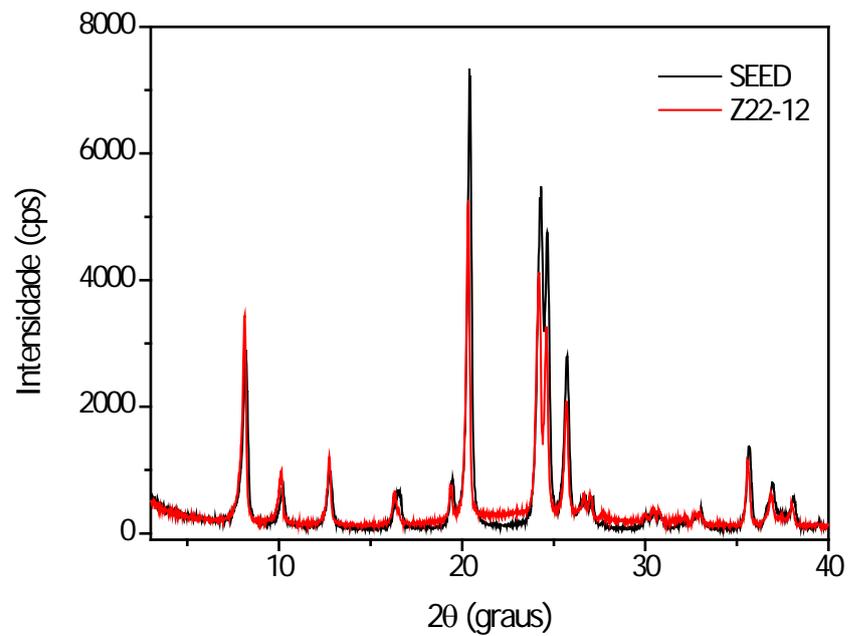
Fonte: Autor, 2015.

Figura 13 – DRX comparativo das amostras Z22-10 vs. Z22-SEED.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 14 – DRX comparativo das amostras Z22-12 vs. Z22-SEED.



Fonte: Autor, 2015.

Conforme observado nas figuras de 10 a 14, as posições dos picos de difração coincidem, confirmando a obtenção da estrutura cristalina da zeólita ZSM-22. A intensidade dos picos de difração são similares, embora os processos de síntese sejam diferentes. É importante salientar que a amostra denominada Z22-SEED foi sintetizada na presença de direcionador de estrutura, em sistemas agitado e tendo potássio como cátion de compensação.

Logo, as diferenças de intensidade apresentadas nos difratogramas entre a Z22-SEED e as demais amostras Z22 não devem ser atribuídas somente ao grau de cristalinidade das mesmas, visto que diversos fatores ligados à composição do gel de síntese influenciam neste parâmetro (SZOSTAK, 1998).

4.1.3 Cristalinidade das amostras sintetizadas

A Tabela 11 apresenta os resultados dos experimentos, juntamente com os valores dos parâmetros analisados em cada síntese.

Tabela 11 – Cristalinidade das amostras sintetizadas (sistema estático).

Código da amostra	Composição molar da mistura reacional				Tempo (h)	Cristalinidade (%)*	Fases
	CH ₃ OH/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH ⁻ /SiO ₂	K ⁺ /SiO ₂			
Z22-01	0	50	0,2	0	24	19	TON + AMORFO
Z22-02	4	50	0,2	0	07	74	TON
Z22-03	0	100	0,2	0	14	35	TON + AMORFO
Z22-04	4	100	0,2	0	06	80	TON
Z22-05	0	50	0,4	0	24	20	TON + AMORFO
Z22-06	4	50	0,4	0	09	38	TON + AMORFO
Z22-07	0	100	0,4	0	07	34	TON + AMORFO
Z22-08	4	100	0,4	0	24	65	TON
Z22-09	0	50	0,2	0,5	09	6	TON + AMORFO
Z22-10	4	50	0,2	0,5	09	63	TON
Z22-11	0	100	0,2	0,5	09	31	TON + AMORFO
Z22-12	4	100	0,2	0,5	04	60	TON
Z22-13	0	50	0,4	0,5	24	23	TON + AMORFO
Z22-14	4	50	0,4	0,5	24	28	TON + AMORFO
Z22-15	0	100	0,4	0,5	24	28	TON + AMORFO
Z22-16	4	100	0,4	0,5	08	31	TON + AMORFO

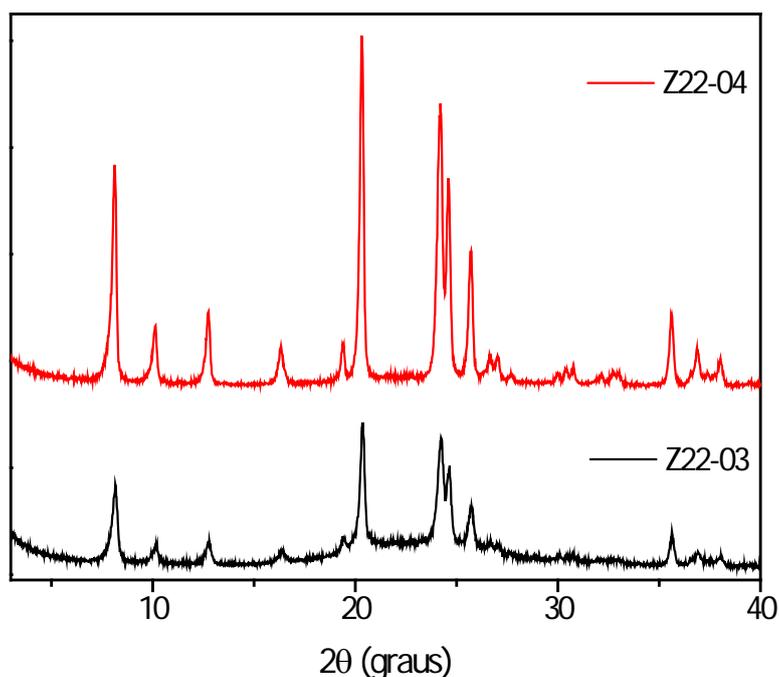
* A amostra utilizada como padrão (100%) para o cálculo de cristalinidade foi a amostra sintetizada com direcionador orgânico (que gerou as sementes – Z22-SEED).

Fonte: Autor, 2015.

A partir da Tabela 11, foram selecionados os resultados com cristalinidade superior a 50% para discussões comparativas e maiores caracterizações (TG/DTG e BET). Partindo do exemplar Z22-04, foram analisados os efeitos nas variações dos parâmetros de síntese. Ainda da Tabela 11, podemos evidenciar, de maneira geral, os seguintes efeitos:

Influência do Metanol: as sínteses que utilizaram a mistura água/metanol, como solvente, apresentaram os melhores resultados de cristalinidade, ao passo que as composições que não continham o álcool não apresentaram a formação da ZSM-22 (Figura 15), ou houve intercrescimento de estruturas contaminantes. Composições isentas de metanol obtiveram no máximo 35% de cristalinidade (amostra Z22-03), sendo o restante aluminossilicato amorfo.

Figura 15 – DRX comparativo das amostras Z22-03 vs. Z22-04.



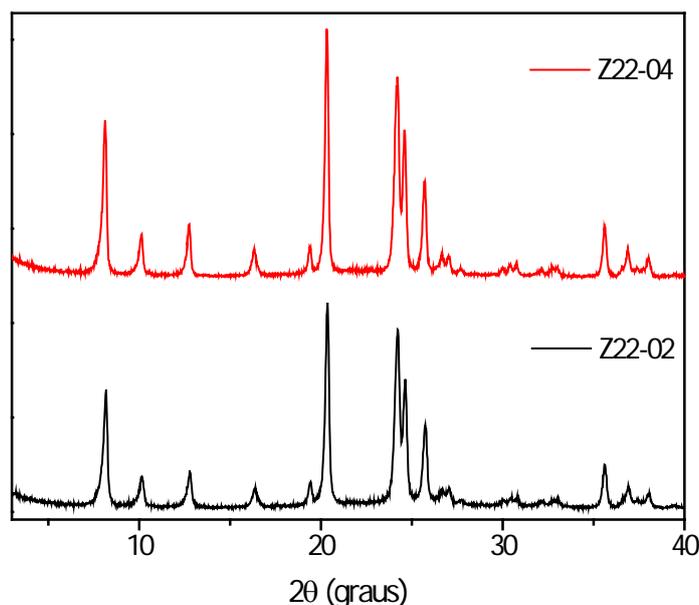
Fonte: Autor, 2015.

Uma explicação para o fato das sínteses que utilizaram metanol funcionarem está relacionada com a polaridade da molécula do solvente. Segundo Xu et al., (2007), a primeira consideração na escolha de um álcool como solvente é o papel que este irá desempenhar. O solvente não apenas fornece um suporte a reação, mas também se dissolve ou dissolve parcialmente (polaridade do solvente) os reagentes, de modo a formar um complexo de solvente-reagente, que afetará a velocidade da reação química, a concentração e o estado das espécies ativas dos reagentes.

A dissolução de um sólido ou de um líquido em outro líquido é um processo que requer energia necessária para vencer as atrações existentes entre as moléculas, que constituem o soluto, bem como vencer as forças existentes entre as próprias moléculas solventes. Portanto, é uma propriedade muito dependente da temperatura (MARTINS et al., 2013).

Influência do SAR: As composições que obtiveram a ZSM-22 pura, não se mostraram dependente do SAR estudado (apenas 6% de perda na cristalinidade quando o SAR saiu de 100 para 50), sendo o melhor resultado obtido para as sínteses realizadas com o valor de SAR 100. Quando combinado com a basicidade igual a 0,2, obtiveram-se os menores resultados de tempo de cristalização (Figura 16).

Figura 16 – DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-04.

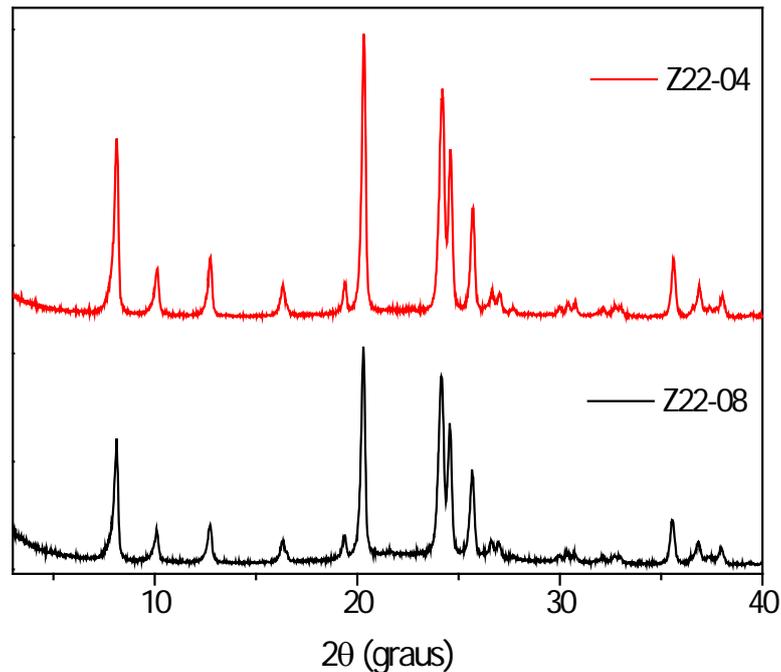


Fonte: Autor, 2015.

Influência da Basicidade: Como discutido anteriormente, no item 2.6.3, o papel da alcalinidade no meio reacional é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de silicato amorfo, favorecendo o crescimento dos cristais da zeólita. A partir disto, é esperado que quanto maior a basicidade do meio reacional mais rápido se atingirá o estado de supersaturação, e conseqüentemente, havendo uma aceleração da cristalização dos materiais. Fato esse, que não foi observado para as composições estudadas da ZSM-22. Entre os cinco resultados com cristalinidade superior a 50%, apenas uma obteve a ZSM-22 sem

contaminantes (Z22-08), com tempo de cristalização alto (24 horas), não ultrapassando 65% de cristalinidade (Figura 17). A composição similar, Z22-04, de menor basicidade, obteve 80% de cristalinidade em apenas 6 horas.

Figura 17 – DRX comparativo das amostras Z22-08 vs. Z22-04.



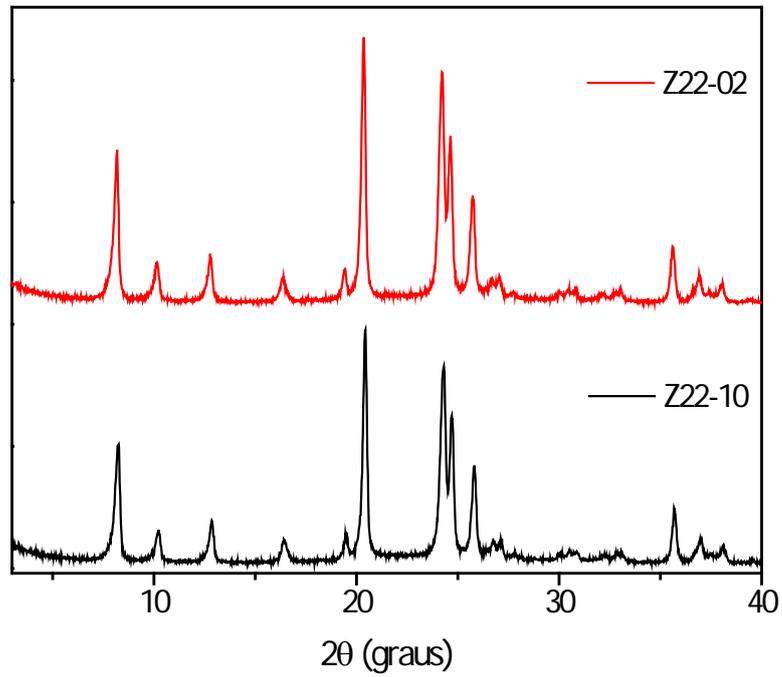
Fonte: Autor, 2015.

