



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA



DANILLO ALCIDES DOS SANTOS SAMPAIO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 COM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE
DIRECIONADORES ORGÂNICOS, NA PRESENÇA DE N-BUTILAMINA**

Maceió
2019

DANILLO ALCIDES DOS SANTOS SAMPAIO

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 COM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE DIRECIONADORES ORGÂNICOS, NA PRESENÇA DE N-BUTILAMINA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Soraya Lira Alencar.

Co-orientadora: Msc. Julyane da Rocha Santos.

Maceió

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- S192s Sampaio, Danilo Alcides dos Santos.
Síntese da zeólita ZSM-12 com caixas concentrações de direcionadores orgânicos, na presença de n-butilamina / Danilo Alcides dos Santos Sampaio. – 2021.
56 f. il. : figs. ; tabs. color.
- Orientadora: Soraya Lira Alencar.
Co-orientadora: Julyane da Rocha Santos.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2019.
- Bibliografia: f. 50-56.
1. ZSM-12 (Zeólitas). 2. N-Butilamina. 3. *Organic Structure Directing Agent* (Agente Orgânico Direcionador de Estrutura). 4. Cloreto de metiltrietilamônio. 5. Brometo de tetraetilamônio. I. Título.

CDU: 661.183.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA



DANILLO ALCIDES DOS SANTOS SAMPAIO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 COM BAIXAS
CONCENTRAÇÕES DE DIRECIONADORES
ORGÂNICOS, NA PRESENÇA DE N-BUTILAMINA**

BANCA EXAMINADORA

Soraya Lira Alencar

Prof.^a Dra. Soraya Lira Alencar – Orientadora

Julyane da Rocha Santos

Msc. Julyane da Rocha Santos – Co-orientadora

Maritza Montoya Urbina

Prof.^a Dra. Maritza Montoya Urbina

Albanise Edine da Silva

Prof.^a Dra. Albanise Edine da Silva

“Quando nós nos tornamos realizados por nossos sonhos, somos capazes de dispendermos mais força para os realizar.”

Danillo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus, pelo Dom da Vida.

Posteriormente, externo minha eterna gratidão a minha família, em especial a minha Mãe, Zenilda dos Santos Sampaio, ao meu Pai, José da Costa Sampaio, e minha Irmã, Joana Maria dos Santos Sampaio, pelo apoio, solicitude e por estar sempre comigo nos momentos mais difíceis.

Depois, à minha Orientadora, Professora Soraya Lira Alencar, a qual representa todos os docentes que tive a honra de ter ao longo da Graduação. Sou grato imensamente oportunidade concedida e por sua atenção durante o desenvolvimento deste trabalho. De forma análoga, ao Professor Antonio Osimar.

A minha Co-orientadora, Julyane da Rocha Santos, pela disponibilidade e partilha de conhecimento, sendo a mesma fundamental para o êxito deste estudo. De modo semelhante, às alunas de Iniciação Científica, Deidiane Soares e Ana Carolina, pela reciprocidade e valorosa colaboração. Meu muito obrigado!

A todos (as) do Laboratório de Síntese de Catalisadores da Universidade Federal de Alagoas que, direta ou indiretamente, contribuíram com este trabalho, em especial, aos amigos Ivo Silva, Breno Monteiro e Pedro Fernandes.

E, finalmente, aos amigos (as) de Graduação que tive o prazer em conhecer durante todos esses anos de Curso, pelos quais tenho um apreço e carinho enorme.

RESUMO

O presente trabalho visou encontrar uma rota de síntese mais econômica e viável para a zeólita ZSM-12, uma vez que, a utilização de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDA's) são geralmente evitados em sínteses de zeólitas comerciais devido a fatores econômicos e ambientais. As sínteses foram realizadas por meio do método hidrotérmico, combinando n-butilamina com reduzidas concentrações dos direcionadores de estrutura cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) e brometo de tetraethylamônio (TEABr). Para a obtenção dos materiais sintetizados, adotaram-se os seguintes parâmetros para o gel de síntese: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; razão molar direcionador/ $\text{SiO}_2 = 0,15$ e $0,20$; razão molar n-butilamina/ $\text{SiO}_2 = 0,20$ e $0,30$; temperatura de 170°C e tempos de cristalização entre 12 e 144 horas. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio (pelo método BET). De acordo com os resultados obtidos, a melhor amostra da zeólita ZSM-12 foi a sintetizada utilizando o direcionador orgânico MTEACl, com razão molar $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,20$, razão molar n-butilamina/ $\text{SiO}_2 = 0,30$ e tempo de cristalização de 72h.

Palavras-chave: Zeólita ZSM-12. n-Butilamina. Agente Orgânico Direcionador de Estrutura. Cloreto de Metiltriethylamônio. Brometo de Tetraethylamônio.

ABSTRACT

The present work aimed to find a more economical and viable synthesis route for zeolite ZSM-12, since the use of organic structure-directing agents (OSDA's) is generally avoided in commercial zeolites syntheses due to factors economic and environmental. The syntheses were performed using the hydrothermal method, combining n-butylamine with reduced concentrations of methyltriethylammonium chloride (MTEACl) and tetraethylammonium bromide (TEABr). To obtain the synthesized materials, the following parameters were adopted for the synthesis gel: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio = 100; molar ratio directing/ SiO_2 = 0.15 and 0.20; molar ratio n-butylamine/ SiO_2 = 0.20 and 0.30; temperature of 170°C and crystallization times between 12 and 144 hours. The samples obtained were characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG) and nitrogen adsorption (by the BET method). According to the results obtained, the best sample of ZSM-12 zeolite was synthesized using the organic driver MTEACl, with molar ratio $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2$ = 0.20, molar ratio n-butylamine/ SiO_2 = 0.30 and crystallization time of 72h.

Keywords: Zeolite ZSM-12. n-Butylamine. Organic Structure-Directing Agent. Methyltriethylammonium Chloride. Tetraethylammonium Bromide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática, em formato tridimensional, de uma peneira molecular	17
Figura 3.2 – Unidades de Construção Secundária (SBU's)	19
Figura 3.3 – Unidades de Construção da zeólita ZSM-12	20
Figura 3.4 – Mecanismo reacional para a obtenção dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis	22
Figura 3.5 - Representação esquemática dos anéis de 12 membros da zeólita ZSM-12	27
Figura 3.6 – Representação esquemática da estrutura tridimensional da zeólita ZSM-12	27
Figura 4.1 – Fluxograma do método hidrotérmico para sintetizar a zeólita ZSM-12	28
Figura 4.2 – Fluxograma para o preparo do gel precursor da zeólita ZSM-12	30
Figura 4.3 – Esquematização do método de síntese hidrotérmico da zeólita ZSM-12	32
Figura 5.1 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-01: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g) 144h	37
Figura 5.2 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-02: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g) 144h	38
Figura 5.4 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-04: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g)144 h	40
Figura 5.5 – Perfis de cristalização das amostras: (a) Z12-03-(12 a 144h) e (b) Z12-04-(12 a 144h)	41
Figura 5.6 – Perfis de cristalização das amostras: (a) Z12-01-(12 a 144h) e (b) Z12-03-(12 a 144h)	42
Figura 5.7 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-05^a: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h	43
Figura 5.8 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-06^b: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h	43
Figura 5.9 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-07^c: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h	44
Figura 5.10 – Difractogramas de raios-X das amostras Z12-08^d: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h	44

<u>Figura 5.11 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-12 na forma não calcinada, mostrando a decomposição térmica do direcionador orgânico MTEA</u>	46
<u>Figura 5.12 – Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ a 77K</u>	48

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 4.1– Reagentes utilizados na síntese da zeólita ZSM-12</u>	29
<u>Tabela 4.2 – Composição dos géis precursores da zeólita ZSM-12</u>	33
<u>Tabela 5.1 – Quantificação dos eventos de perda de massa</u>	47
<u>Tabela 5.2 – Propriedades texturais</u>	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BBU	Unidade de Construção Primária (do inglês: <i>Basic Building Unit</i>)
BET	Método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet e Edward Teller
CBU	Unidade de Construção Composta (do inglês: <i>Composite Building Unit</i>)
DRX	Difratometria de Raios-X
EFAI	Alumínio Fora da Rede (do inglês: <i>Extra Framework Aluminum</i>)
FT	Tipo de Estrutura (do inglês: <i>Framework Type</i>)
FTC	Código do Tipo de Estrutura (do inglês: <i>Framework Type Code</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA-SC	Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>Structure Commission of the International Zeolite Association</i>)
MFI	Tipo de Estrutura Zeolítica (do inglês: <i>Mobil Five</i>)
MOR	Tipo de Estrutura (Mordenita)
MTEACI	Direcionador Orgânico – Cloreto de Metiltriethylamônio (do inglês: <i>Methyltriethylammonium Chloride</i>)
MTW	Tipo de Estrutura Zeolítica (do inglês: <i>Mobil Twelve</i>)
OSDA	Agente Orgânico Direcionador de Estrutura (do inglês: <i>Organic Structure-Directing Agent</i>)
SAR	Razão Molar dos Óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
S_{BET}	Área Superficial pelo Método BET (m^2/g)
SBU	Unidade de Construção Secundária (do inglês: <i>Secondary Building Unit</i>)
SDA	Agente Direcionador de Estrutura (do inglês: <i>Structure-Directing Agent</i>)
S_{EX}	Área Superficial Externa (m^2/g)
S_{MICRO}	Área Superficial dos Microporos (m^2/g)
TEABr	Direcionador Orgânico – Brometo de Tetraetilamônio (do inglês: <i>Tetraethylammonium Bromide</i>)
V_{MESO}	Volume de Mesoporos (cm^3/g)
V_{MICRO}	Volume de Microporos (cm^3/g)
V_{TOTAL}	Volume Total dos Poros (cm^3/g)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)

ZSM-5 Zeólita com Estrutura MFI (do inglês: *Zeolite Socony Mobil*, nº 5)

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	14
<u>2</u>	<u>OBJETIVOS</u>	16
<u>2.1</u>	<u>Objetivo Geral</u>	16
<u>2.2</u>	<u>Objetivos Específicos</u>	16
<u>3</u>	<u>REVISÃO DA LITERATURA</u>	17
<u>3</u>	<u>Zeólitas: Definição e Histórico</u>	17
<u>3</u>	<u>Estrutura</u>	18
<u>3.3</u>	<u>Nomenclatura</u>	20
<u>3.4</u>	<u>Propriedades</u>	21
<u>3.5</u>	<u>Classificação dos Poros</u>	23
<u>3.6</u>	<u>Cristalização</u>	24
<u>3.7</u>	<u>Agentes Direcionadores de Estrutura</u>	24
<u>3.8</u>	<u>Alterações nas Propriedades Físico-Químicas</u>	25
<u>3.9</u>	<u>Zeólita ZSM-12</u>	26
<u>4</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	28
<u>4.1</u>	<u>Síntese da Zeólita ZSM-12</u>	28
<u>4.1.1</u>	<u>Reagentes</u>	29
<u>4.1.2</u>	<u>Preparo do Gel Precursor da Zeólita ZSM-12</u>	30
<u>4.1.3</u>	<u>Cristalização</u>	31
<u>4.1.4</u>	<u>Separação, Lavagem e Secagem</u>	31
<u>4.2</u>	<u>Avaliação dos Parâmetros de Sínteses</u>	33
<u>4.3</u>	<u>Caracterizações Físico-Químicas</u>	33
<u>4.3.1</u>	<u>Difratometria de Raios-X (DRX)</u>	34
<u>4.3.2</u>	<u>Análises Termogravimétricas (TG/DTG)</u>	34
<u>4.3.3</u>	<u>Adsorção de Nitrogênio (pelo Método BET)</u>	35
<u>5</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	36
<u>5.1</u>	<u>Difratometria de Raios-X (DRX)</u>	36
<u>5.1.1</u>	<u>Sínteses com o Direcionador Orgânico MTEACl</u>	36
<u>5.1.1.1</u>	<u>Influência da Razão Molar de n-Butilamina</u>	36
<u>5.1.1.1.1</u>	<u>Sínteses 01 e 02</u>	36
<u>5.1.1.1.2</u>	<u>Sínteses 03 e 04</u>	39
<u>5.1.1.2</u>	<u>Influência da Razão Molar de Direcionador Orgânico</u>	41
<u>5.1.1.2.1</u>	<u>Sínteses 01 e 03</u>	41