Influência da adição de Potássio: Nas composições onde o potássio foi adicionado, duas (Z22-10 e Z22-12) geraram a estrutura TON na presença do metanol. Ambos obtidos com o valor de basicidade igual a 0,2. As Figuras 18 e 19, apresentam respectivamente, a comparação entre as amostras análogas, Z22-02 vs. Z22-10 e Z22-04 vs. Z22-12, onde apenas o potássio é a variável.

A amostra Z22-02, apresentou 74% de cristalinidade em 7 horas, 11% maior que a amostra Z22-10, com 9 horas de cristalização.

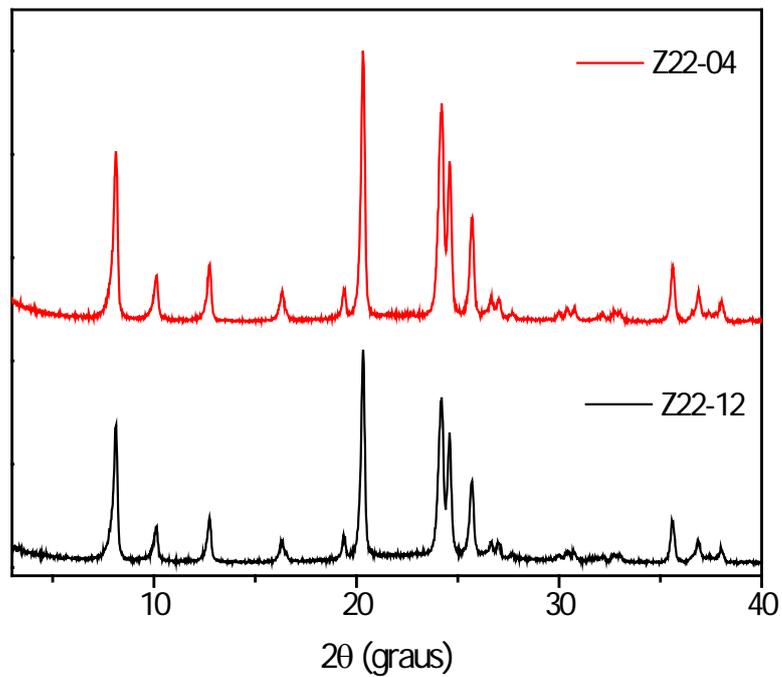
A comparação entre as amostras Z22-04 e Z22-12 foi uma das mais interessantes, pois a adição de potássio ao sistema acabou acelerando a formação da ZSM-22 (6h→4h), mas com cristalinidade inferior (80%→60%). Considerando o fator tempo, a amostra Z22-12 foi melhor. Entretanto se for observado o fator cristalinidade a amostra Z22-04 foi a que obteve um resultado melhor.

Figura 18 – DRX comparativo das amostras Z22-02 vs. Z22-10.



Fonte: Autor, 2015.

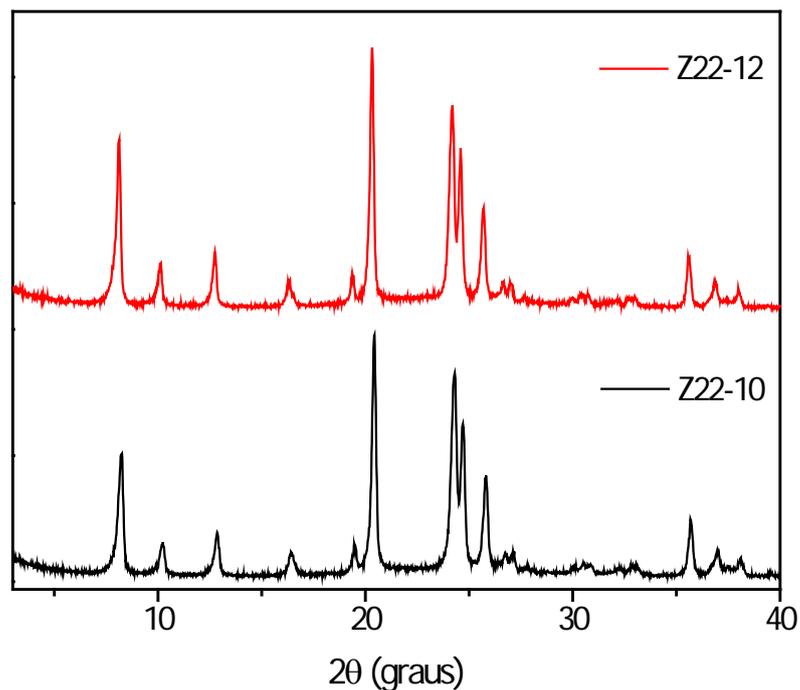
Figura 19 – DRX comparativo das amostras Z22-04 vs. Z22-12.



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 20, mostra a comparação entre as amostras Z22-10 vs. Z22-12, onde houve apenas a variação do SAR. Onde foi verificado, que com o aumento do SAR, houve uma aceleração na formação da ZSM-22 (9h→4h) sem representar perdas significativas de cristalinidade (63%→60%).

Figura 20 – DRX comparativo das amostras Z22-10 vs. Z22-12.



Fonte: Autor, 2015.

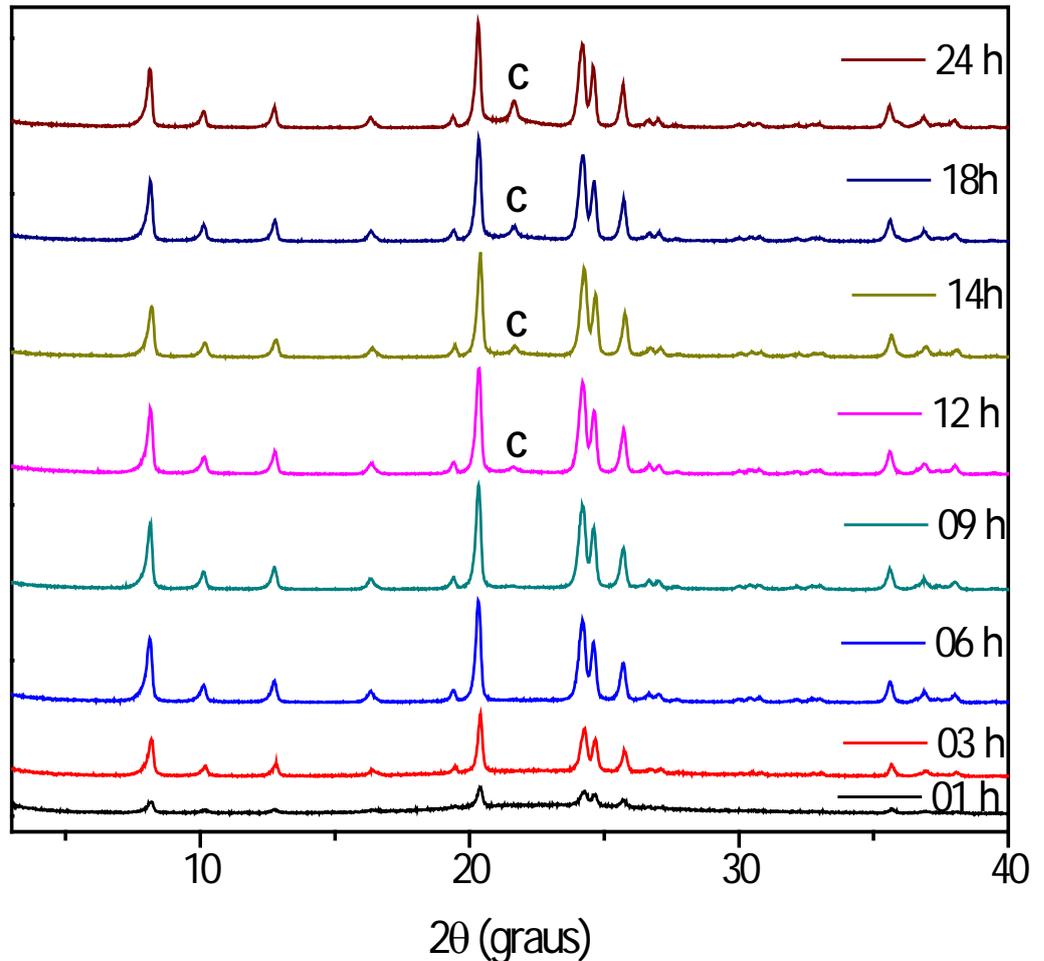
A adição de potássio, em qualquer valor de SAR, e composições com basicidade igual a 0,4 não formaram a estrutura pura.

4.1.4 Cristalização onde ocorre crescimento de contaminações

A zeólita ZSM-22 é uma estrutura metaestável, o que significa que não é a fase termodinamicamente favorecida. Após sua formação, se a mesma permanece em meio reacional a estrutura é destruída e se transforma em uma fase mais estável. No caso da ZSM-22 as principais fases contaminantes encontradas são a ZSM-5, comum em sistemas de ZSM-22 sem sementes de cristalização, que não possuem agitação ou onde a agitação é insuficiente (US 5.783.168) e a fase cristobalita, comum em sistemas com tempos e temperaturas de cristalização elevadas (US 4.902.406).

A Figura 21, apresenta os difratogramas da curva de cristalização da amostra Z22-04. Nela podemos observar a formação da contaminação por cristobalita, com o passar do tempo de cristalização.

Figura 21 – DRX da curva de cristalização da amostra Z22-04.



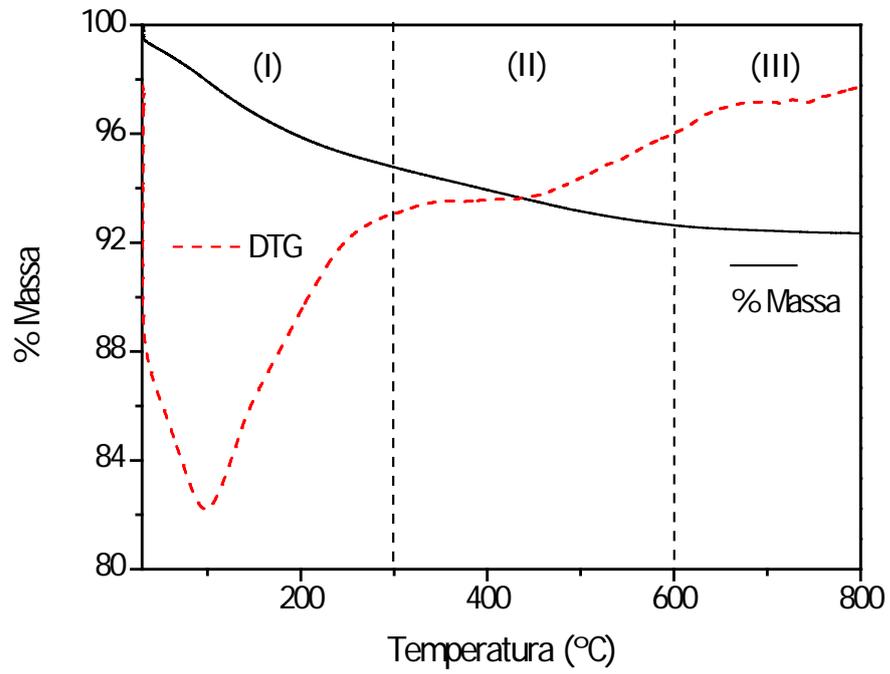
^c Cristobalita.

Fonte: Autor, 2015.

4.2 Análises Térmicas (TG/DTG)

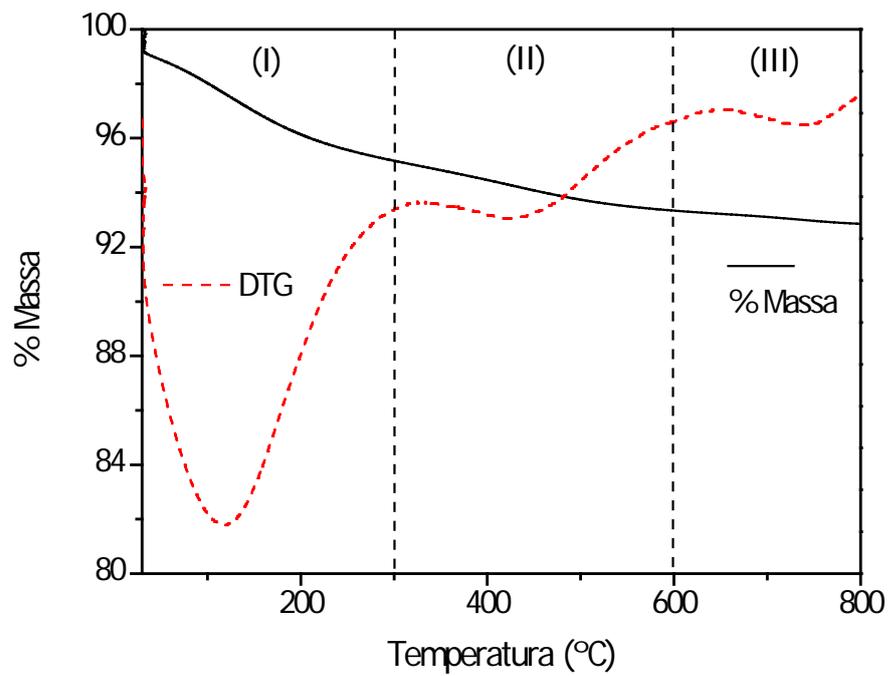
As Figuras 22 a 26, exibem os resultados das análises térmicas realizadas nas amostras Z22-02, Z22-04, Z22-08, Z22-10 e Z22-12, respectivamente. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam perfis com comportamento bastante semelhante, apresentando, basicamente, três eventos de perdas de massa.

Figura 22 – Análise térmica da amostra Z22-02.



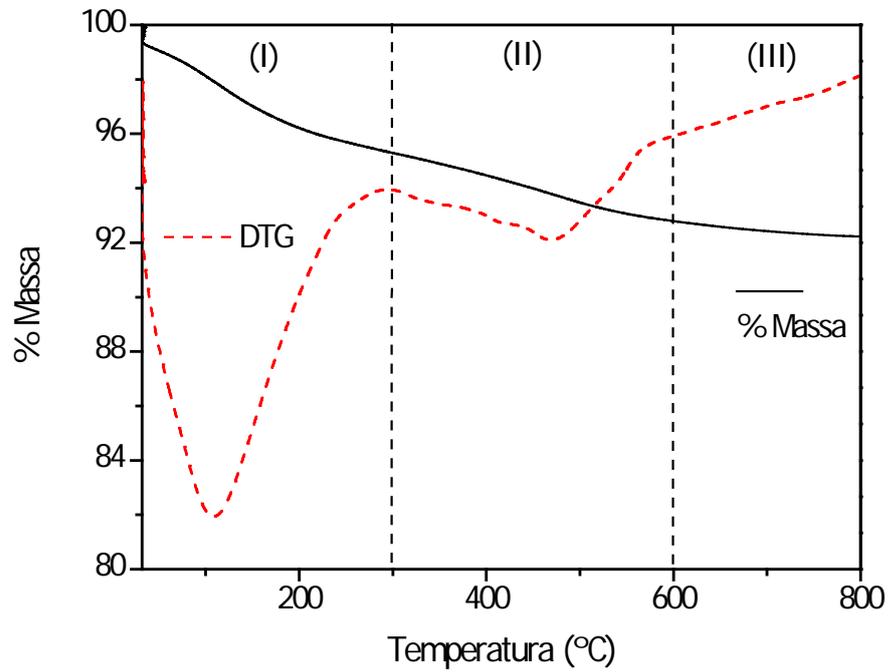
Fonte: Autor, 2015.

Figura 23 – Análise térmica da amostra Z22-04.



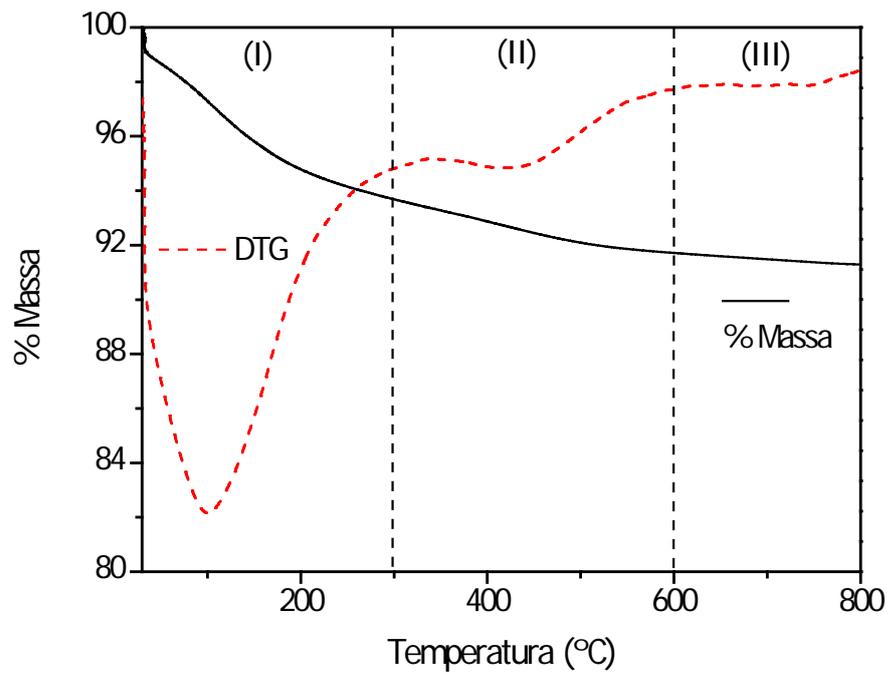
Fonte: Autor, 2015.

Figura 24 – Análise térmica da amostra Z22-08.



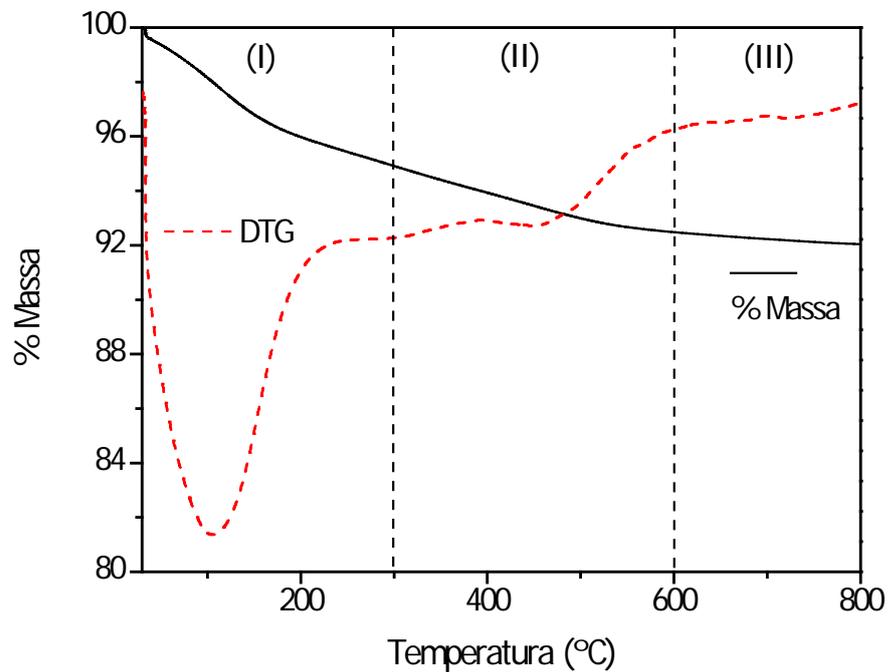
Fonte: Autor, 2015.

Figura 25 – Análise térmica da amostra Z22-10.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 26 – Análise térmica da amostra Z22-12.



Fonte: Autor, 2015.

Os eventos são atribuídos aos seguintes processos: (I) desidratação da zeólita e remoção de algum metanol residual; (II) saída de uma pequena quantidade de orgânico presente nas sementes de cristalização, e (III) perda de água estrutural por condensação de grupos silanol (BORADE e ADNOT, 1991; FRANKLIN e LOWE, 1988; SINGH e REDDY, 1994).

A medição da perda de massa em cada etapa foi realizada utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 12. Os eventos relacionados com a desidratação da zeólita e remoção de metanol são responsáveis por no mínimo 63% das perdas.

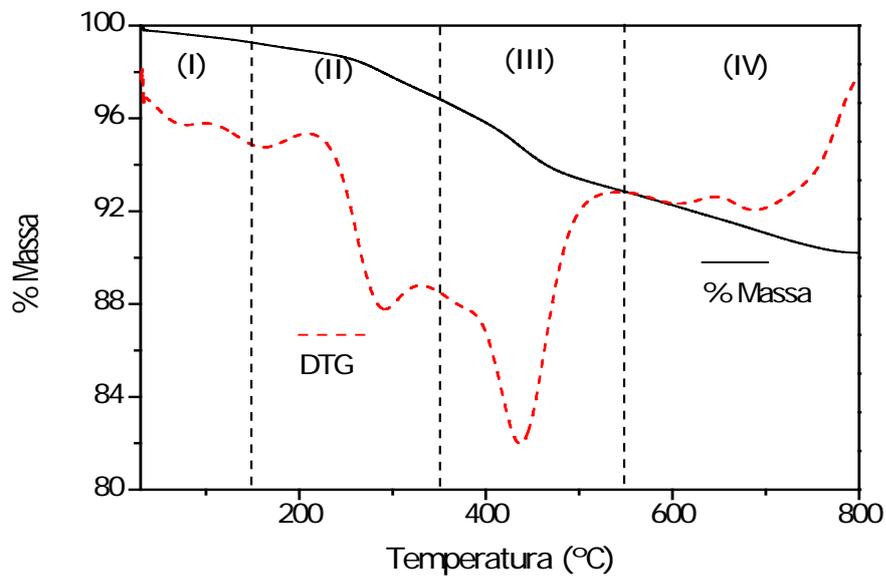
Tabela 12 – Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as composições estudadas.

Amostras Eventos	Perda de massa (%) / Interv. de Temperatura (°C)			
	(I) 30 – 300	(II) 300 - 600	(III) 600 – 800	Perda Total (%)
Z22-02	5,07	2,07	0,27	7,41
Z22-04	4,70	1,82	0,46	6,98
Z22-08	4,69	2,50	0,56	7,75
Z22-10	6,30	1,97	0,43	8,70
Z22-12	5,09	2,44	0,43	7,96

Fonte: Autor, 2015.

Evidenciando o que Sugimoto et al. (1986) abordaram sobre o metanol, onde o seu efeito no gel de síntese é de solvente e não o de direcionador orgânico, temos a Figura 27 com a análise térmica das sementes de cristalização. Podemos observar quatro eventos de perda de massa atribuídos a: (I) desidratação da zeólita, (II) perda do direcionador orgânico fracamente ligado à superfície do material, (III) decomposição térmica do modelo orgânico fortemente ligado à superfície e poros da ZSM-22 (IV) perda da água estrutural por condensação de grupos silanol e eliminação dos fragmentos formados a partir do direcionador orgânico (BORADE e ADNOT, 1991; FRANKLIN e LOWE, 1988; SINGH e REDDY, 1994). A Tabela 13 resume as temperaturas e perdas de massa associadas para as sementes de cristalização.

Figura 27 – Análise térmica das sementes de cristalização.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 13 – Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as sementes de cristalização.

Amostras	Perda de massa (%) / Temperatura (°C)				Perda Total (%)
	(I) 30 – 150	(II) 150 - 350	(III) 350 – 550	(IV) 550 - 800	
Z22-SEED	0,75	2,41	4,01	2,63	9,80

Fonte: Autor, 2015.

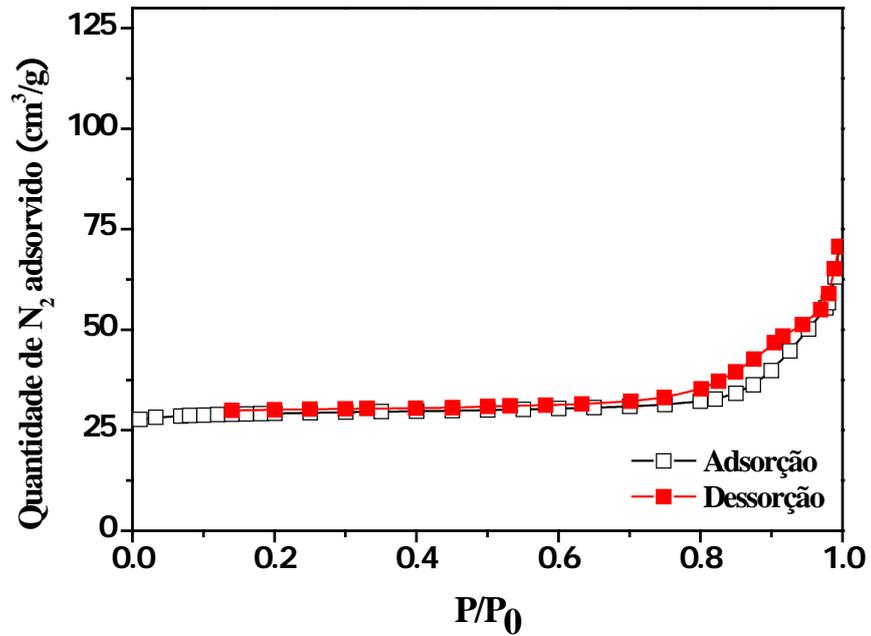
Verifica-se a partir da Figura 27, que existe diferença de comportamento da curva DTG quando em comparação com as anteriores. Comparando os resultados da Tabelas 13 com os da Tabela 12, em termos globais (perda total de massa) não apresentou diferenças significativas. A maior perda de massa para as sementes de ZSM-22 é atribuída a eventos onde ocorre decomposição do direcionador (II, III e IV), cerca de 92%. Como o direcionador orgânico fica ocluído nos poros do material são necessárias temperaturas elevadas para removê-lo.

4.3 Adsorção de nitrogênio a 77 K BET.

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das amostras de ZSM-22 são mostradas nas Figuras 28 a 32. Essas análises nos permitiram determinar a área superficial das estruturas sintetizadas utilizando o método BET, na faixa de P/P_0 de 0,01 a 0,1. Os

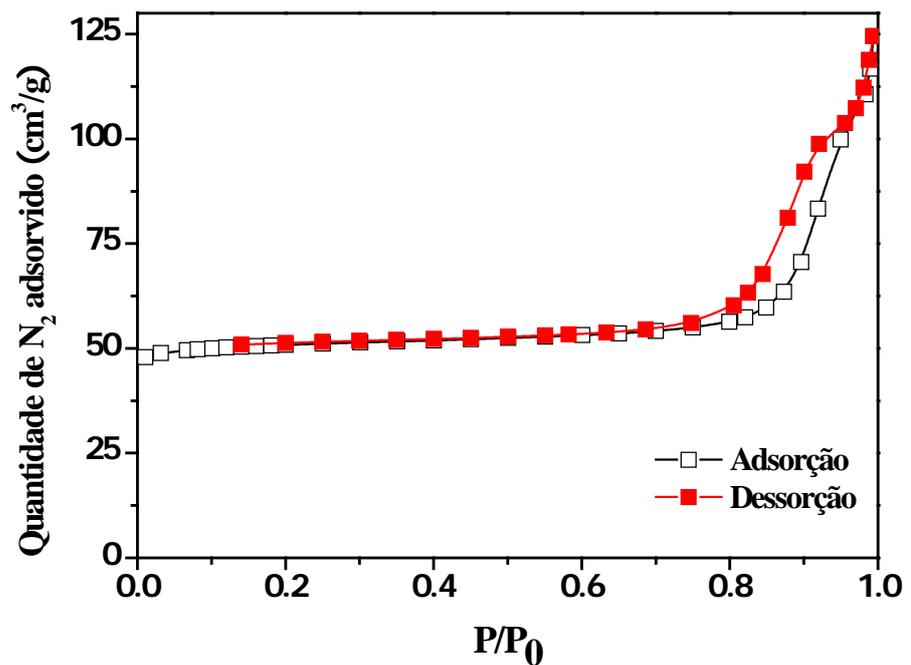
resultados de área obtidos neste trabalho se apresentam muito próximos aos relatados na literatura por Wang et al. (2014), e estão organizados na Tabela 14.