<u>5.1.2</u>	<u>Sínteses com o Direcionador Orgânico TEABr</u>	42
<u>5.2</u>	<u>Análises Termogravimétricas</u>	45
<u>5.3</u>	<u>Análise Textural</u>	47
<u>6</u>	<u>CONCLUSÃO</u>	49
	<u>REFERÊNCIAS</u>	50

1 INTRODUÇÃO

As propriedades únicas das zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, como microporosidade bem definida e composição ajustável, contribuíram para a sua utilização generalizada como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos. Agentes orgânicos direcionadores de estrutura, cátions inorgânicos e condições de sínteses são usados para direcionar a síntese para uma estrutura particular (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006).

As estruturas zeolíticas apresentam como principais propriedades: alta fração de vazios quando desidratada; baixa massa específica; alto teor de hidratação; estrutura cristalina com elevada estabilidade mesmo após sofrer desidratação e sistema de poros com dimensão uniforme nos cristais desidratados (BARSÍ, 2005).

A zeólita ZSM-12 é um tipo de zeólita sintética desenvolvida pela *Mobil Oil Corporation* que apresenta estrutura com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas. A zeólita ZSM-12 apresenta potencial para aplicação em diversos processos catalíticos, tais como: produção de levulinato de etila (DUGKHUNTOD et al., 2019), metilação do 2-metilnaftaleno (SANHOOB et al., 2016) e conversão de metanol em éter dimetílico e olefinas leves (CATIZZONE et al., 2018).

A utilização de agentes orgânicos direcionadores de estrutura limita a síntese da zeólita ZSM-12, visto que, tais reagentes são de alto custo. Além disso, são geralmente tóxicos. Por conta deste último aspecto, o efluente gerado no processo deve ser rigorosamente tratado (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). Dessa forma, deve-se buscar o desenvolvimento de métodos otimizados de sínteses que utilizem reduzidas concentrações de direcionadores orgânicos.

Os principais agentes orgânicos direcionadores de estrutura utilizados para sintetizar a zeólita ZSM-12, são: metiltriethylamônio (MTEA⁺), benziltrimetilamônio (BTMA⁺) e tetraetilamônio (TEA⁺), os quais são adicionados na etapa de preparação do gel precursor na forma de brometos, hidróxidos e cloretos (CHU; KUEHL, 1984; ROSINSKI; RUBIN, 1974).

Devido à relevância do tema, o presente estudo visa encontrar uma rota de síntese mais rentável, a qual sugere a adição de n-butilamina combinada com baixas concentrações dos direcionadores orgânicos MTEACl e TEABr.

As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), com a amostra de maior cristalinidade sendo submetida às técnicas de análises termogravimétricas (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio (pelo método BET).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um estudo para sintetizar, pelo método hidrotérmico, a zeólita ZSM-12 de alta cristalinidade, utilizando-se reduzidas concentrações de agentes orgânicos direcionadores de estrutura.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar a zeólita ZSM-12 usando dois direcionadores orgânicos: cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) e brometo de tetraethylamônio (TEABr), com razão molar direcionador/SiO₂ = 0,15 e 0,20;
- ❖ Sintetizar a zeólita ZSM-12 na presença de n-butilamina, utilizando valores de 0,20 e 0,30 para a razão molar n-butilamina/SiO₂;
- ❖ Sintetizar a zeólita ZSM-12 na temperatura de cristalização de 170°C, com a razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 100;
- ❖ Avaliar a formação do produto final em função da composição inicial do gel, analisando a pureza e o grau de cristalinidade das amostras no intervalo de tempo de 12 a 144h de cristalização;
- ❖ Caracterizar os materiais sintetizados quanto às propriedades físico-químicas, utilizando-se as seguintes técnicas: difratometria de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio (pelo método BET).

3 REVISÃO DA LITERATURA

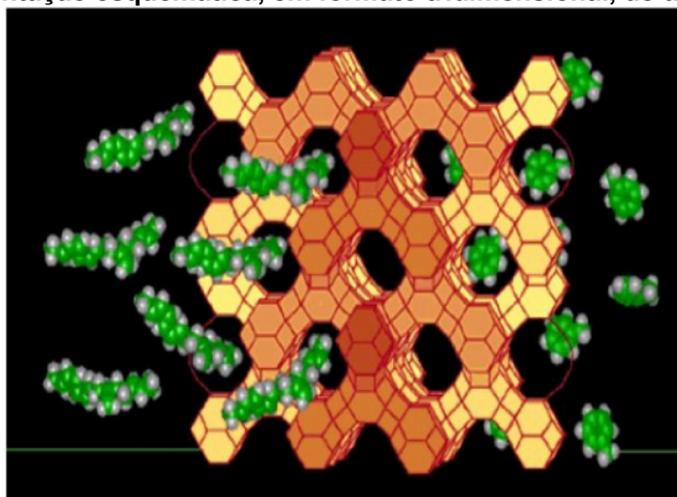
3.1 Zeólitas: Definição e Histórico

O termo genérico zeólita é formado pela associação de palavras (*zein+lithos*), que significa “pedra que ferve”. Esse nome deu-se ao verificar que, sob aquecimento, parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo, com elevada liberação de vapor de água (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Em 1756 aconteceram às descobertas das primeiras zeólitas naturais, sendo, no século XIX, aos poucos identificadas às propriedades microporosas das mesmas (XU et al., 2007).

McBain (1932) introduziu o termo peneira molecular para descrever uma classe de materiais que apresentavam propriedades de adsorção seletiva. Entretanto, Barrer (1938) foi o primeiro a demonstrar o comportamento de peneira molecular das zeólitas e seu potencial nas técnicas de separação. As peneiras moleculares separam os componentes de uma mistura com base nas diferenças de tamanho e forma molecular. A Figura 3.1 ilustra uma peneira molecular em formato tridimensional.

Figura 3.1 – Representação esquemática, em formato tridimensional, de uma peneira molecular



Fonte: PAI, 2005.

Apesar de existirem determinadas zeólitas que são encontradas de modo abundante na natureza, a preferência comercial é pelas zeólitas sintéticas, uma vez que, as mesmas possuem composição uniforme e alta pureza, além da possibilidade

de suas propriedades serem modeladas conforme a aplicação industrial desejada (BRAGA; MORGON, 2007).

3.2 Estrutura

Os tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 são as Unidades de Construção Primária (BBU's, do inglês *Basic Building Units*) que formam as zeólitas. Neles, os átomos de silício e de alumínio ocupa o centro, enquanto os de oxigênio os vértices. Estruturalmente, esses tetraedros consistem nas menores unidades de divisão das zeólitas. O surgimento das Unidades de Construção Secundária (SBU's, do inglês *Secondary Building Units*), resulta interconectando as BBU's através de ligações covalentes, por compartilhamento dos átomos de oxigênio. Por outro lado, o agrupamento das SBU's pode originar as muitas células unitárias específicas de um determinado tipo de zeólita (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

De acordo com a Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA-SC, do inglês *Structure Commission of the International Zeolite Association*), o número de SBU's observadas aumentou de 16, em 1992, para 23, em 2007.

Conforme o banco de dados da IZA-SC, 23 SBU's foram identificadas. O número abaixo de cada uma delas descreve a quantidade de tetraedros TO_4 (T = Si e Al) que a constitui, enquanto que, o número entre parênteses, indica a frequência de ocorrência. As SBU's contêm até 16 átomos T, e parte-se do pressuposto de que a estrutura inteira é composta por apenas um tipo desta unidade. Vale ressaltar que um número crescente de estruturas exigiu a combinação de SBU's, entretanto, estas não foram listadas extensivamente em razão de que tais combinações podem ser arbitrárias. Estas unidades são mostradas na Figura 3.2.

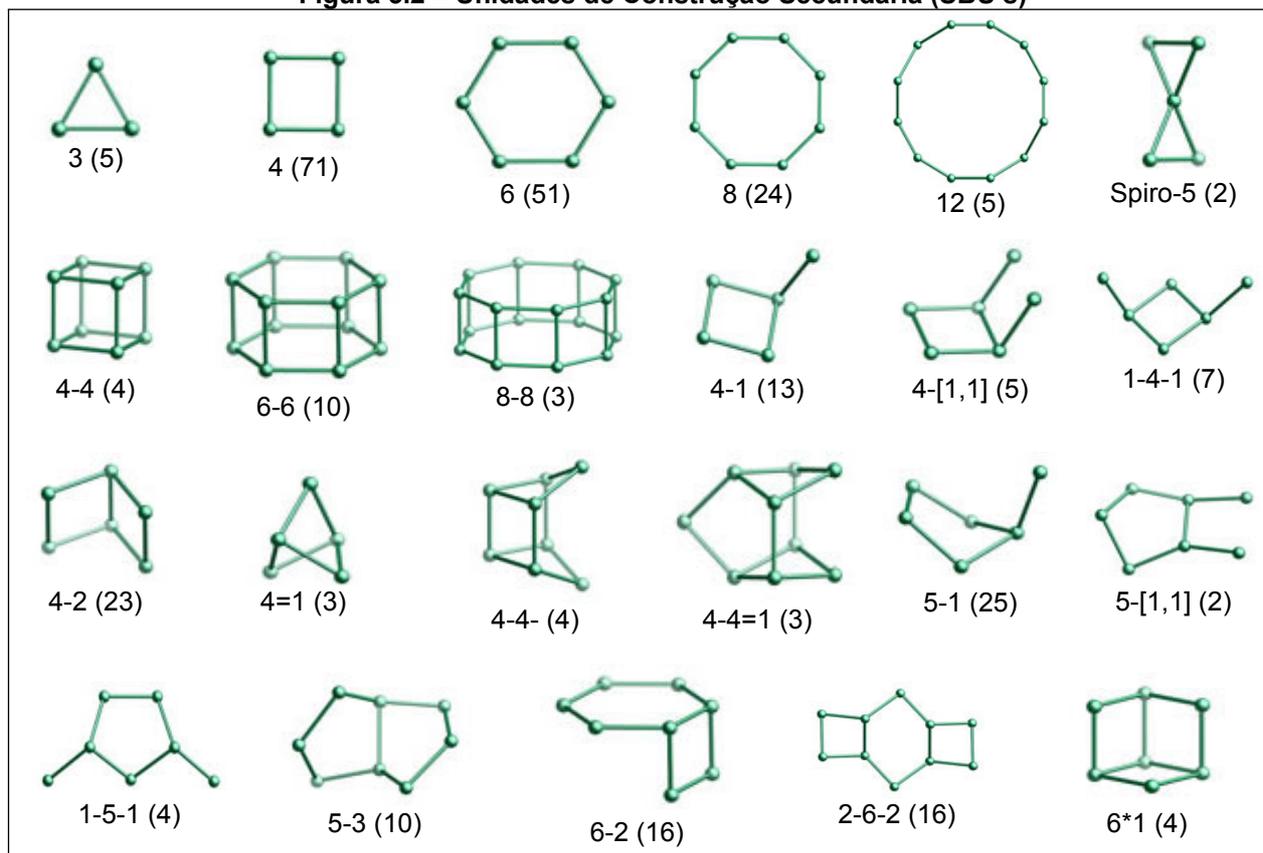
Segundo a IZA-SC, a listagem de SBU's para novos Códigos do Tipo de Estrutura (FTC's, do inglês *Framework Type Codes*), foi interrompida em 2007, transferindo os esforços para a descoberta de Unidades de Construção Composta (CBU's, do inglês *Composite Building Units*) e *Tilings Naturais*¹.