Figura 28 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra Z22-02.



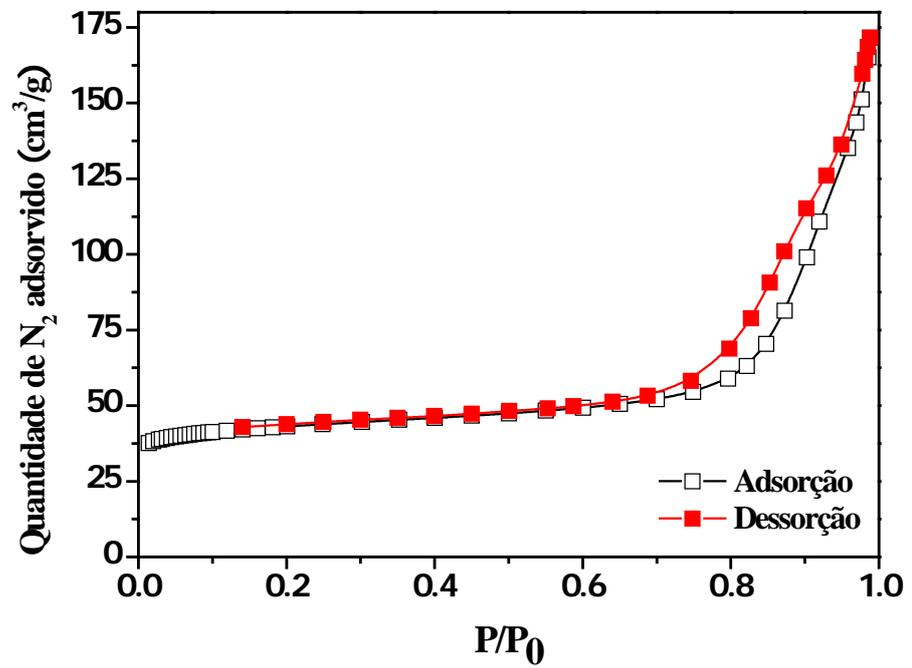
Fonte: Autor, 2015.

Figura 29 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra Z22-04.



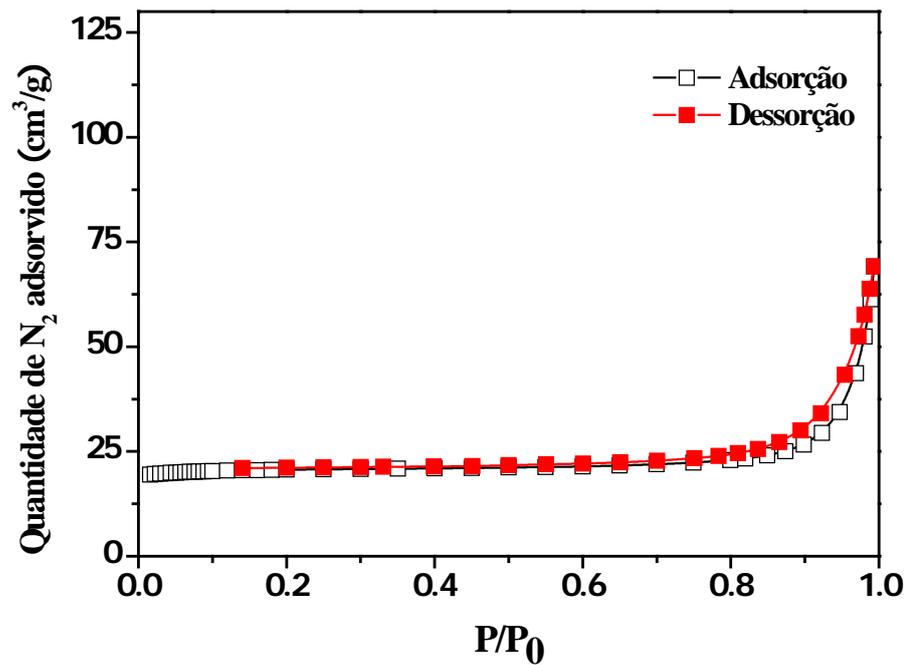
Fonte: Autor, 2015.

Figura 30 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra Z22-08.



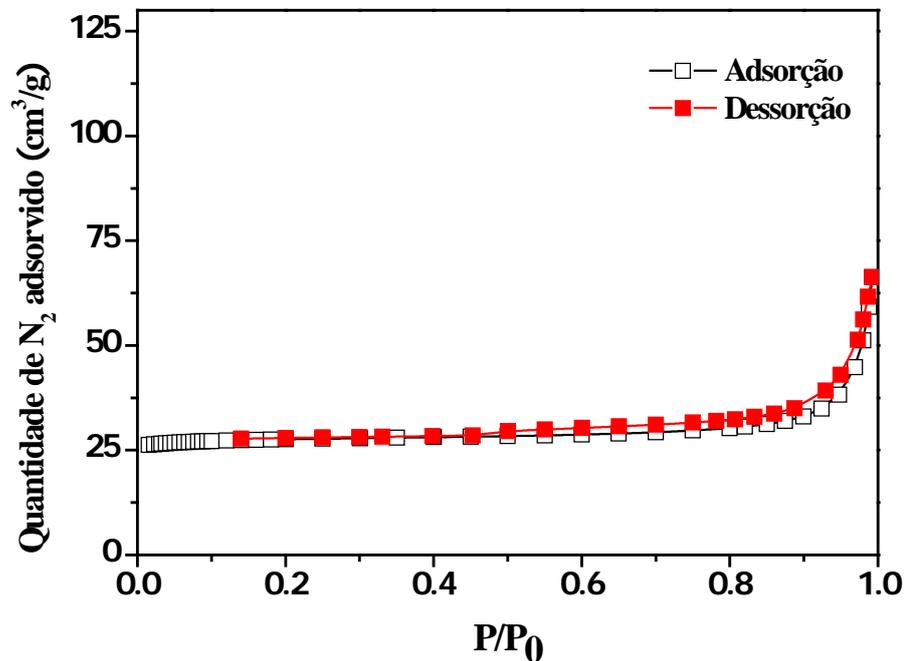
Fonte: Autor, 2015.

Figura 31 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra Z22-10.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 32 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra Z22-12.



Fonte: Autor, 2015.

As histereses obtidas das Figuras 29 e 30 se assemelham ao tipo H1, onde os poros apresentam formatos de cunhas cones e/ou placas paralelas. Esse aspecto mesoporoso das amostras (pseudo-mesoporo) provavelmente foi gerado pelos espaços vazios entre os cristais e seus aglomerados. As demais figuras apresentam características de materiais microporosos (SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008; CARVALHO; GONZALEZ, 2015).

Tabela 14 – Resultados obtidos das análises de adsorção de N₂ a 77 K das estruturas de ZSM-22 sintetizadas.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Volume Microporos (cm ³ /g)
Z22-02	112	0,041
Z22-04	195	0,070
Z22-08	161	0,049
Z22-10	79	0,029
Z22-12	105	0,039

Fonte: Autor, 2015.

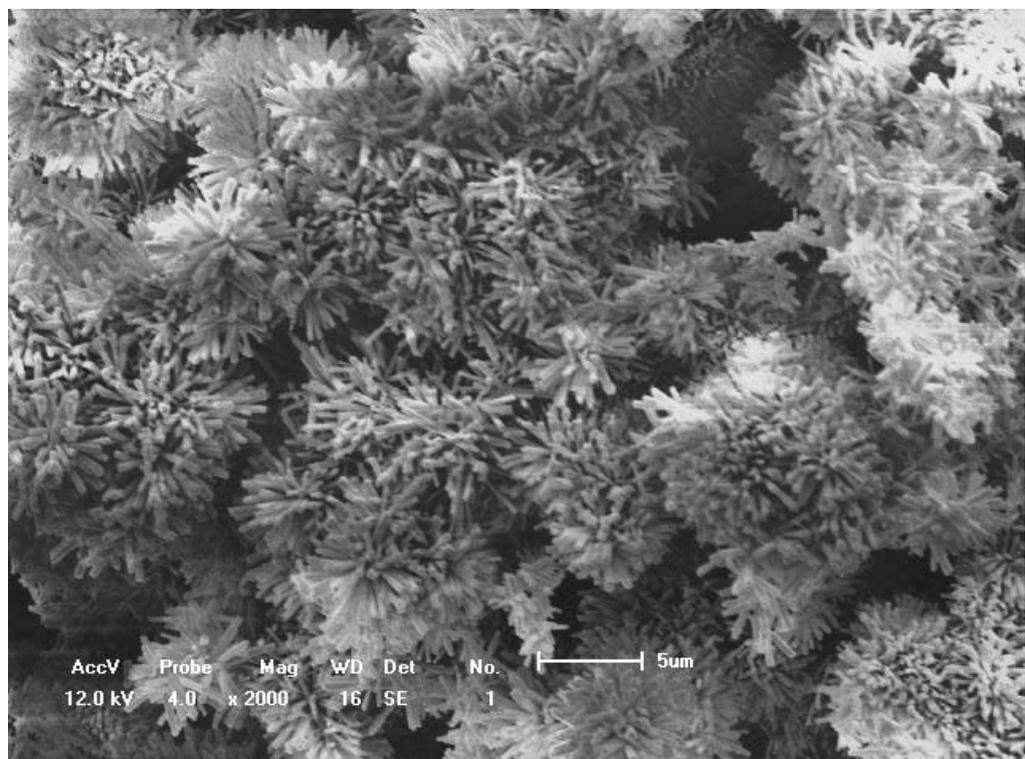
A amostra Z22-04 apresentou o melhor resultado de área superficial, 195 m²/g. A redução do SAR, bem como a adição de potássio ao sistema, implicou em menores áreas. Os volumes de microporos seguiram o mesmo comportamento das medidas de áreas.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura a seguir são da amostra Z22-04, cristalizada em 6 h de forma estática, e apresentou os melhores resultados em todas as caracterizações realizadas (DRX, TG e BET).

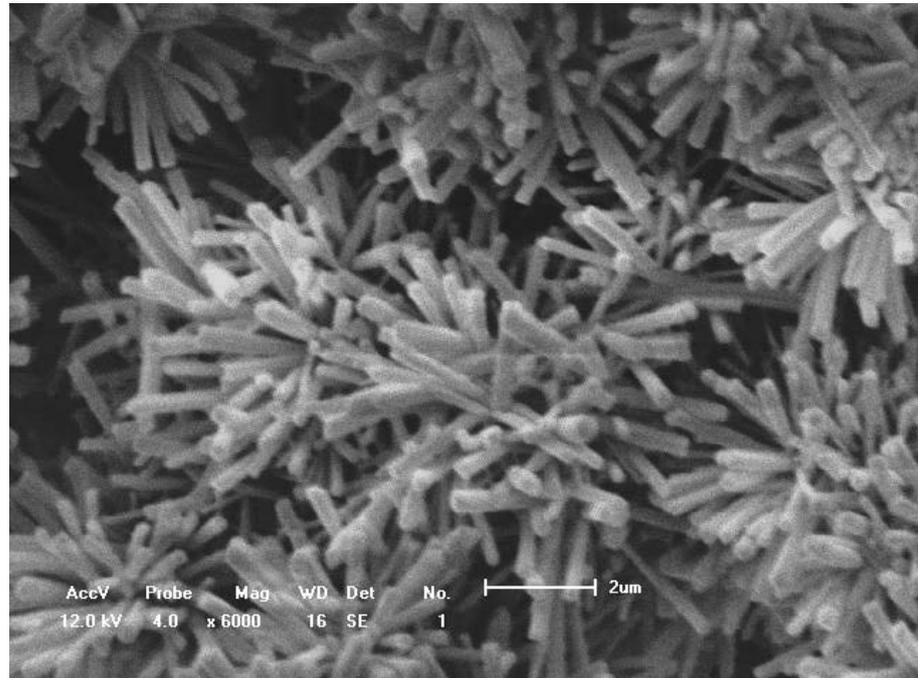
As micrografias mostram de maneira geral que a amostra de ZSM-22 sintetizada com o uso de sementes é formada por aglomerados de cristais com forma e tamanho regulares (WANG, 2013). Os aglomerados vistos na ampliação de 2.000 vezes (Figura 33) lembram “ouriços do mar”, mas quando aumentada para valores maior que 6.000 vezes (Figura 34 e 35), pode-se perceber que os cristais possuem forma cilíndrica com comprimento em torno de 2 μm e não foi possível observar seus poros para as ampliações apresentadas.

Figura 33 – Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 2.000 vezes.