As CBU's são originadas a partir de um número finito de SBU's, refletindo as características da estrutura da zeólita. Diferentes tipos de CBU's podem ser

¹ Os *tilings* naturais surgiram como uma forma de classificar as redes de estruturas cristalinas, descrevendo-as topologicamente (BLATOV, 2007).

encontradas em uma estrutura zeolítica, podendo ser úteis quando se deseja identificar as relações entre os Tipos de Estrutura (FT's, do inglês *Framework Types*). A combinação de SBU's e CBU's frequentemente descreve a estrutura da zeólita (VINACHES; BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER, 2017).

Figura 3.2 – Unidades de Construção Secundária (SBU's)

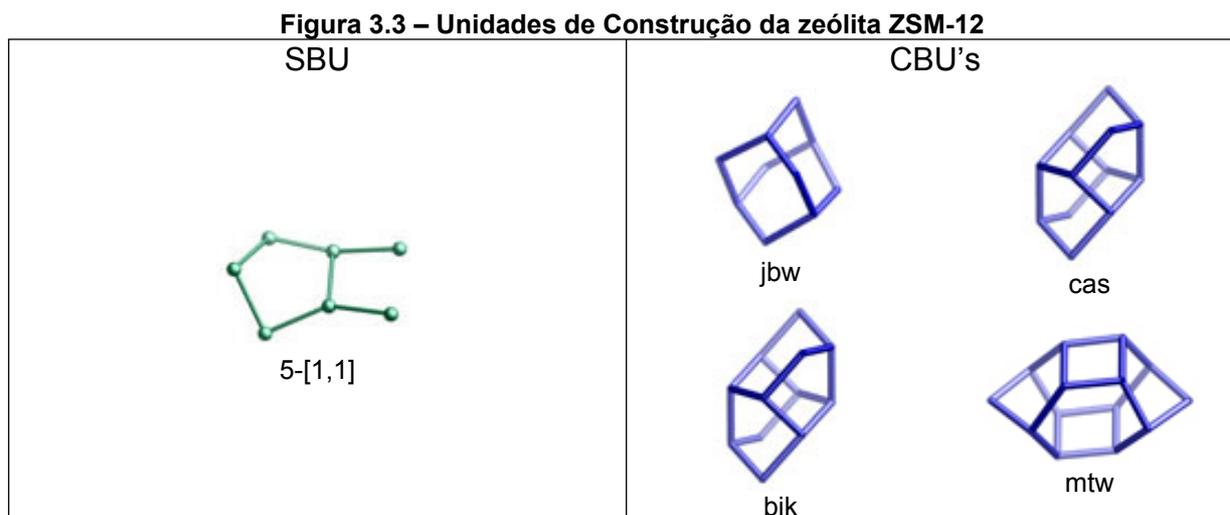


Fonte: Adaptado de <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: ago. 2019.

De acordo com a IZA-SC, as CBU's são diferentes das SBU's, uma vez que, enquanto as CBU's não precisam ser aquirais, as SBU's o são, obrigatoriamente. Uma condição necessária para as CBU's é de que elas não podem ser usadas para construir a estrutura inteira.

Os Tipos de Estrutura podem apresentar sistema de canais interconectados em forma de gaiola ou, então, sistema interno de poros unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, sendo que, para estes dois últimos, o catalisador zeolítico apresenta aplicação catalítica e uma rápida difusão intracristalina na adsorção (FLANIGEN, 2001).

Conforme o banco de dados IZA-SC, a zeólita ZSM-12 apresenta a estrutura 5-[1,1] como SBU e as estruturas *jbw*, *cas*, *bik* e *mtw* como CBU's. Todas estas unidades são mostradas na Figura 3.3.



Fonte: Adaptado de <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: ago. 2019.

3.3 Nomenclatura

De acordo com as regras propostas em 1979, pela Comissão de Nomenclatura de Zeólitas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), códigos consistindo de três letras maiúsculas, em negrito, são utilizados para descrever o Tipo de Estrutura. Estes códigos são, via de regra, originados dos nomes dos Tipos de Estrutura. Quando a estrutura cristalina da zeólita ZSM-12 está em forma padrão, o código **MTW** (*Mobil Twelve*) é utilizado para designá-la, enquanto que, para a zeólita ZSM-5, é atribuído o código **MFI** (*Mobil Five*) (BARRER, 1979).

A sigla ZSM faz referência a uma classe de estruturas descoberta pela *Mobil Oil Corporation*, significando *Zeolite Socony Mobil*, onde *Socony* é uma abreviação para *Standard Oil Company of New York* (Companhia Petrolífera Padrão de Nova York, em português). O número após a sigla identifica o Tipo de Estrutura (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

3.4 Propriedades

As propriedades exclusivas das zeólitas fazem com que esses materiais apresentem características estruturais que os tornam aplicáveis industrialmente, particularmente na área de catálise (RANGEL; GRECCO; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Como exemplos de tais propriedades, têm-se: acidez; facilidade na separação de produtos e reagentes; alta capacidade de adsorção; elevada área superficial específica; possibilidade da pré-ativação das moléculas, em virtude do encapsulamento molecular e da existência de campos elétricos de intensidade alta; dimensionamento a nível molecular das cavidades, poros e sistema de canais, resultando em diferentes tipos de seletividade de forma (seletividade de produto, reagente e estado de transição) e possibilidade da modelagem das propriedades eletrônicas dos sítios ativos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; CORMA, 2003).

A seletividade e a atividade catalítica considerável das zeólitas se devem à distribuição de sítios ativos e à elevada área superficial interna. Os sítios ativos são acessíveis através de poros que apresentam elevada resistência térmica e mecânica, dimensão uniforme e inércia química (BAYATI; BABALUO; KARIMI, 2008).

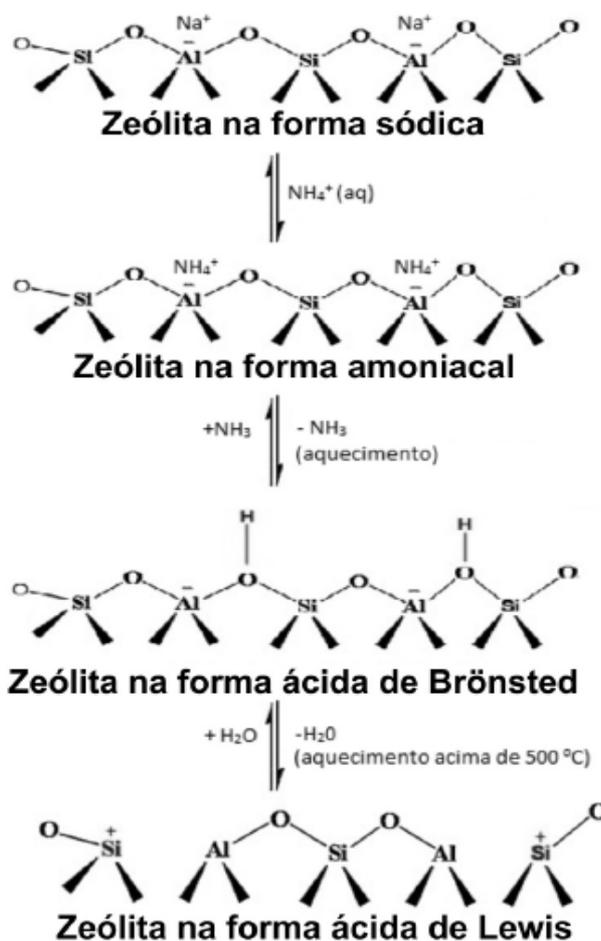
Várias reações com compostos orgânicos e a maioria das que envolvem hidrocarbonetos são catalisadas por zeólitas na forma ácida. Os sítios ativos ácidos podem ser classificados como de Brønsted-Lowry ou de Lewis. O mecanismo de formação deles se dá pela substituição dos cátions inorgânicos, os quais atuam compensando cargas na estrutura zeolítica, por prótons. Essa troca iônica resulta na formação de grupos hidroxila ($-OH$), caracterizando, assim, os sítios ácidos de Brønsted-Lowry. Entretanto, aquecendo-se o sólido a temperaturas elevadas, o mesmo sofre desidratação, gerando, deste modo, os sítios ácidos de Lewis (centros receptores de elétrons) (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

As variáveis que afetam a força da acidez e a atividade catalítica de um centro protônico (i.e. sítio ácido de Brønsted-Lowry), são: a distância entre eles; o ângulo da ligação $Si-(OH)-Al$; a velocidade de troca iônica e a interação com os sítios ácidos de Lewis. Os estudos utilizando zeólitas como catalisadores, em importantes processos petroquímicos e do refino do petróleo, revelaram que os centros protônicos se mostram bastantes ativos nestas reações, enquanto que, os

sítios ácidos de Lewis, quando presentes, provocam o aumento da força da acidez dos centros protônicos. Vale ressaltar que, a atividade catalítica é dependente também da acessibilidade dos reagentes aos centros protônicos (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A seguir, na Figura 3.4, encontra-se esquematizado o mecanismo reacional para a geração de sítios ativos ácidos. Primeiramente, tem-se a conversão da zeólita, da forma sódica para a amoniacal, por meio da substituição do íon sódio (Na^+) pelo íon amônio (NH_4^+). Depois, tem-se a decomposição térmica do íon amônio, com liberação de amônia (NH_3), resultando, assim, na formação do grupo hidroxila e, conseqüentemente, do centro protônico. Finalmente, o aquecimento acima 500°C promove a desidratação do sólido e a obtenção da zeólita na forma ácida de Lewis.

Figura 3.4 – Mecanismo reacional para a obtenção dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis



Fonte: RANGEL; GRECCO; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013.

A atividade catalítica de um catalisador zeolítico está diretamente relacionada com a quantidade e tipo de sítios ativos ácidos existentes na estrutura, mas a força da acidez se origina, sobretudo, dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005).

Os sítios ácidos de Lewis estão relacionados aos átomos de alumínio com geometria octaédrica situados externamente à rede cristalina ou, ainda, podem também ser formados devido a defeitos estruturais. A presença de átomos de Alumínio Fora da Rede (EFAI, do inglês *Extra Framework Aluminum*) pode originar compostos como Al_3^+ , $Al(OH)_2^+$ e AlO^+ , os quais possuem leve acidez (LI et al., 2010).