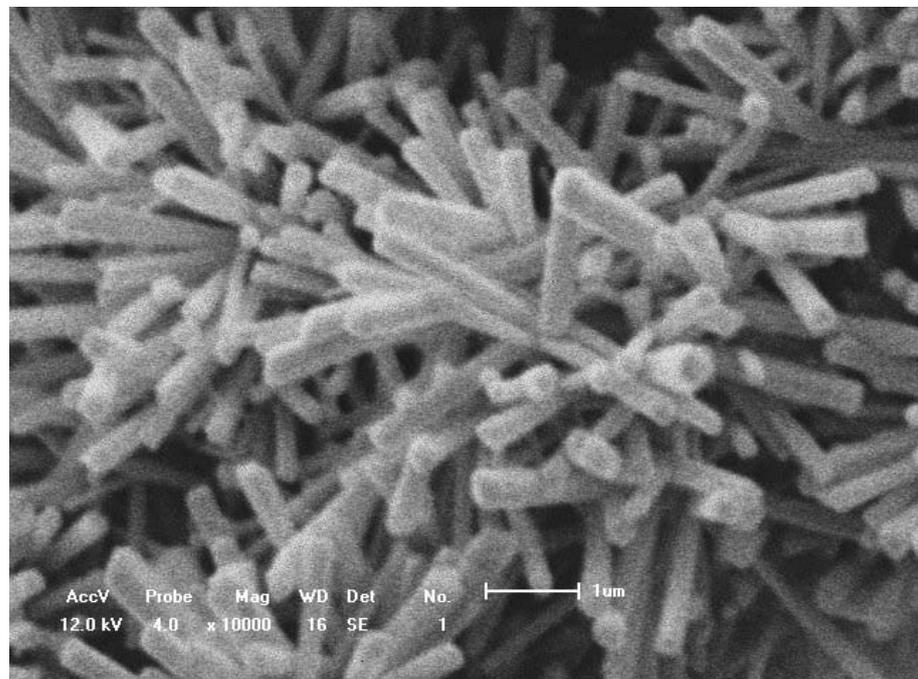
Fonte: Autor, 2015.

Figura 34 – Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 6.000 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

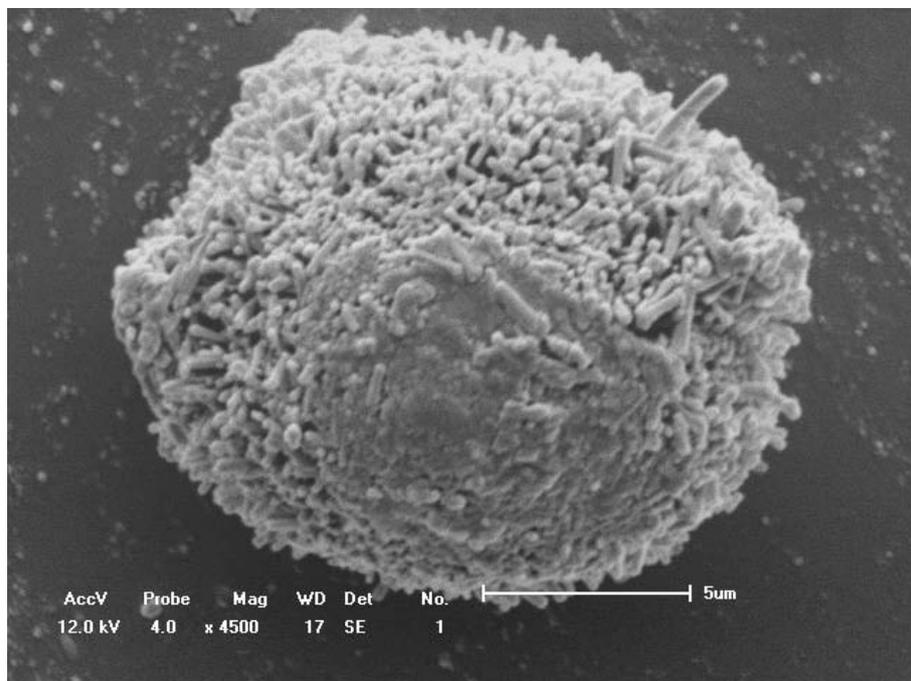
Figura 35 – Micrografia da amostra Z22-04, com ampliação de 10.000 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

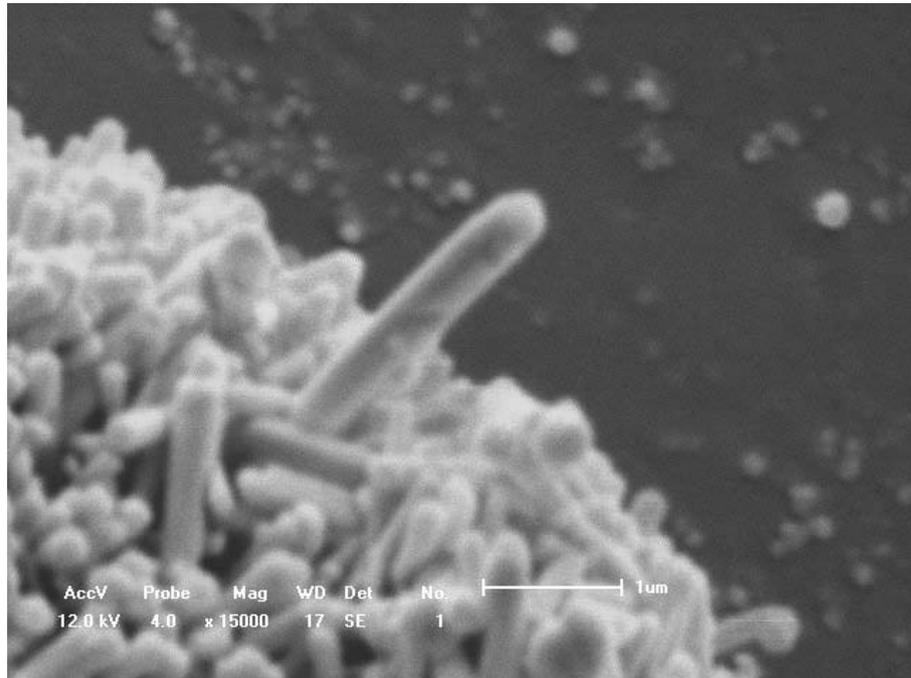
As Figuras 36 e 37 apresentam as micrografias das sementes de cristalização com ampliações de 4.500 e 15.000 vezes. Os cristais também se apresentam aglomerados com forma e tamanho regular (comprimento em torno de 2 μm). Uma explicação para a morfologia das sementes se apresentarem como uma esfera compacta composta de vários cilindros é o fato da presença do direcionador orgânico na amostra.

Figura 36 – Micrografia das sementes de cristalização, com ampliação de 4.500 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 37 – Micrografia das sementes de cristalização, com ampliação de 15.000 vezes.



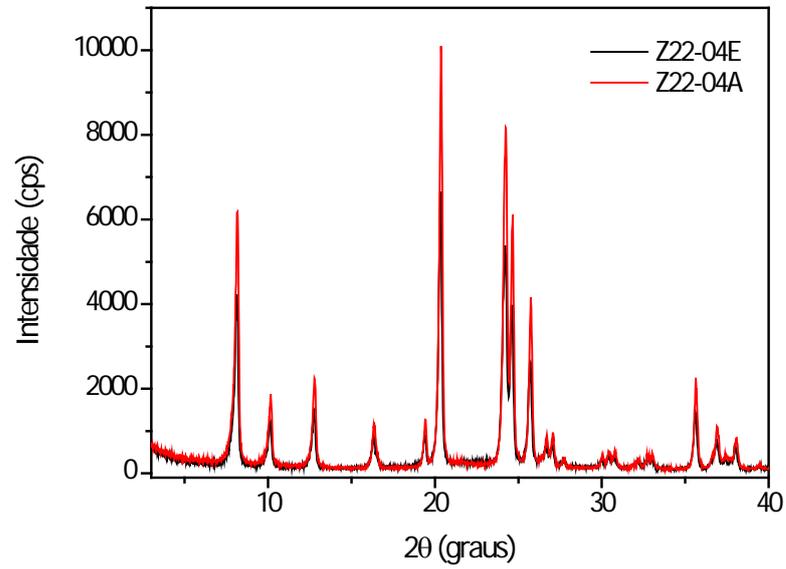
Fonte: Autor, 2015.

4.5 Síntese estática *versus* síntese agitada

Depois de realizado todo estudo das diversas composições e suas variáveis, todas em sistema estático, a amostra Z22-04 foi cristalizada sob condição dinâmica (reator PARR). A Figura 38 apresenta o DRX comparativo entre a amostra Z22-04E vs. Z22-04A, onde o E e o A no final significa estático e agitado, respectivamente.

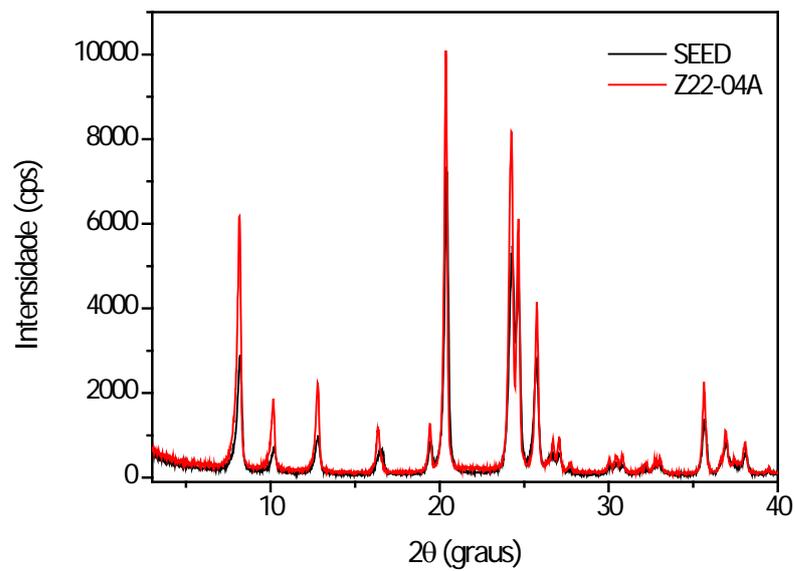
A Figura 39 comparou a amostra Z22-04A com as sementes de cristalização, tida até então como padrão, 100% de cristalinidade. Das observações das figuras e através do cálculo de cristalinidade de cada amostra, constatou-se que: a amostra Z22-04A, em apenas 4 horas de cristalização, não apresentou contaminantes, obtendo uma maior intensidade de picos em comparação com a amostra estática e as sementes de cristalização, o que resultou em uma cristalinidade de 119%, ou seja, 19% de cristalinidade a mais que a amostra que utilizou direcionador orgânico e 39% maior que a amostra de mesma composição em sistema estático.

Figura 38 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04E vs. Z22-04A.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 39 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04A vs. Z22-SEED.



Fonte: Autor, 2015.

As Figuras 40 e 41 mostram respectivamente, os resultados das análises térmicas e da adsorção de N₂. A amostra Z22-04A apresentou 6% de perda de massa, valor ligeiramente menor (6,0%→6,9%) que o da amostra Z22-04E. Já a análise de BET, obteve uma área superficial (216 m²/g) e de volume de microporos (0,077 cm³/g) um pouco maiores que a amostra estática.

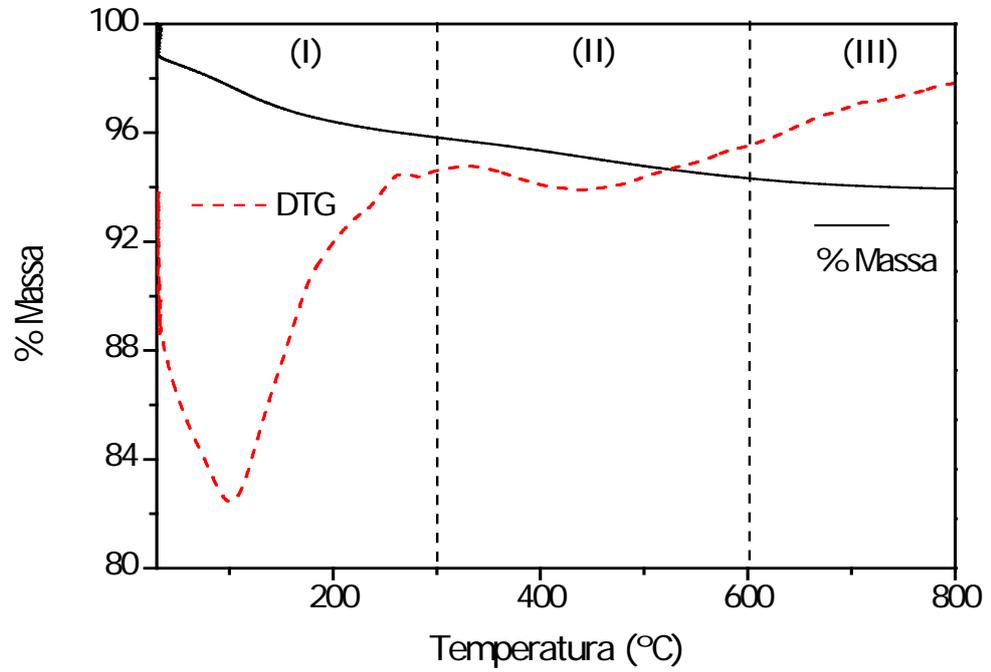
A amostra Z22-04A, só não apresentou melhores resultados de BET quando comparada com os resultados das sementes de cristalização (82% para área superficial e 79% para volume microporoso). A Figura 42 traz as isotermas de adsorção/dessorção da amostra Z22-SEED, e a Tabela 15 resume os resultados das amostras: estática, agitada e padrão.

Tabela 15 – Resultados das caracterizações das amostras Z22-04E, Z22-04A e Z22-SEED.

AMOSTRA	CRISTALINIDADE (%)	PERDA DE MASSA TOTAL (%)	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUME DE MICROPOROS (cm ³ /g)
Z22-04 E	80	6,98	195	0,070
Z22-04 A	119	6,02	216	0,077
Z22-SEED	100	9,80	264	0,097

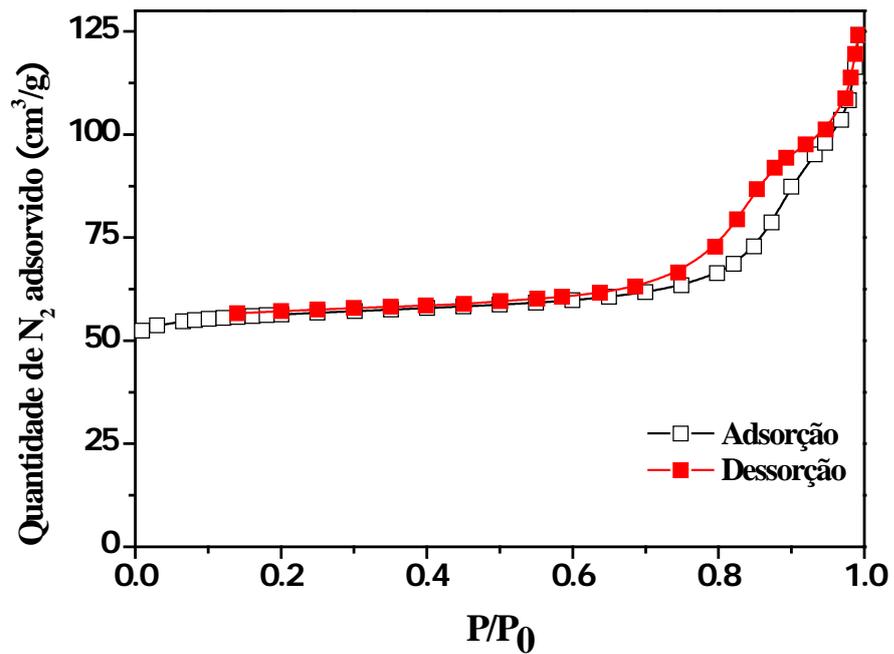
Fonte: Autor, 2015.

Figura 40 – Análise térmica da amostra Z22-04A.



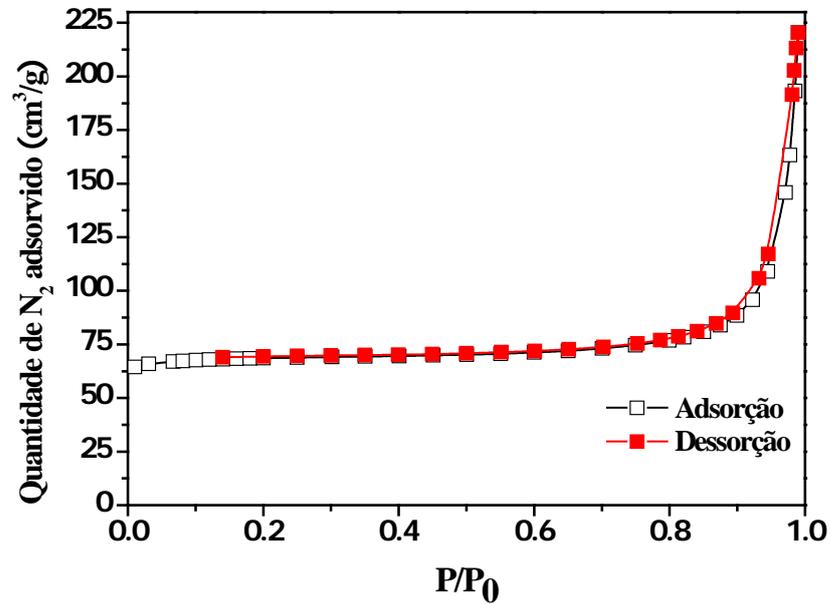
Fonte: Autor, 2015.

Figura 41 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra Z22-04 A.



Fonte: Autor, 2015.

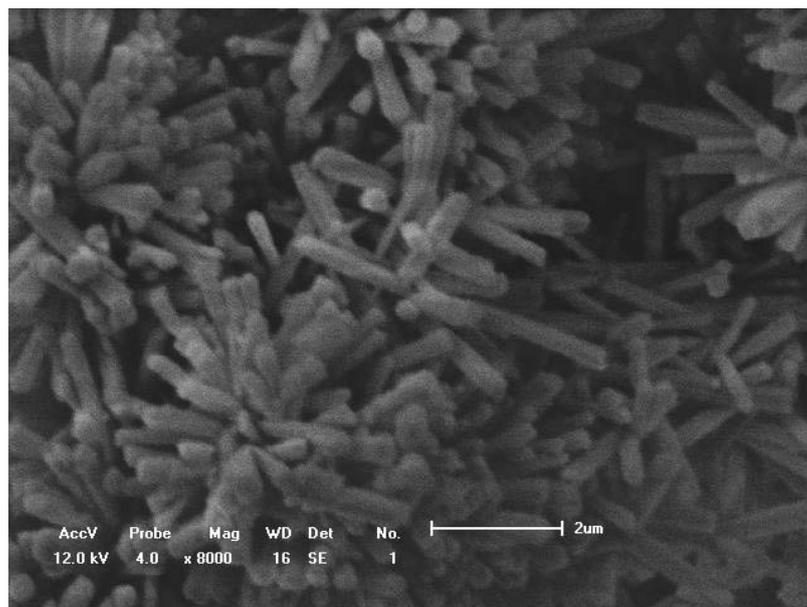
Figura 42 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra Z22-SEED.



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 43 mostra a micrografia da amostra Z22-04 A. Observou-se que a agitação não causou alteração na morfologia dos cristais.

Figura 43 – Micrografia da amostra Z22-04A ampliada 8.000 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

5. SÍNTESES ADICIONAIS

5 SÍNTESES ADICIONAIS

5.1 Experimento com redução de metanol

Em todos os processos se busca sempre um perfil otimizado para fabricação do produto final. Em zeólitas, a busca é por rotas de sínteses baratas e com o mínimo de reagentes, mantendo preservadas as propriedades do produto.

Seguindo essa linha de raciocínio, e aproveitando os resultados do estudo apresentado neste trabalho, foi realizada uma síntese adicional (fora do escopo inicial) com o intuito de avaliar o efeito da redução de metanol na mistura reacional. Os experimentos anteriores mostraram que a amostra que obteve os melhores resultados foi a Z22-04 A (salientando que a cristalização ocorreu em meio agitado).

A partir da composição da amostra Z22-04, foi reduzido o número de moles de metanol (4 moles → 1 mol) e preservado os demais parâmetros de síntese (Tabela 16), procedimentos de preparação e cristalização sob agitação. A nova amostra está representada pelo código Z22-04 R, onde o R significa a redução do teor de metanol.

Tabela 16 – Composição das misturas reacionais das amostras de ZSM-22 sintetizadas em meio agitado.

Código da amostra	Composição molar da mistura reacional					Sementes (%)
	CH ₃ OH/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	K ⁺ /SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	
Z22-04 A	4	100	0,2	0	18	10
Z22-04 R	1	100	0,2	0	18	10

Fonte: Autor, 2015.

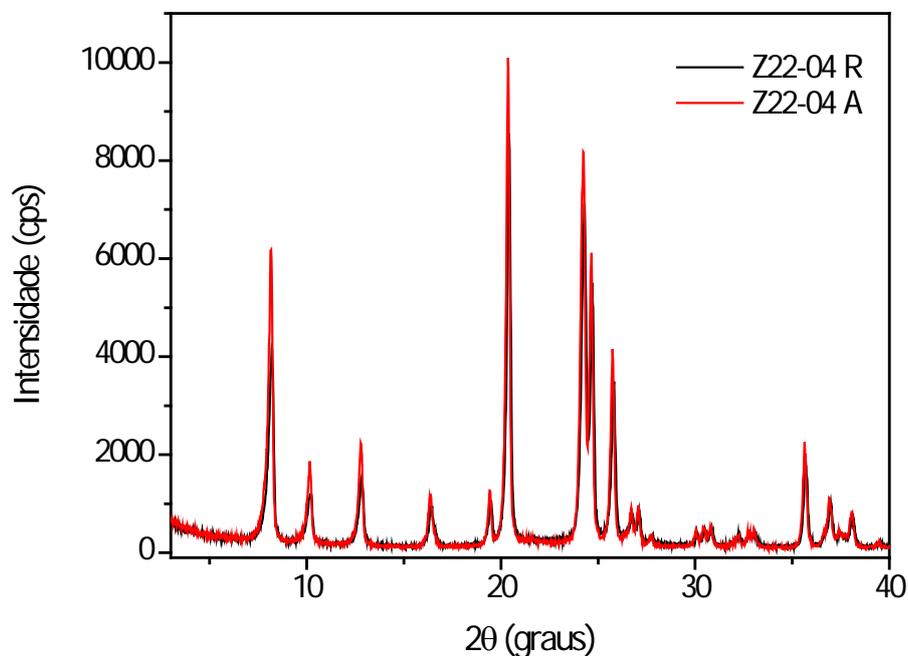
Essa nova composição foi caracterizada por DRX (Figura 44), TG (Figura 45), BET (Figura 46) e MEV (Figuras 47 e 48). A Tabela 17 resume todos os resultados obtidos.

Tabela 17 – Resultados obtidos das amostras Z22-04R, Z22-04A e Z22-SEED.

AMOSTRA	TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO (h)	CRISTALINIDADE (%)	PERDA		
			DE MASSA TOTAL (%)	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUME DE MICROPOROS (cm ³ /g)
Z22-04R	03	106	8,10	231	0,075
Z22-04A	04	119	6,02	216	0,077
Z22-SEED	17	100	9,80	264	0,097

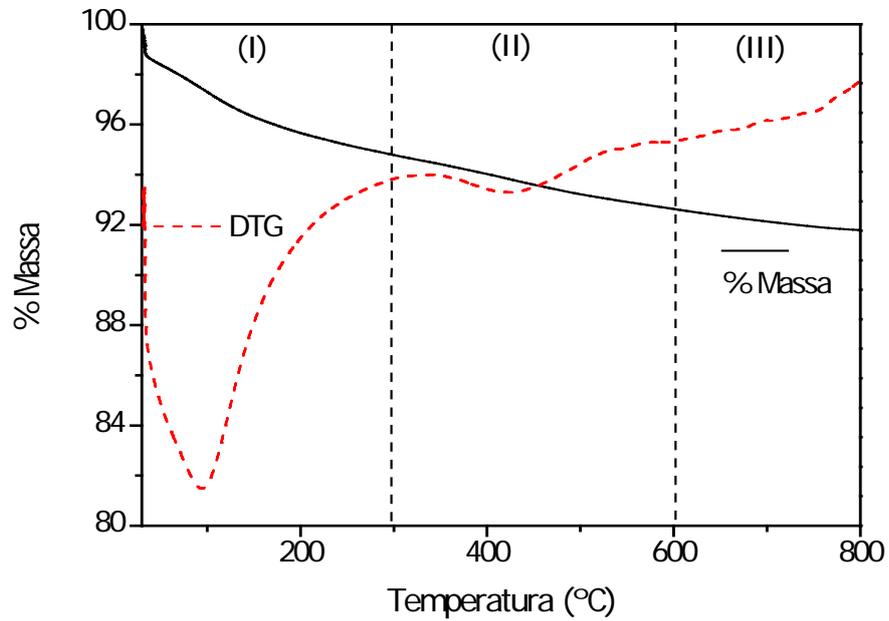
Fonte: Autor, 2015.

Figura 44 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04A x Z22-04R.



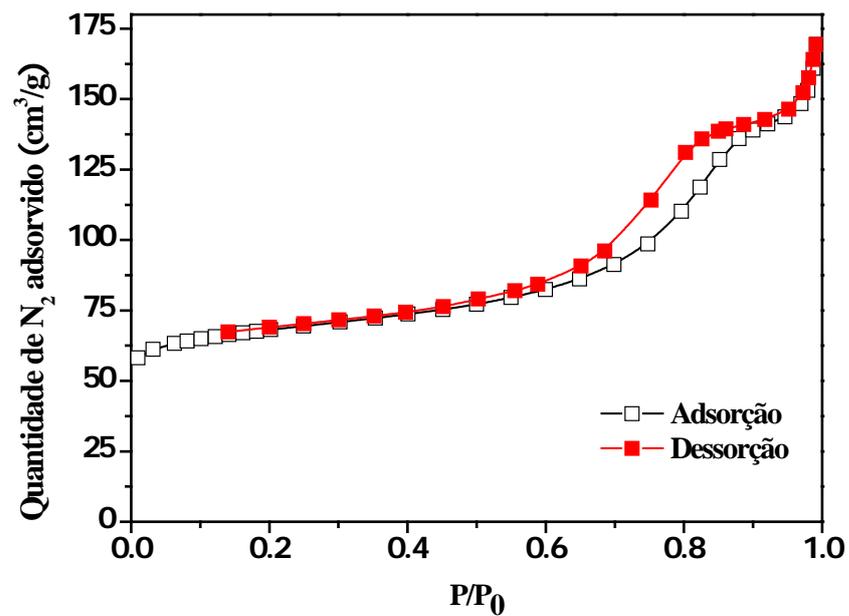
Fonte: Autor, 2015.

45 – Análise térmica da amostra Z22-04R.