Em virtude de serem formados compostos como os mencionados acima, o EFAI influencia no desempenho catalítico da zeólita, entretanto, a maneira como isso acontece, é complexa. O EFAI pode atuar diminuindo ou aumentando a força da acidez dos centros protônicos; aumentando a reatividade química das moléculas através da polarização das mesmas; catalisando uma reação química; obstruindo um sítio ácido de Brønsted-Lowry através da troca iônica com o próton ou, ainda, constituindo espécies oligoméricas volumosas para que o acesso aos microporos sejam bloqueados (PIETERSE, 1999).

3.5 Classificação dos Poros

Como a catálise consiste em um fenômeno de superfície, a descrição de uma determinada estrutura porosa é conseguida por meio de determinados parâmetros, dentre os quais: composição; tamanho e forma dos poros; dimensionamento e direção dos canais; características das paredes dos canais; fração de vazios; localização e quantidade dos cátions inorgânicos. Dentre eles, o tamanho e a forma dos poros se apresentam como o parâmetro mais importante para descrever uma estrutura porosa. Os compostos porosos, mediante a dimensão de abertura dos poros, são classificados em três categoriais: microporoso, mesoporoso e macroporoso, as quais, respectivamente, apresentam diâmetro de até 2 nm, 2–50 nm e maiores que 50 nm (DAVIS, 2002).

3.6 Cristalização

No processo de síntese das zeólitas, uma solução supersaturada contendo compostos de alumínio e silício, moléculas orgânicas e água, além de cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, é convertida em um sólido cristalino e microporoso de aluminossilicato (KÜHL, 2001).

Há décadas, busca-se a compreensão dos mecanismos termodinâmicos e cinéticos relacionados com a cristalização. Existe o entendimento de que grande parte dos processos de cristalização em solução são descritos por duas etapas fundamentais: a de formação dos núcleos e a de crescimento dos cristais, respectivamente (CARDOSO, 1987).

A nucleação é definida como sendo a geração da menor estrutura atômica provida de cristalinidade. É o aumento do tamanho dos núcleos que caracteriza o crescimento do cristal em solução. Esse mecanismo está relacionado com o transporte de massa dos solutos dissolvidos, do seio do fluido até a superfície do núcleo. Para que este transporte aconteça, é necessária a difusão das espécies através da camada de fluido estagnante existente em volta dos núcleos em crescimento (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

Como exemplo dos parâmetros de sínteses que afetam o processo de formação dos cristais, podem-se citar: basicidade; razão Si/Al; presença de sementes de cristalização; temperatura e teor de água (ISHII; KIYOZUMI; MIZUKAMI, 2008).

3.7 Agentes Direcionadores de Estrutura

Geralmente, para sintetizar peneiras moleculares e zeólitas, necessita-se de um agente direcionador de estrutura (SDA, do inglês *Structure-Directing Agent*). Frequentemente, os SDA's são moléculas catiônicas ou orgânicas neutras. O processo de cristalização é influenciado pela utilização dos SDA's, entretanto, a maneira como eles afetam a formação dos cristais, não é algo tão simples. Os aditivos orgânicos podem, por exemplo, desempenhar a função de preenchedor de vazios; modificador de gel; tampão e agente direcionador de estrutura, sendo, neste último caso, utilizados para orientar a formação de tipos particulares de poros e canais durante a síntese de zeólitas (SZOSTAK, 1989).

Algumas zeólitas, como por exemplo, a faujasita sintética tipo X, pode ser preparada na ausência de aditivos orgânicos. Neste caso, os íons de metais alcalinos podem funcionar como agentes direcionadores de estrutura (BALKUS et al. 1991).

No processo de síntese das zeólitas, os agentes orgânicos direcionadores de estrutura são, via de regra, os reagentes mais onerosos e frequentemente os mais tóxicos. Uma operação industrial se torna mais complexa, demandando um maior investimento, com a utilização deles. Há também os esforços quanto a preservação do meio ambiente, a despeito do tratamento do resíduo gerado. Além destes aspectos, deve ser levado em conta o fato da calcinação dos direcionadores orgânicos produzir desconhecidos compostos químicos (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

3.8 Alterações nas Propriedades Físico-Químicas

Existe o esforço da comunidade científica não somente tendo em vista a síntese de zeólitas com novas estruturas cristalinas (SHANTZ et al., 1999), mas visando, também, desenvolver ou aperfeiçoar técnicas de sínteses com o intuito de aprimorar as propriedades catalíticas e de adsorção dos materiais existentes (SMIRNIOTIS; ZHANG, 1996), permitindo, assim, a ampliação de suas aplicações. De acordo com Araujo et al. (2005), as propriedades físico-químicas das zeólitas podem ser modificadas, basicamente, por duas formas:

- Pós-síntese, por processos tais como: tratamento com soluções diluídas de ácidos inorgânicos, troca iônica ou calcinação na presença de um fluxo gasoso (métodos de desaluminação), além da adição de outros elementos, por meio da deposição de fase gasosa, impregnação de soluções e impregnação no estado sólido (mistura mecânica), acompanhados de calcinação para a decomposição térmica do precursor do elemento. Estas técnicas mudam propriedades como adsorção seletiva e acidez, podendo, ainda, trazer bifuncionalidades ao catalisador zeolítico;
- Durante a síntese, onde ocorrem mudanças nas variáveis-chaves, como por exemplo: materiais precursores; o tipo de direcionador orgânico; a composição da mistura reacional; tempo de cristalização; temperatura de cristalização e adição de outros elementos químicos além de Na, Si e Al.

Para este último caso, a composição da mistura reacional exerce papel importante em relação às propriedades físico-químicas das zeólitas, uma vez que, este parâmetro controla a razão Si/Al do material final e, portanto, as suas propriedades catalíticas, já que, aos átomos de alumínio são atribuídas as propriedades de acidez e troca iônica (JACOBS; VON BALLMOOS, 1982).

O teor de Al no interior da estrutura zeolítica pode variar em um extenso intervalo, com a razão Si/Al assumindo valores desde 1 até ∞ . Quando ela tende ao infinito, tem-se uma configuração somente com átomos de silício, que corresponde a polimorfos de SiO_2 . *Lowenstein* sugeriu o limite inferior igual a unidade tendo em vista que, a colocação de tetraedros adjacentes de AlO_4^- não confere estabilidade a rede, em virtude da repulsão eletrostática das cargas de mesmo sinal. Vale ressaltar que, a composição da estrutura zeolítica depende das condições de sínteses. Conforme cresce a razão Si/Al no material final, aumenta-se o caráter hidrofóbico e a estabilidade hidrotérmica da zeólita (PAYRA; DUTTA, 2003).

3.9 Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pela primeira vez por Rosinsk e Rubin, em 1974, nos laboratórios da *Mobil Oil Corporation*. Sua estrutura apresenta um sistema unidimensional de poros que consiste em canais lineares, não interpenetrantes. Os poros da zeólita ZSM-12 têm abertura elíptica, com diâmetro de $5,7 \times 6,1 \text{ \AA}$, sendo formados por 12 tetraedros TO_4 ($T = \text{Al}$ ou Si) (LaPIERRE et al., 1985).

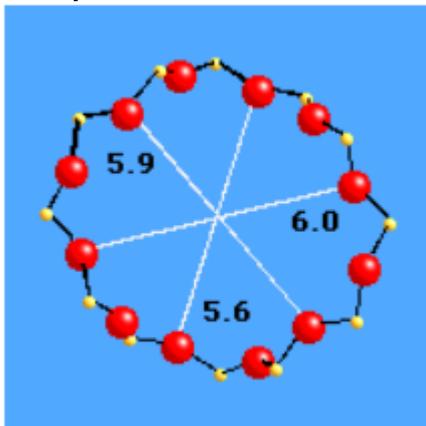
Nas Figuras 3.5 e 3.6 têm-se, respectivamente, para a zeólita ZSM-12, a representação esquemática da sua estrutura tridimensional e dos anéis de 12 membros.

Além da ZSM-12, relatos da literatura mostraram que outras zeólitas apresentam a estrutura MTW. Como exemplos, têm-se: CZH-5 (HICKSON, 1982); NU-13 (WHITTAM, 1984); VS-12 (REDDY; MOUDRAKOVSKI; SAYARI, 1994); TPZ-12 (SUMITANI et al., 1985) e Theta-3 (BARLOW, 1985), onde as principais diferenças entre elas decorre do tipo de direcionador orgânico usados na síntese e/ou a composição química da mistura reacional (a exemplo da incorporação de diferentes heteroátomos, tais como: Ti, V, Fe, etc).

Entretanto, a forma mais importante da estrutura MTW é como aluminossilicato (MTW rica em Al), visto que, a introdução de átomos de alumínio na

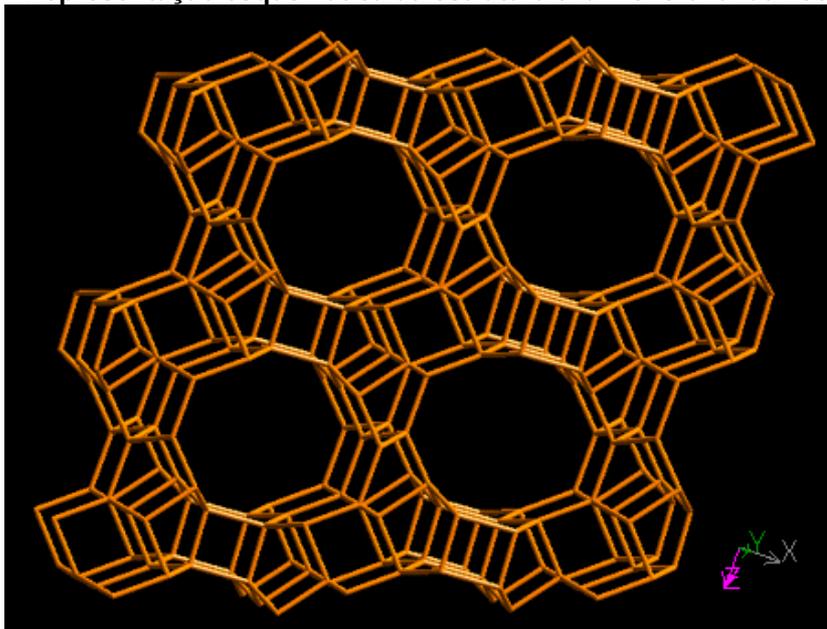
estrutura MTW cria fortes sítios ácidos de Brønsted-Lowry, permitindo utilizá-la como catalisador em uma variedade de processos químicos (PARIS et al., 2016), como por exemplo: alquilação e desprotonação de hidrocarbonetos aromáticos (PEREGO et al., 1996), craqueamento de hidrocarbonetos (SMIRNIOTIS; ZHANG; 1999) ou isomerização (NEMETH; MAHER, 2005).

Figura 3.5 – Representação esquemática dos anéis de 12 membros da zeólita ZSM-12



Fonte: <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: ago. 2019.

Figura 3.6 – Representação esquemática da estrutura tridimensional da zeólita ZSM-12



Fonte: Adaptado de <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: ago. 2019.