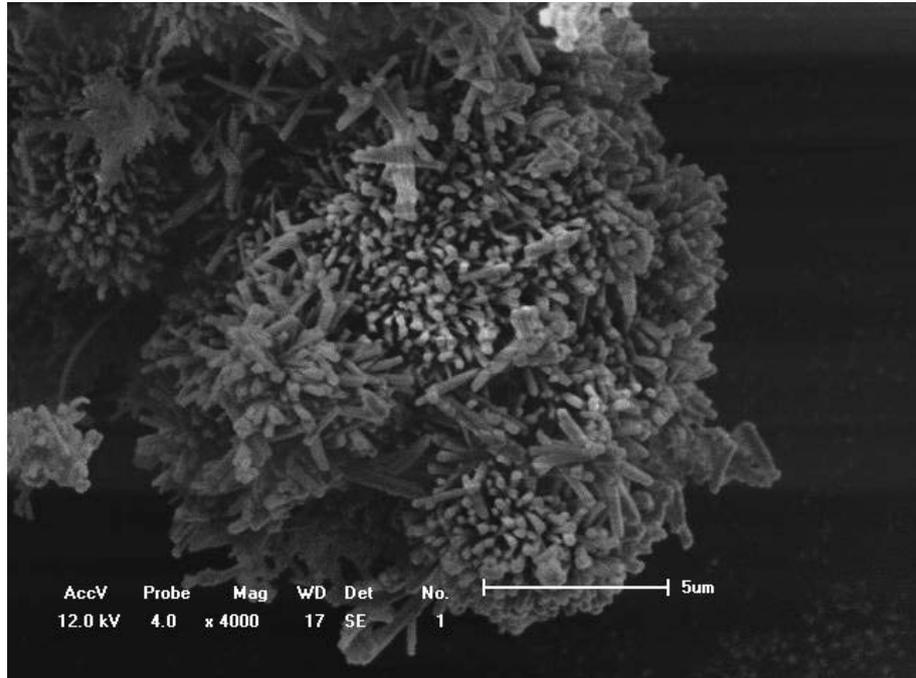
Fonte: Autor, 2015.

Figura 46 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra Z22-R.



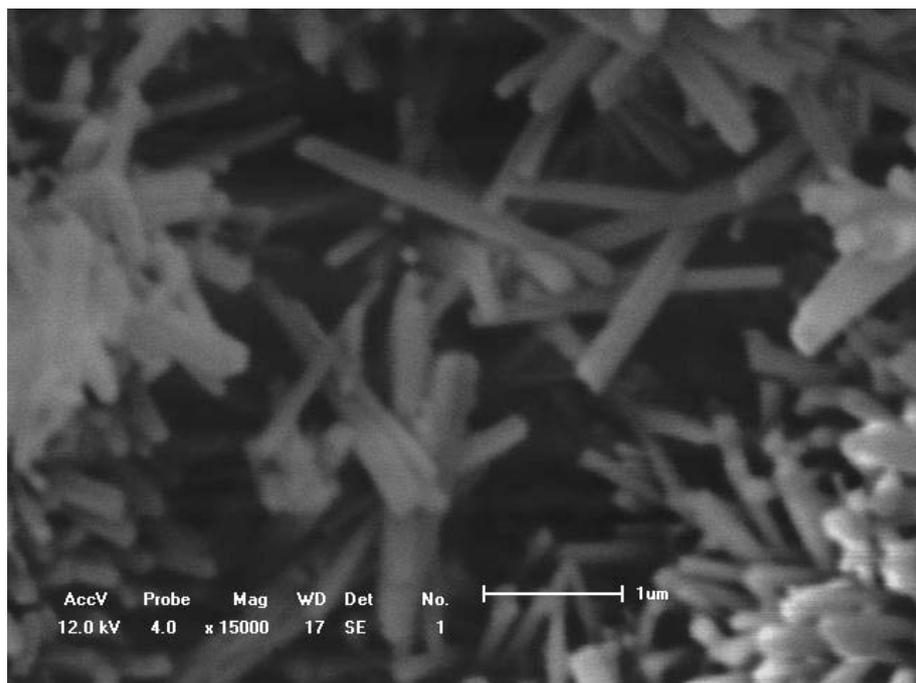
Fonte: Autor, 2015.

Figura 47 – Micrografia da amostra Z22-04R ampliada 4.000 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 48 – Micrografia da amostra Z22-04R ampliada 15.000 vezes.



Fonte: Autor, 2015.

Conforme observado em todas as figuras referentes à caracterização da amostra Z22-04R, a redução no número de moles de metanol na composição Z22-04A, resultou em uma pequena diminuição na cristalinidade (119% → 106%), perda de massa cerca de 2% maior (6,02% → 8,10%), um área superficial maior (216m²/g → 231m²/g), volumes microporosos praticamente similar (0,077cm³/g → 0,075 cm³/g) e ganho de uma hora (4h → 3h) no tempo de cristalização. A morfologia dos cristais se mantiveram idênticas.

5.2 Experimentos com outros alcoóis

Segundo Xu et al., (2007), as sínteses podem ser conduzidas em vários solventes orgânicos com diversas propriedades, e que oferecem muitas chances de se obter novas estruturas.

A solubilidade de alcoóis em água diminui com o aumento da cadeia carbônica (MARTINS et al., 2013), portanto o metanol é o álcool mais solúvel e com maior possibilidade de interação com os reagentes para formar complexos de solvente-reagentes.

Para verificar o efeito de outros alcoóis (Etanol, Propanol, Butanol) nas mesmas condições onde o metanol se mostrou eficiente, foram realizadas sínteses com a mesma composição da amostra Z22-04 (Tabela 18), em condições estáticas, e analisados os resultados de cristalinidade.

Tabela 18 – Composição das amostras de ZSM-22 variando os alcoóis.

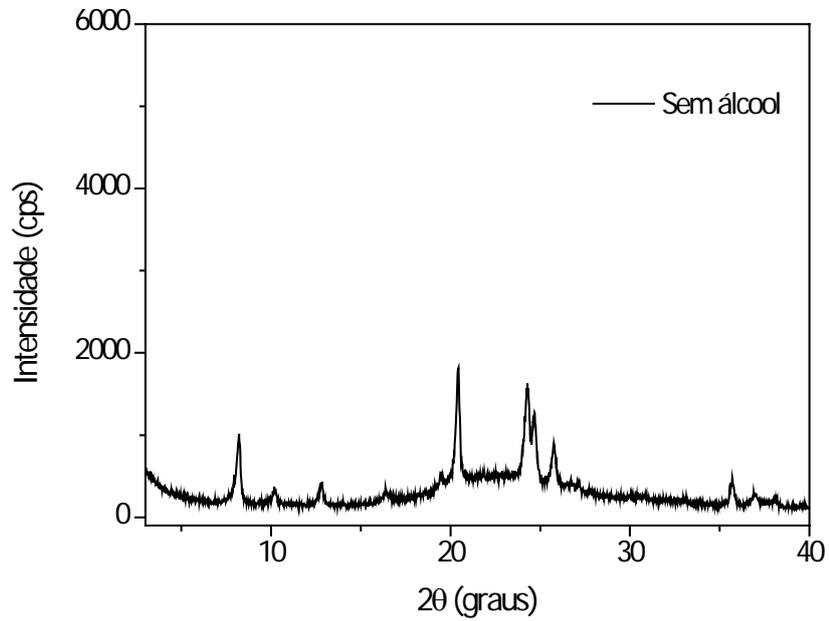
Código da amostra	Composição molar da mistura reacional					Sementes (%)
	C _n H _{3n} O* /SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	K ⁺ /SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	
Z22-04-n	4	100	0,2	0	18	10

* onde n=1,2,3 ou 4.

Fonte: Autor, 2015.

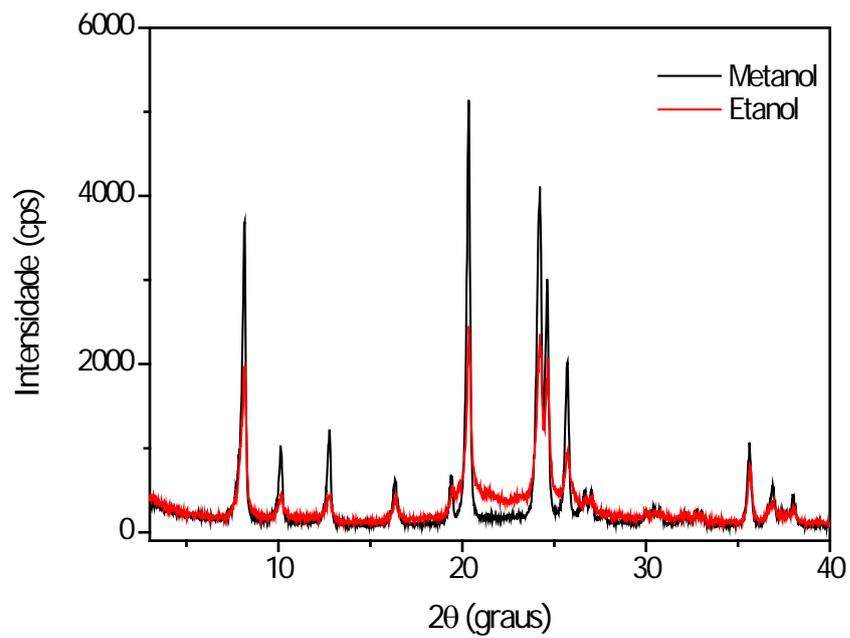
A Figura 49 mostra um difratograma de uma mostra sem nenhum álcool, demonstrando que não houve evolução do sistema sem a presença do solvente. As Figuras 50 a 52 apresentam os difratogramas comparativos entre os alcoóis, confrontando-os sempre com o exemplar de metanol e com tempo de cristalização de 6 horas.

Figura 49 – DRX de amostra sem utilização de nenhum álcool.



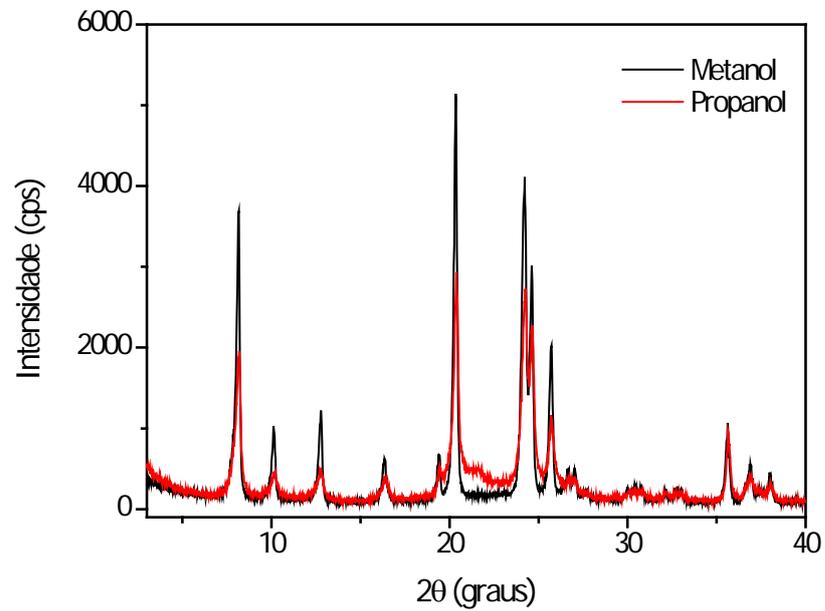
Fonte: Autor, 2015.

Figura 50 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Etanol.



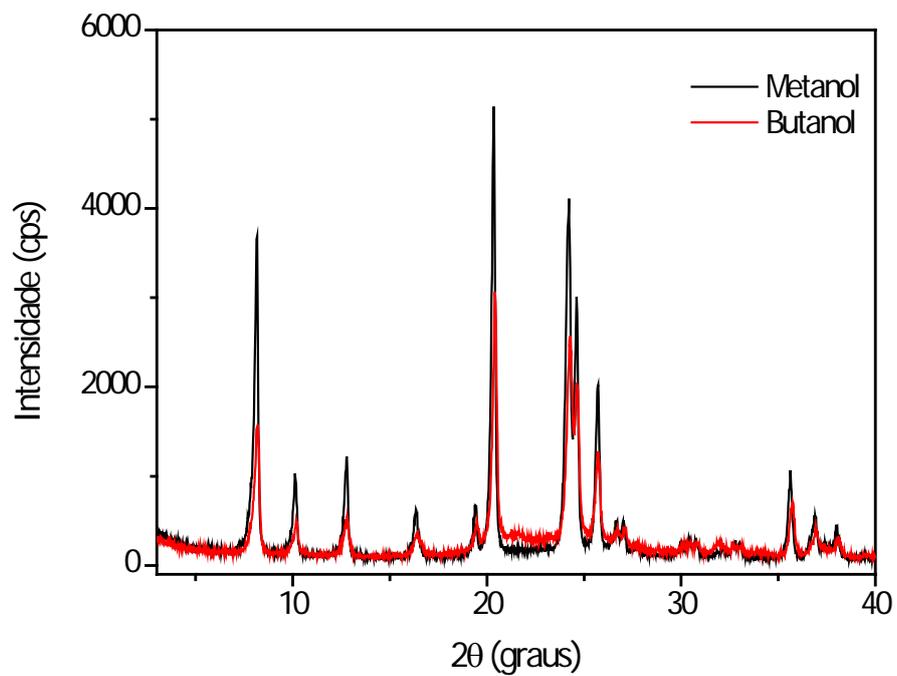
Fonte: Autor, 2015.

Figura 51 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Propanol.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 52 – DRX comparativo entre as amostras Z22-04 Metanol x Z22-04 Butanol.



Fonte: Autor, 2015.

Como se pode observar, o sistema sem a presença de álcool não evolui. Os picos que aparecem são atribuídos ao efeito das sementes de cristalização. As sínteses realizadas com etanol, propanol e butanol, atingiram um percentual máximo de 30%, quando comparadas com a síntese que utilizou metanol, e apresentando indícios de contaminação ou material amorfo.

Ainda de acordo com Xu et al., (2007), a polaridade do solvente é o principal parâmetro utilizado para descrever as propriedades de solvatação de um solvente. Ernst et al., (1989) listou alguns os compostos orgânicos que já geraram a estrutura da ZSM-22. A Tabela 19 traz alguns valores da polaridade de solventes. Através desta podemos observar uma determinada faixa de polaridade do solvente que é favorável a formação da ZSM-22.

Tabela 19 – Valores de polaridades do solvente.

SOLVENTE	POLARIDADE
Água	1,000
Dietilenoglicol	0,713
Metanol	0,762
Etanol	0,654
Propanol	0,602
Butanol	0,602

Fonte: adaptada de Xu et al., 2007.

Sínteses com etilenoglicol e metanol, mesmo que em pequenas quantidades, formam ZSM-22, ou seja, podemos supor que solventes com polaridade entre 0,713 e 0,762 formem os complexos necessários à síntese da zeólita.

Portanto, de todas as composições estudadas a melhor condição para síntese da ZSM-22 é com a utilização de uma pequena quantidade de metanol, com baixa basicidade e maior valor de SAR. O melhor conjunto de resultados obtidos foram para tempos de cristalização não superiores a 4 horas.

6. CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A síntese da zeólita ZSM-22 partindo de um sistema reacional a 170 °C, com sementes de cristalização, utilizando a mistura metanol/água (4:18 moles) como solvente foi realizada com sucesso. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Para as composições e tempos estudados a utilização do metanol é essencial para cristalização da zeólita ZSM-22. A ausência de metanol no meio reacional resulta em material amorfo;
- Em sistema de cristalização estático a utilização do metanol e do percentual de sementes de 10% resultou na obtenção de materiais com 80% cristalinidade quando comparados com o material sintetizado com 1,6 Diaminohexano. Já para sínteses nas mesmas condições e com agitação obteve-se cristalinidade superior (119%) a amostra com direcionador;
- A ZSM-22, preferencialmente, se formou a SAR 100. A redução do SAR (100→50) refletiu em uma menor cristalinidade e maior tempo cristalização;
- O aumento da basicidade (0,2→0,4) exerceu influência negativa nos resultados, pois favoreceu a formação da fase contaminante cristobalita;
- A combinação metanol, alto SAR e baixa basicidade forneceram os melhores resultados de cristalinidade e menores tempo de cristalização. Para o sistema estático obteve-se 80% de cristalinidade em 6 horas. E para o sistema agitado o resultado foi de 119% em 4 horas. Todos comparados com o padrão sintetizado na presença de direcionador orgânico;
- Valores de SAR baixo e maiores basicidades não resultaram em nenhuma amostra com mais de 50% de cristalinidade;
- A adição de potássio ao gel de síntese não exerceu influência significativa a cristalinidade do material. Aparentemente acelerou a formação tanto da ZSM-22, quanto de fases contaminantes;

- Os resultados das análises térmicas das amostras selecionadas mostraram perda de massa contínua até 600 °C, relacionada principalmente a desidratação da zeólita e possivelmente também a pode ser resultado da liberação de orgânico presente nos poros das sementes. As perdas ficaram entre 6,98% e 8,7%;
- Das análises de BET, quando em sistema estático a melhor amostra obteve área superficial de 195 m²/g e volume microporoso 0,070 cm³/g. Já em sistema agitado, o resultado de área superficial foi de 216 m²/g e volume microporoso de 0,077 cm³/g. Resultados satisfatórios comparados ao padrão com direcionador orgânico (264 m²/g e 0,097 cm³/g);
- A microscopia eletrônica de varredura revelou que a ZSM-22 obtida na presença de metanol e sementes de cristalização, possui morfologia definida, com aglomerados de cristais com tamanho e forma regulares, não sendo possível visualizar seus poros nas ampliações aplicadas. A microscopia da amostra com direcionador orgânico também se apresentou compactada, como uma esfera formada por vários cilindros de tamanho e forma regulares.
- Do experimento com redução do metanol, a mesma implicou na redução da cristalinidade da amostra (119%→106%), quando comparada com a amostra com maior teor de metanol. Mas comparada a amostra com direcionador orgânico ainda se mostrou melhor (106%). Houve redução no tempo de cristalização (4h→3h) e a área superficial aumentou (216m²/g→231m²/g), permanecendo o volume de microporos praticamente igual (0,077cm³→0,075cm³/g). A morfologia do cristal permaneceu a mesma;
- Dos testes realizados com etanol, propanol e butanol nenhum exerceu influência positiva na cristalização da ZSM-22.

7. PUBLICAÇÕES

7 PUBLICAÇÕES

1. (Depósito de patente) Universidade Federal de Alagoas (Maceió, AL). Lenivaldo V. de S. Júnior; Antonio Osimar S. da Silva; Soraya L. Alencar; Bruno J. Barros; **Síntese da Zeólita ZSM-22 com tempo de cristalização reduzido e sem utilização de direcionadores orgânicos de estrutura**. Brasil. Instituto Nacional da Propriedade Industrial n. BR 10 2014 028798 1, 2014 Out 14.
2. SOUSA JUNIOR, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L. Synthesis of ZSM-22 in static and dynamic system using seeds. **Modern Research in Catalysis**, v. 3, p. 49-56. 2014.
3. VALÉRIO, L. S. J.; SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; UCHÔA, S. B. B.; CASTEDO, R. V.; COSTA, T. P. M.; MENDONÇA, T. R. D. Análise das Tendências de Rotas de Síntese para Obtenção da Zeólita ZSM-22. **Cadernos de Prospecção**, v. 7, nº 4, p. 589-600. 2014.
4. SOUSA JUNIOR, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L. Cristalização da zeólita ZSM-22 com variação das fontes de silício e uso de sementes. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E VII CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2013, Gramado. **Anais do congresso**. Gramado, RS.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de compreender melhor as rotas de síntese da ZSM-22, são sugeridos os seguintes estudos:

1. Estudar a formação da ZSM-22 com teores de sementes menores que 10%. Buscando, preferencialmente, resultados abaixo de 5%.
2. Verificar a formação da ZSM-22 com teores de metanol inferiores a 1 mol por mol de SiO₂.
3. Avaliar o comportamento da cristalização da zeólita ZSM-22 com SAR maiores que 100, combinados com basicidade menor que 0,2. Visto que a ZSM-22 respondeu melhor a combinação SAR alto e basicidade baixa.
4. Estudar os efeitos de outros cátions, como lítio, cálcio e bário, na cristalização e morfologia da ZSM-22.
5. Verificar o desempenho das amostras de ZSM-22 em testes catalíticos variados.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- B.P. The British Petroleum Company (London, UK). William J. Ball; Sami A. I. Barri; Dennis Young; **Method of preparing crystalline aluminosilicates**. England. Estados Unidos patente US n. US 4 533 649, 1983 Set 01, 1985 Agosto 06.
- BAERLOCHER, Ch.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, p. 398, 2007.
- BARRER, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. **Journal of the Chemical Society**, p. 127-132. 1948.
- BARRER, R. M.; DENNY, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 971-982, 1961.
- BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, p. 1-11. v. 1, 1981.
- BORADE, R. B., ADNOT, A.; KALIAGUE, S. **Zeolites**, v. 11, 1991.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188. 2007.
- BURTON, A. W.; ZONES, S. I. Organic molecules in zeolite synthesis: their preparation and structure-directing effects. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 137-179. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168).
- CASCI, J. L. Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 217-226, 2005.
- MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, B. A. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.
- CARVALHO, K. T. G; GONZALEZ, E. A. U. Microporous–mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 92-102, 2015.
- COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 213-221, 2007.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701, 2003.

CUNDY, C. S. Synthesis of zeolites and zeotypes. In: ĆEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (eds). **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 65-90. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 157).

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 756-768. 1992.

DAVIS, M. E. Zeolites from a Materials Chemistry Perspective. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 239-245, 2013.

DEREWINSKI, M.; MACHOWSKA, M. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 349-354, 2004.

DUTTA, P. K.; BRONIC, J. Mechanism of zeolite formation: Seed-gel interaction. *Zeolites*. V. 14, p. 250-255, 1994.

ERNST, S.; WEITKAMP, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. **Applied Catalysis**. 1989, 48, 137-148

EXXON. Exxon Chemical patents Inc. (Houston, Tex.). Johannes Petrus Verduijn; Luc Roger Marc Martens. **ZSM-22 ZEOLITE**. Houston. Estados Unidos patente US n. US 5 783 168, 1996 Oct 16, 1998 Julho 21.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves, an historical perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, p. 13-34. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58). 1991.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 1-27 p.

FRANKLIN, K. R.; LOWE, B. M. Hydrothermal Crystallization of (Hexane-1,6-Diamine)-Silicalite-1. *Zeolites*, v. 8, p.495-500, 1988.

GONTHIER, S.; THOMPSON, R. W. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 85, p. 43-73, 1994.

HOGAN, P.J.; WHITTAM, T.V.; BIRTILL, J. J. STEWART, A. **Zeolites**, v. 4, p. 275, 1989.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 24 Jan. 2014.

ICI. Imperial Chemical Industries (London, England). Barrie Milner Lowe; Abraham Araya. **ZEOLITE SYNTHESIS**. London. Europa patente EP n. 077 624, 1982 Out 08, 1983 Abril 27.

ICI. Imperial Chemical Industries (London, England). Jonh Philip Hogan; Allan Stewart; Thomas Vincent Whittam. **ZEOLITES**. London. Europa patente EP n. 0 065 400, 1982 Maio 10, 1986 Março 05.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A.; MARTENS J. A. Hydrothermal Zeolite Synthesis. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, v. 8, Wiley, p. 160. 2008.

KOKOTAILO, G. T.; SCHLENKER, J.L., DWYER, F. G.; VALYOCSIK, E. W. **Zeolites**, v. 5, p. 349, 1985.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of microporous solids as catalysts In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. v. 2. Weinheim: Wiley-VCH, p. 1097-1155, 2002.

LOK, B. M.; CANNAN, T. R.; MESSINA, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis, **Zeolites**, v. 3, p. 1-10, 1983.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MARK, W.; SIMON, S. L.; CHI, L. **J. Catal.**, v. 147, p. 484, 1994.

MARTENS, J. A.; JAMMAER, J.; BAJPE, S.; AERTS, A.; LORGUILLOUX, Y.; KIRSCHHOCK, C. E. A. Simple synthesis recipes of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, p. 2-8, 2011.

MARTÍNEZ, C.; DOSKOCIL, E. J.; CORMA, A. Oligomerization diesel theta-1 zeolite desilication selective dealumination catalyst deactivation. *Topics in Catalysis*, ZURÜCK, v. 57, n. 3, p. 668-682, abr. 2014.

MATIAS, P.; COUTO, S. C.; GRAÇA, I.; LOPES, J. M.; CARVALHO, A. P.; RIBEIRO, F. R.; GUISET, M. Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, p. 100-109. 2011.

McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. zeolite structures. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, p. 13-37. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168). 2007.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. Butterworths, London, 1987.

MILTON, R. M. Molecular sieve science and technology: a historical perspective. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (eds). **Zeolite Synthesis**. Washington, DC: American Chemical Society. (ACS Symposium Series, v.398). p. 1-10, 1989.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Fairfax, Va.). Pochen Chu; Donald J. Klocke; David O. Marler; John P. McWilliams; James C. Vartuli. **ZEOLITE SYNTHESIS USING AN ALCOHOL OR LIKE MOLECULES**. Fairfax. Estados Unidos patente US n.5.160.500, 1991 Jul 30, 1992 Nov 03.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). David Harold Olson; Robert Bruce Calvert; Ernest William Valyocsik. **A PROCESS FOR ISOMERIZING XYLENES**. New York. Europa patente EP n. EP 0 102 716, 1983 Jul 13, 1984 Março 14.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). Ernest W. Valyocsik. **SYNTHESIS OF ZEOLITE ZSM-22**. New York. Estados Unidos patente US n. US 4 902 406, 1984 Jul 10, 1990 Fevereiro 20.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York, N.Y.). Garry W. Kirker; Donald J. Klocke; James C. Vartuli; Pochen Chu; David O. Marler; John P. McWilliams. **ZEOLITE SYNTHESIS USING AN ALCOHOL OR LIKE MOLECULE**. New York. Estados Unidos patente US n. US 5 063 038, 1987 Ago 31, 1991 Novembro 05.

RAPAD. Research Association for Petroleum Alternatives Development (Tokyo, JP.). Takatsu Kozo; Kawata Noboru. **CRYSTALLINE SILICATES AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF**. Tokyo. European patent application n. EP 0.087.017, 1983 Fev 05, 1983 Agosto 31.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. A. Caracterização de materiais catalíticos. 2008. 69 f. Qualificação (Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP, 2008.

SINGH, A. P.; REDDY, K. R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Gallosilicate Analogs of Zeolite ZSM-22. *Zeolites*. V. 14, p. 290-194, 1994.

SMITH, J. V. Topochemistry of Zeolites and Related Materials. 1. Topology and Geometry. *Chem. Rev.*, v. 88, p. 149–182, 1988.

SUGIMOTO, M.; TAKATSU, K.; KAWATA, N.; KONISHI, T. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 28, p. 193-200, 1986.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. London: ITP, p. 358, 1998.

TEKETEL, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.; BEATO, P.; SVELLEA, S. Selectivity control through fundamental mechanistic insight in the conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**; v. 136, p. 33–41, 2010.

THOMPSON, R. W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). **Molecular sieves: science and technology**, Berlin: Springer Verlag; New York: Heidelberg, v. 1, p. 1-33, 1998.

THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeólita synthesis. In: ROBSON, H. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, p. 21-23, 2001.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, 5th edition, Amsterdam, Elsevier, 2007.

VALÉRIO, L. S. J.; SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; UCHÔA, S. B. B.; CASTEDO, R. V.; COSTA, T. P. M.; MENDONÇA, T. R. D. Análise das Tendências de Rotas de Síntese para Obtenção da Zeólita ZSM-22. **Cadernos de Prospecção**, v. 7, nº 4, p. 589-600, 2014.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014.

VORTMANN, S.; MARLER, B.; GIES, H.; DANIELS, P. **Microporous Materials**. v. 4, p., 111–121, 1995.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. In: **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, p. 117-118, 2007.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, p. 39-103, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168), 2007.

WANG, Y.; WANG, X.; WU, Q.; MENG, X.; JIN, Y.; ZHOU, X.; XIAO, F. **Catalysis Today**, v226, p. 103-108, 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188, 2000.