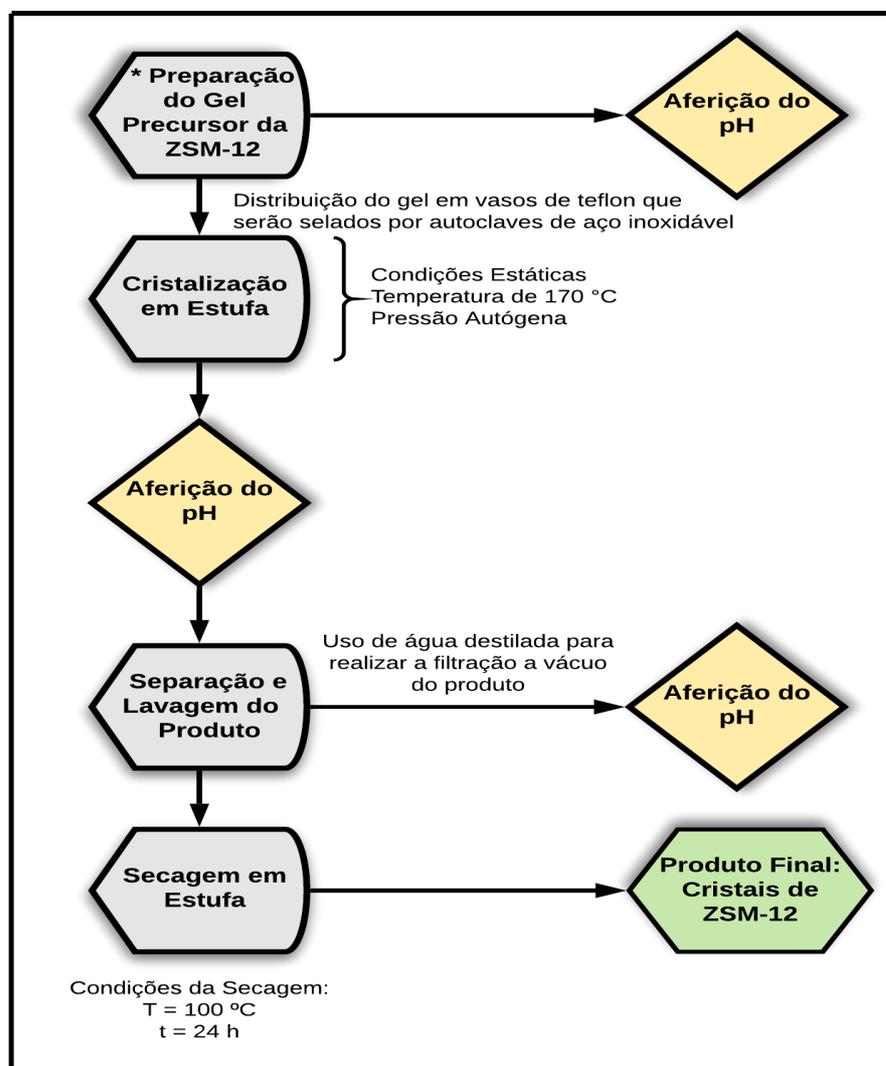
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo está descrito a metodologia aplicada nas várias etapas do desenvolvimento do estudo proposto.

4.1 Síntese da Zeólita ZSM-12

As sínteses da zeólita ZSM-12 serão realizadas pelo método hidrotérmico. Esse método consiste em três etapas, que são, respectivamente: (1ª) preparação do gel precursor, (2ª) cristalização e (3ª) separação, lavagem e secagem do produto obtido. Na Figura 4.1 está ilustrado o fluxograma do processo.

Figura 4.1 – Fluxograma do método hidrotérmico para sintetizar a zeólita ZSM-12



Fonte: Adaptado de ALENCAR, 2017. * Processo descrito esquematicamente na Figura 4.2.

4.1.1 Reagentes

Na Tabela 4.1 encontram-se os reagentes utilizados para sintetizar a zeólita ZSM-12.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese da zeólita ZSM-12

Reagentes	Características
Fonte de Silício: Sílica Gel 60	95% de teor de pureza, Fluka
Fonte de Alumínio: Aluminato de Sódio	53% de teor de pureza, Merck
Fonte de Sódio: Hidróxido de Sódio	75,90% de teor de pureza, Merck
Agente Orgânico Direcionador de Estrutura: Cloreto de Metiltrietilamônio - MTEACl	97% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Agente Orgânico Direcionador de Estrutura: Brometo de Tetraetilamônio - TEABr	98% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Amina: n-Butilamina	99,5% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Solvente	Água

Fonte: Autor, 2019.

A estequiometria genérica utilizada para as sínteses está mostrada na Equação 4.1, onde Direcionador = MTEA⁺ ou TEA⁺.



As razões molares para os componentes da reação, são:

Direcionador/SiO₂ = X/100; n-But/SiO₂ = Y/100; SiO₂/Al₂O₃ = 100; Na₂O/SiO₂ = 0,125; H₂O/SiO₂ = 25; OH⁻/SiO₂ = 0,25.

As incógnitas utilizadas assumem os seguintes valores:

X = 15 e 20;

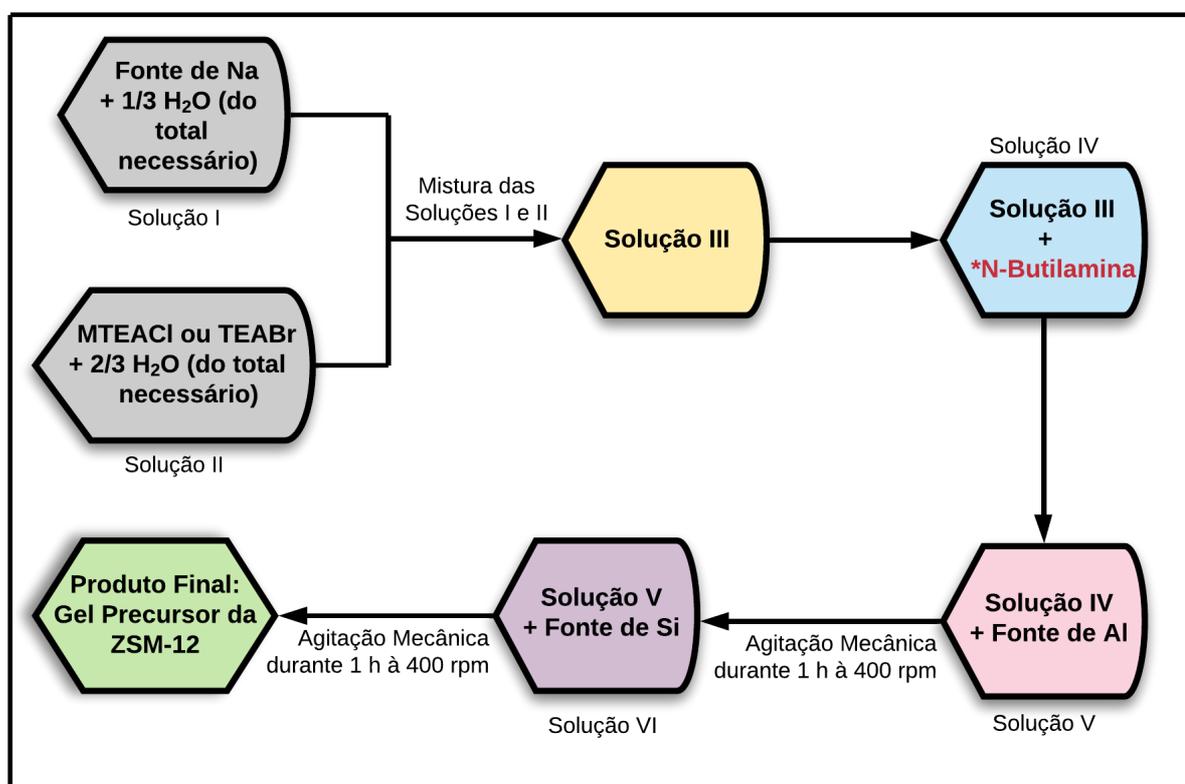
Y = 20 e 30.

A razão molar dos óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR, do inglês *Silica Alumina Ratio*) ou a razão molar em base atômica (i.e. Si/Al) são as utilizadas para descrever a composição das zeólitas com base nestas espécies (óxidos ou átomos).

4.1.2 Preparo do Gel Precursor da Zeólita ZSM-12

Na Figura 4.2, encontra-se o fluxograma das etapas de preparação do gel precursor da zeólita ZSM-12.

Figura 4.2 – Fluxograma para o preparo do gel precursor da zeólita ZSM-12



Fonte: Adaptado de ALENCAR, 2017. * O procedimento para a adição da n-butilamina deve ser realizado em capela.

Abaixo, encontra-se a sequência para a preparação do gel precursor da zeólita ZSM-12:

1. Solubilização total da fonte de sódio em 1/3 do total de água destilada necessária para a síntese (Solução I);

2. Solubilização total do direcionador de estrutura utilizado (MTEACl ou TEABr) em 2/3 do total de água destilada necessária para a síntese (Solução II);
3. Mistura das soluções I e II, obtendo a solução III;
4. Adição de n-butilamina à solução III, obtendo a solução IV;
5. Adição da fonte de alumínio à solução IV, obtendo a solução V. Em seguida, deve-se proceder com a agitação mecânica, sob a rotação de 400rpm, durante 1h, à temperatura ambiente;
6. Adição da fonte de silício à solução V, obtendo a solução VI. Em seguida, deve-se proceder com a agitação mecânica, sob a rotação de 400rpm, durante 1h, à temperatura ambiente;
7. Obtenção do gel precursor da zeólita ZSM-12 e aferição do pH.

4.1.3 Cristalização

No processo de cristalização do gel precursor da zeólita ZSM-12, a mistura reacional obtida na etapa de preparação foi disposta quantitativamente em vasos de teflon de 70mL, revestidos por autoclaves de aço inoxidável. Em seguida, o par vaso-autoclave foi colocado dentro de uma estufa. Após tempos previamente fixados (12, 24, 48, 72, 96, 120 e 144h), cada autoclave foi retirada, sendo resfriada a temperatura ambiente e, logo após, aferido o pH do produto final.

A cristalização foi conduzida em sistema estático, na temperatura fixa de 170°C e sob pressão autógena.

4.1.4 Separação, Lavagem e Secagem

A fase sólida do produto resultante do processo de cristalização foi separada do licor-mãe por filtração a vácuo, lavando-o com água destilada até a neutralização do meio (pH próximo de 7) e, em seguida, o sólido retido no papel de filtro foi vertido para uma placa de Petri, sendo, por fim, submetido a secagem, durante 24h, em uma estufa, na temperatura de 100°C.

Na Figura 4.3 está, de forma esquemática, resumido todo o processo de síntese da zeólita ZSM-12, obtida pelo método hidrotérmico.

Figura 4.3 – Esquemática do método de síntese hidrotérmico da zeólita ZSM-12



Neste estudo, utilizou-se Z12-X-Y como código para a identificação das amostras, cujo significado é:

Z12 = tipo de estrutura da zeólita a ser sintetizada;

X = numeração da síntese (01, 02, 03, 04, 05, 06, 07 e 08). Nas sínteses de 01 a 04, utilizou-se como direcionador estrutural orgânico, o MTEACl, enquanto que, nas de 05 a 08, foi usado o TEABr;

Y = tempo de cristalização (12, 24, 48, 72, 96, 120 e 144h).

4.2 Avaliação dos Parâmetros de Sínteses

Na busca por alternativas mais eficientes e econômicas para a síntese da zeólita ZSM-12, foram estudadas novas rotas, através da modificação dos parâmetros de sínteses.

Na Tabela 4.2 encontra-se a composição dos géis em cada síntese. Todas as sínteses foram realizadas de acordo com os procedimentos mencionados nos tópicos 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4.

Tabela 4.2 – Composição dos géis precursores da zeólita ZSM-12
Componentes da Reação

Direcionadores							
Código	MTEA⁺	TEA⁺	n-But	Al₂O₃	Na₂O	SiO₂	H₂O
Z-12-01	15	0	20	1	12,5	100	2500
Z-12-02	15	0	30	1	12,5	100	2500
Z-12-03	20	0	20	1	12,5	100	2500
Z-12-04	20	0	30	1	12,5	100	2500
Z-12-05	0	15	20	1	12,5	100	2500
Z-12-06	0	15	30	1	12,5	100	2500
Z-12-07	0	20	20	1	12,5	100	2500
Z-12-08	0	20	30	1	12,5	100	2500

Fonte: Autor, 2019.

4.3 Caracterizações Físico-Químicas

Todas as amostras serão caracterizadas, inicialmente, pela técnica de difratometria de raios-X (DRX), com o objetivo de conhecer a estrutura formada, o grau de cristalinidade do material e a presença de fases concorrentes. O percentual de cristalinidade será o parâmetro qualitativo utilizado para definir qual amostra será submetida às caracterizações complementares, que serão: adsorção de nitrogênio a 77K (pelo método BET), visando determinar as propriedades texturais e análises termogravimétricas (TG/DTG), para verificar a estabilidade térmica.

4.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (DRX), por meio do método do pó, foi a principal técnica de caracterização utilizada no desenvolvimento do estudo proposto. Através da análise dos difratogramas de raios-X gerados, foi possível comparar os picos característicos dos materiais sintetizados, com o padrão da zeólita ZSM-12 disponível no banco de dados da IZA-SC, avaliando a pureza das amostras e, caso necessário, buscando na literatura registros da presença de fases concorrentes.

Esta caracterização foi realizada em um difratômetro da fabricante *Shimadzu*, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação de CuK-alfa; intensidade de corrente elétrica de 30mA; diferença de potencial (ddp) de 30kV e com filtro de níquel. Os dados foram obtidos no intervalo de 2θ de 3–40°, com velocidade do goniômetro de 2°/min e incremento de 0,02°.

O grau de cristalinidade foi o parâmetro utilizado como critério para a escolha da melhor amostra. A Equação 4.2 define o grau de cristalinidade como sendo a razão do somatório dos picos característicos de difração de raios-X de uma determinada amostra, pelo somatório dos picos característicos da amostra de referência. A amostra tomada como referência foi a que apresentou a maior área sob os picos selecionados.

Para o desenvolvimento deste cálculo foram escolhidos dois picos característicos, os quais estão localizados no intervalo entre $2\theta = 20,4\text{--}21,5^\circ$ e $22,62\text{--}23,5^\circ$.

4.3.2 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As análises por termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) foram utilizadas para avaliar a estabilidade térmica do produto final. Com essa técnica de caracterização pôde-se verificar o intervalo de temperatura onde se observa a remoção de água e/ou direcionador orgânico da estrutura cristalina.

Para a realização das análises térmicas, utilizou-se uma termobalança da fabricante *Shimadzu*, modelo DTG 60H. As condições usadas nesta caracterização foram: taxa de aquecimento de 10°C/min, intervalo de temperatura desde a

temperatura ambiente até 800°C e atmosfera dinâmica de N₂, sob vazão volumétrica de 50mL/min.

A amostra a ser caracterizada foi adicionada a um cadinho de alumina de 70µL.

4.3.3 Adsorção de Nitrogênio (pelo Método BET)

As propriedades texturais das amostras, tais como: extensão da área superficial específica; volume; tamanho; geometria e distribuição dos poros, são obtidas através da adsorção do gás nitrogênio a 77K, pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), sendo o mais utilizado para avaliar as propriedades quantitativas dos sólidos porosos. O equipamento utilizado foi da fabricante *Micromeritics*, modelo ASAP 2020.

Entretanto, antes de ser caracterizada por esta técnica, a amostra precisa ser calcinada para a retirada de umidade e decomposição do agente orgânico direcionador de estrutura.

Para realizar a calcinação, adicionou a amostra a uma navícula de porcelana, e, logo após, colocou-a em uma mufla, submetendo o material a um aquecimento crescente, desde a temperatura ambiente até 550°C, com taxa de aquecimento 2°C/min e vazão volumétrica de ar sintético de 400mL/min. Uma vez alcançada a temperatura final, a amostra permaneceu nesta condição durante 6h.

A isoterma de adsorção de nitrogênio foi obtida no intervalo de pressão relativa de 0,01 a 1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, encontram-se os mais representativos resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo proposto. A metodologia aplicada para a interpretação dos resultados consistiu na comparação dos parâmetros de sínteses.

5.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas foram comparados, inicialmente, com o padrão da zeólita ZSM-12 disponível no banco de dados da IZA-SC. Posteriormente, sendo encontrados picos de fases concorrentes, buscou-se identificá-las.

5.1.1 Sínteses com o Direcionador Orgânico MTEACl

Neste item, estão descritos os resultados experimentais comparativos das amostras das sínteses 01 a 04, as quais foram obtidas utilizando o MTEACl como agente orgânico direcionador de estrutura. Fases concorrentes foram encontradas, como será mostrado a seguir.

5.1.1.1 Influência da Razão Molar de n-Butilamina

Primeiramente, a análise dos resultados foi realizada para razões molares fixas de $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2$, alterando-se a concentração de n-butilamina e mantendo os demais parâmetros de sínteses constantes.

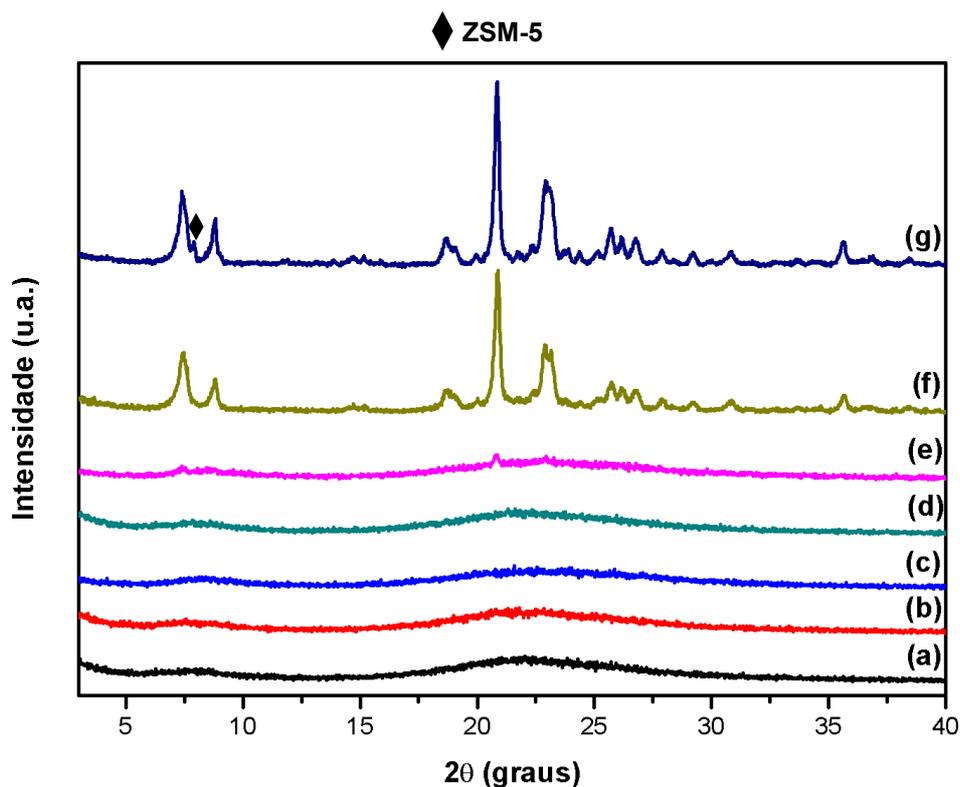
5.1.1.1.1 Sínteses 01 e 02

Inicialmente, analisou-se as amostras das sínteses 01 e 02, que foram produzidas com a razão molar $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,15$, e cujo parâmetro modificado foi a concentração de n-butilamina (razão molar n-butilamina/ $\text{SiO}_2 = 0,20$ e $0,30$, respectivamente).

Para as amostras da síntese 01, tem-se que o produto final se apresenta amorfo até 96h, conforme os difratogramas de raios-X da Figura 5.1. Em 120h,

ocorre a formação da zeólita ZSM-12 pura, com média cristalinidade. Já em 144h, observa-se um pico da zeólita ZSM-5.

Figura 5.1 – Difratogramas de raios-X das amostras Z12-01: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g) 144h

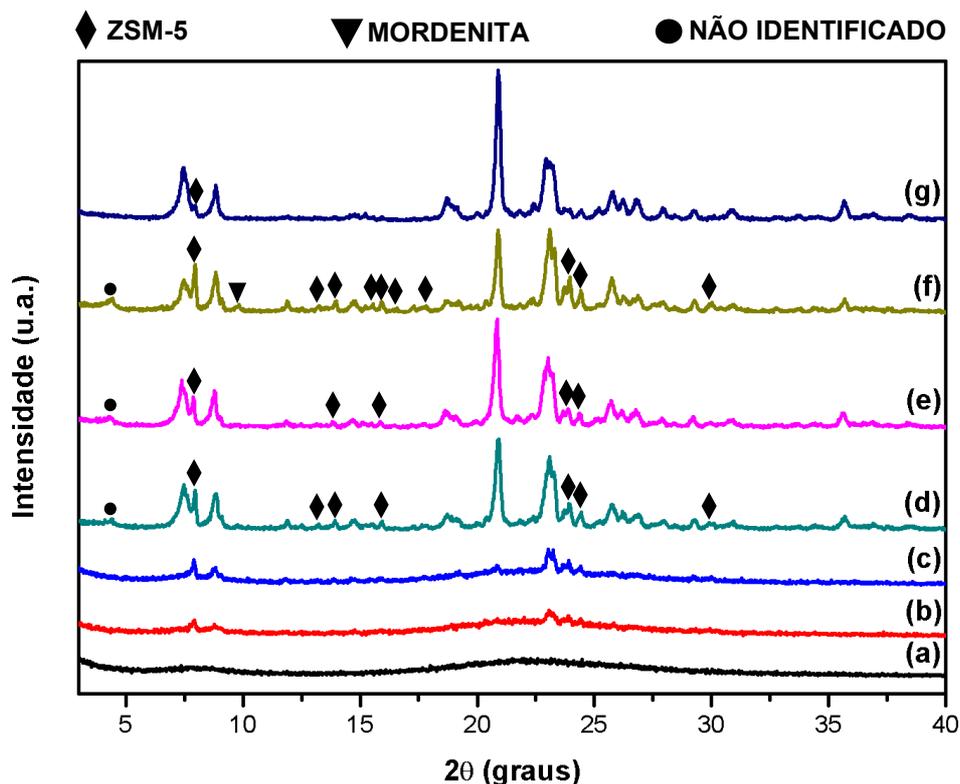


Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 5.2, estão os difratogramas de raios-X das amostras da síntese 02. Observando-os, pode-se constatar que, até o tempo de cristalização de 12h, o produto final apresenta-se amorfo, com os primeiros picos começando a se formar em 24 e 48h.

Para os tempos de cristalização de 72, 96 e 120h, foram obtidas as fases das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5, além de um pico lamelar de uma fase não identificada. Em 120h, ainda houve um pico de mordenita (MOR). Já em 144h, a fase principal foi a da ZSM-12, sendo identificado um pico da ZSM-5.

Figura 5.2 – Difratomogramas de raios-X das amostras Z12-02: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g) 144h



Fonte: Autor, 2019.

Portanto, a composição inicial do gel da síntese 02 não favoreceu a obtenção da zeólita ZSM-12 pura.

Sanhoob et al. (2014) sintetizaram a zeólita ZSM-12 na presença de fases concorrentes. Utilizando TEABr como direcionador orgânico; 145°C como temperatura de cristalização, SAR = 320 e a razão molar $TEA^+/SiO_2 = 0,124$, os autores constataram que, enquanto em 90h de cristalização, a fase da zeólita ZSM-5 concorria com a da ZSM-12, em 120h, todos os picos da ZSM-5 encontrados haviam se degradado, similarmente ao que aconteceu na síntese 02, de 120 para 144h.

Alencar (2017), sintetizando pelo método hidrotérmico a zeólita ZSM-12, constatou que a fase da mordenita concorreu com a da ZSM-12 nas temperaturas de 160 e 170°C. A autora utilizou MTEACl como direcionador orgânico, SAR = 80 e a razão molar $MTEA^+/SiO_2 = 0,25$.

5.1.1.1.2 Sínteses 03 e 04

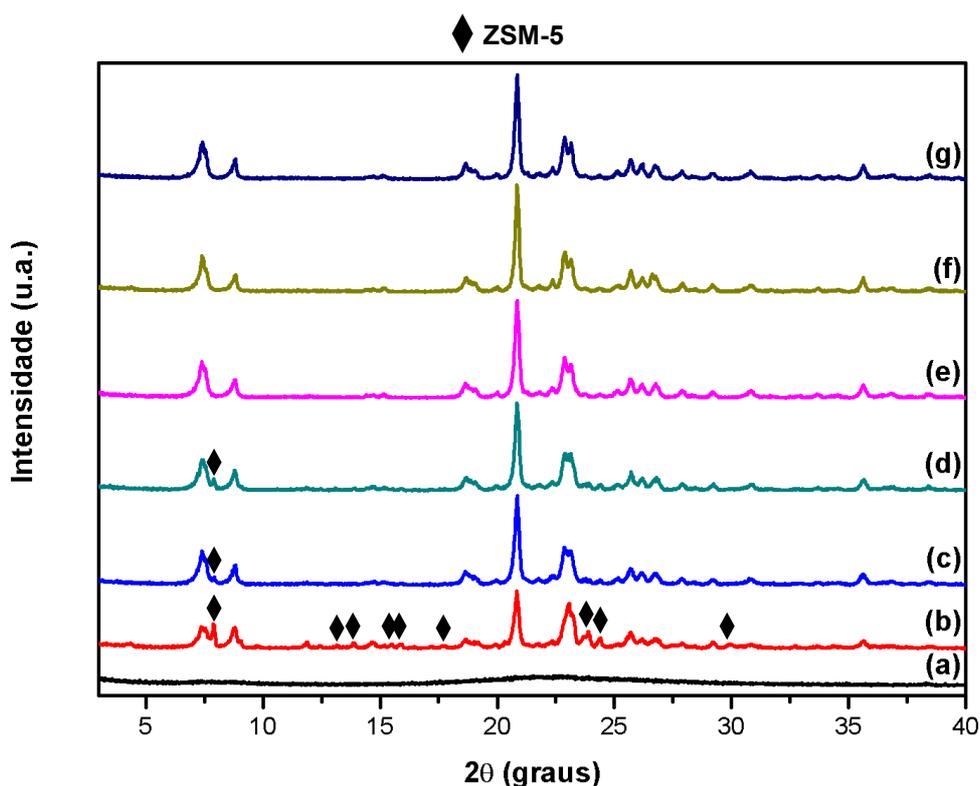
Continuando com as análises comparativas, buscou-se interpretar os resultados das amostras das sínteses 03 e 04, que foram produzidas com a razão molar $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,20$, e cujo parâmetro modificado foi a concentração de n-butilamina (razão molar n-butilamina/ $\text{SiO}_2 = 0,20$ e $0,30$, respectivamente).

Na Figura 5.3, são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras da síntese 03. Observando-os, pode-se verificar que, até o tempo de cristalização de 12h, o produto sintetizado apresenta-se amorfo.

Em 24h de cristalização, obtêm-se as fases das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5. Já em 48 e 72h, observa-se que a fase principal consiste na da ZSM-12, sendo obtido somente um pico da ZSM-5.

A zeólita ZSM-12 pura foi obtida a partir de 96h de cristalização. O percentual de cristalinidade das amostras foi de 94, 96 e 98%, em 96, 120 e 144h, respectivamente.

Figura 5.3 – Difratogramas de raios-X das amostras Z12-03: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g) 144h



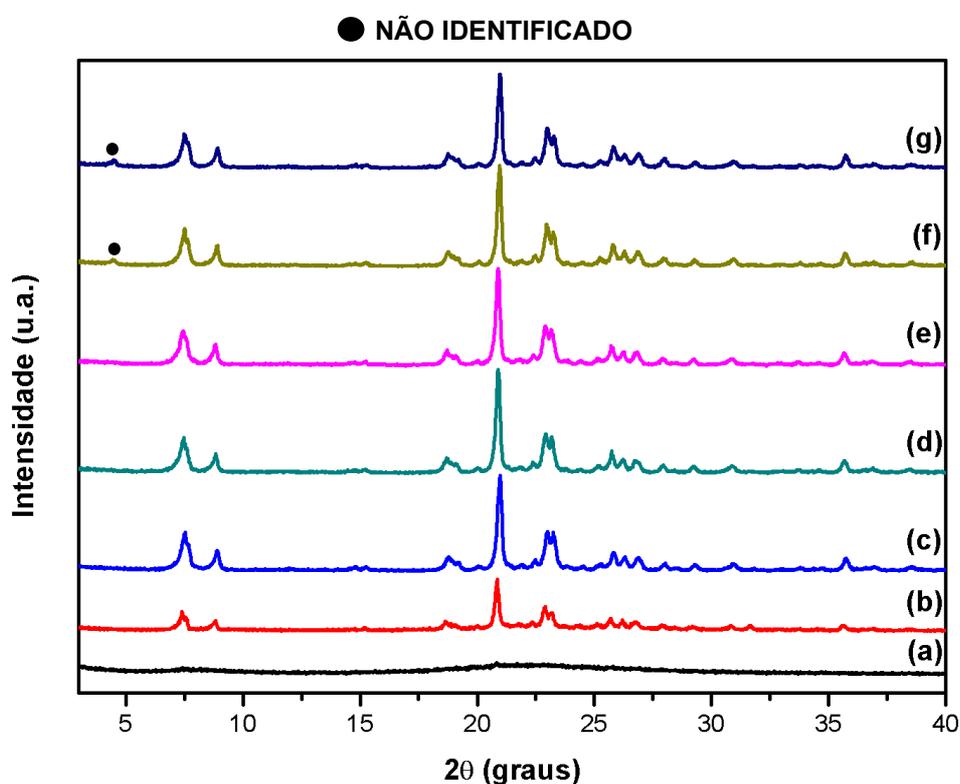
Fonte: Autor, 2019.

O percentual de cristalinidade foi calculado conforme a equação 4.2. A amostra utilizada como referência foi a Z12-04-72h, atribuindo a ela 100% de cristalinidade.

Na Figura 5.4, estão os difratogramas de raios-X das amostras da síntese 04. Examinando-os, percebe-se que, até 12h de cristalização, o sólido resultante apresenta-se amorfo.

Em 24h, a zeólita ZSM-12 com média cristalinidade é formada. Já nos instantes de tempo de 48, 72 e 96h, obtêm-se a fase altamente cristalina da ZSM-12, com percentual de cristalinidade de 94, 100 e 96%, respectivamente. A partir de 120h, é formado um pico lamelar de uma fase não identificada.

Figura 5.4 – Difratogramas de raios-X das amostras Z12-04: (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h; (e) 96h; (f) 120h e (g)144 h



Fonte: Autor, 2019.

Portanto, faz-se necessário otimizar o tempo de cristalização para que a zeólita ZSM-12 seja obtida na ausência de fases concorrentes.

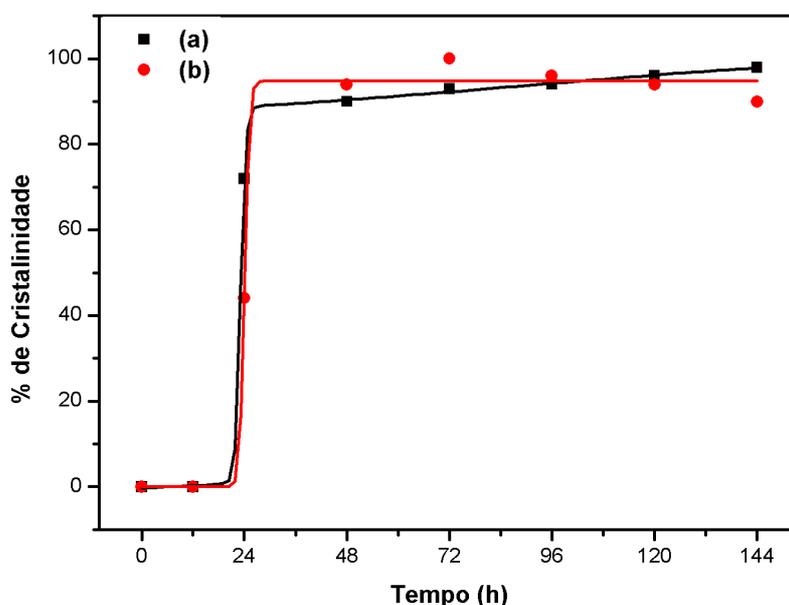
Descrevendo, agora, as amostras das sínteses 03 e 04 quanto ao percentual de cristalinidade, conforme a Figura 5.5, pode-se afirmar que não se dá para prever a influência da composição inicial do gel no tempo de cristalização, uma vez que, as

curvas apresentam comportamentos bem análogos. Essas curvas sigmóides são características do processo de síntese de estruturas zeolíticas.

Após 72h, as amostras da síntese 04 (em vermelho) começaram a apresentar uma leve queda de cristalinidade, diferentemente das amostras da síntese 03 (em preto), que apresentaram percentuais de cristalinidade crescentes em toda a faixa, estando, assim, consistente com a afirmação de Barrer (1982), que, segundo ele, com a formação dos núcleos, os mesmos aumentam em tamanho para superar o período de indução, formando, assim, os cristais de maior dimensão e, dessa forma, o grau de cristalinidade das amostras deve aumentar com o tempo.

O aumento da razão molar n-butilamina/SiO₂, de 0,20 para 0,30, basicamente não influencia na rapidez de formação dos cristais quando a razão molar MTEA⁺/SiO₂ é aumentada de 0,15 para 0,20.

Figura 5.5 – Perfis de cristalização das amostras: (a) Z12-03-(12 a 144h) e (b) Z12-04-(12 a 144h)



Fonte: Autor, 2019.

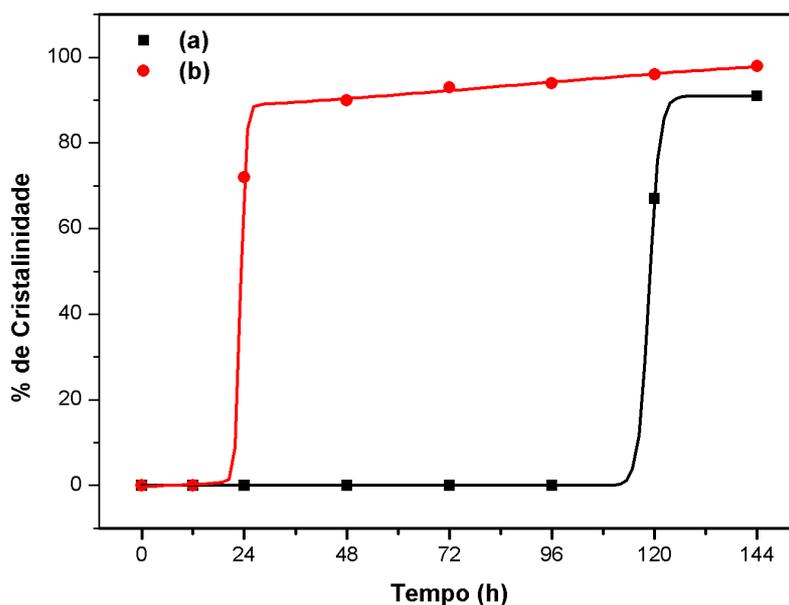
5.1.1.2 Influência da Razão Molar de Direcionador Orgânico

5.1.1.2.1 Sínteses 01 e 03

Na Figura 5.6 estão as curvas de cristalinidade das amostras destas sínteses. A curva referente às amostras da síntese 03 (vermelho) é a que primeiro apresenta

o aumento mais acentuado na taxa de cristalização. Por conta disso, pode-se afirmar que a razão molar $MTEA^+/SiO_2$ é diretamente proporcional à rapidez de formação dos cristais.

Figura 5.6 – Perfis de cristalização das amostras: (a) Z12-01-(12 a 144h) e (b) Z12-03-(12 a 144h)



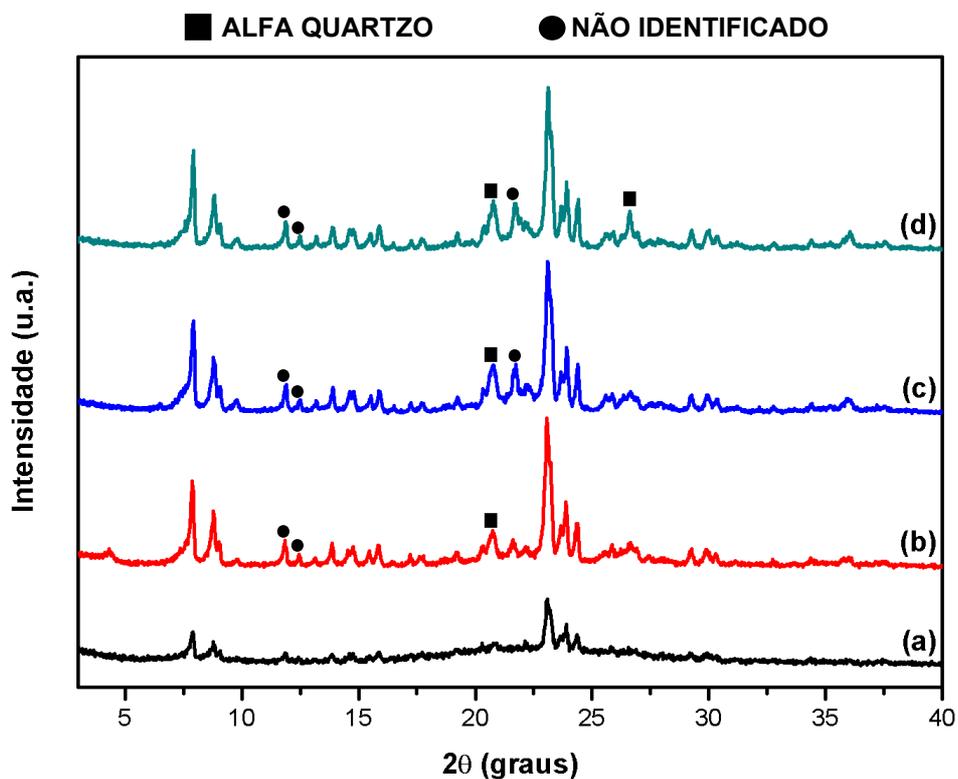
Fonte: Autor, 2019.

5.1.2 Sínteses com o Direcionador Orgânico TEABr

Para as sínteses realizadas utilizando-se TEABr como direcionador orgânico, adotaram-se as composições iniciais dos géis idênticas às com MTEACl. A única diferença – além da mudança do direcionador orgânico, foi quanto à condição de síntese relativa aos tempos de cristalização. Diferentemente do caso anterior, onde as autoclaves foram retiradas nos instantes de tempo de 12, 24, 48, 72, 96, 120 e 144h, neste caso, o intervalo foi reduzido, com pontos em 24, 48, 72 e 96h, uma vez que, o produto final não foi a zeólita ZSM-12, sendo formada a zeólita ZSM-5 na presença de fases concorrentes.

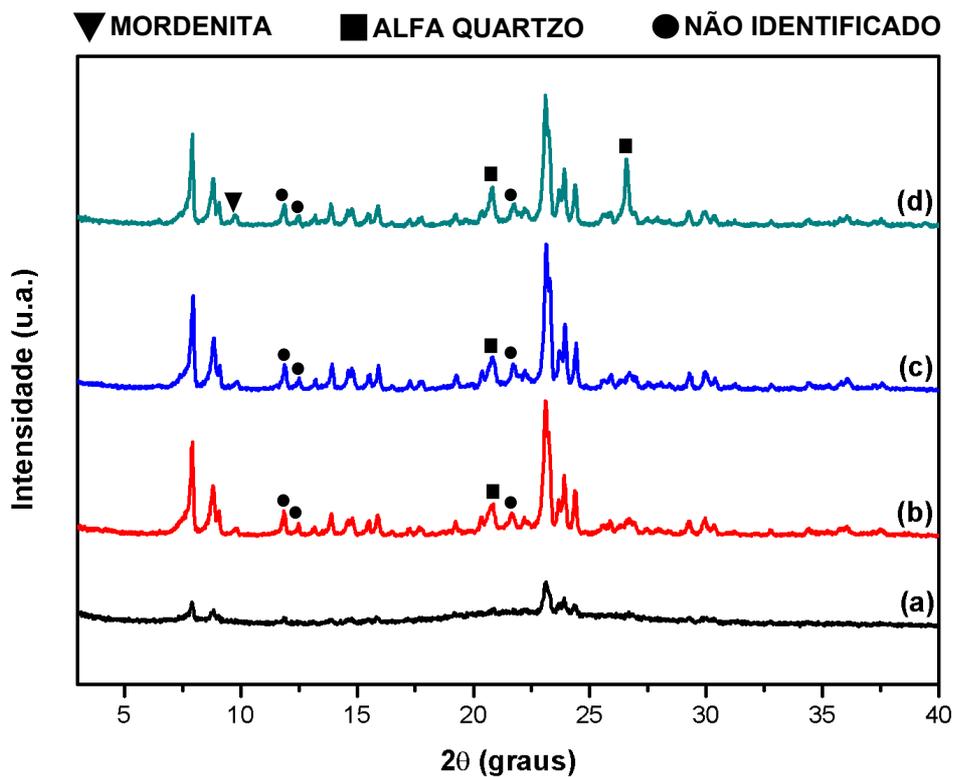
As sínteses de 05 a 08 foram realizadas utilizando o TEABr como agente orgânico direcionador de estrutura. Nos difratogramas de raios-X das Figuras 5.7 a 5.10, estão ilustrados os resultados obtidos. Analisando-os, verifica-se a presença das seguintes fases concorrentes: alfa quartzo e mordenita (MOR), além de três picos de fases não identificadas.

Figura 5.7 – Difratomogramas de raios-X das amostras Z12-05^a: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h



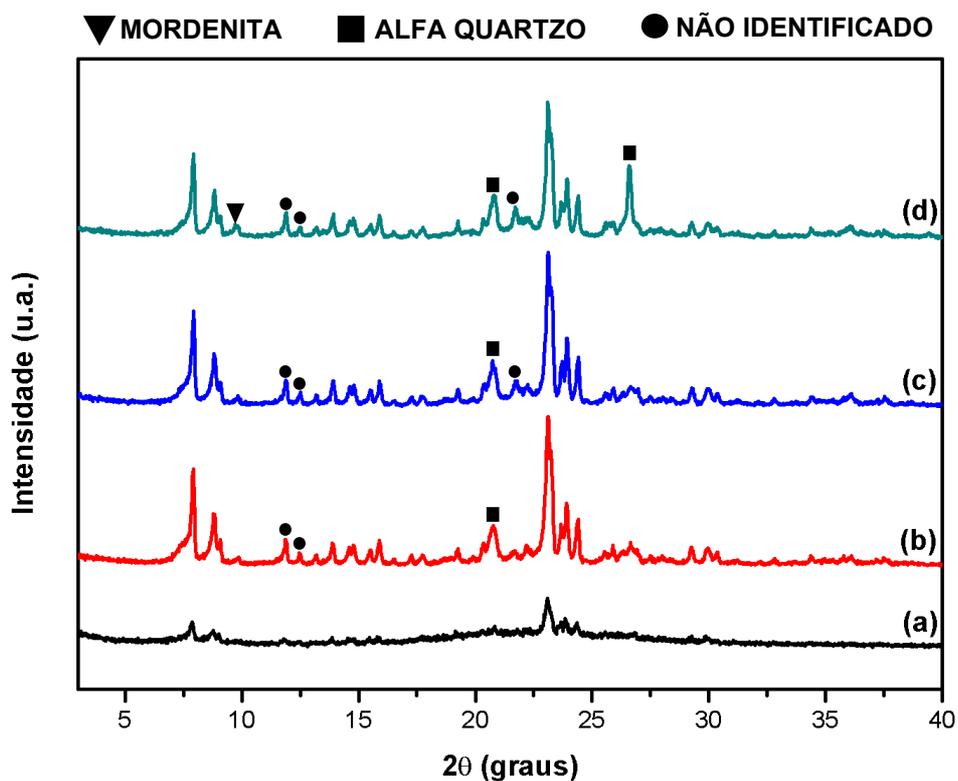
Fonte: Autor, 2019. ^aTEA⁺/SiO₂ = 0,15 e n-But/SiO₂ = 0,20.

Figura 5.8 – Difratomogramas de raios-X das amostras Z12-06^b: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h



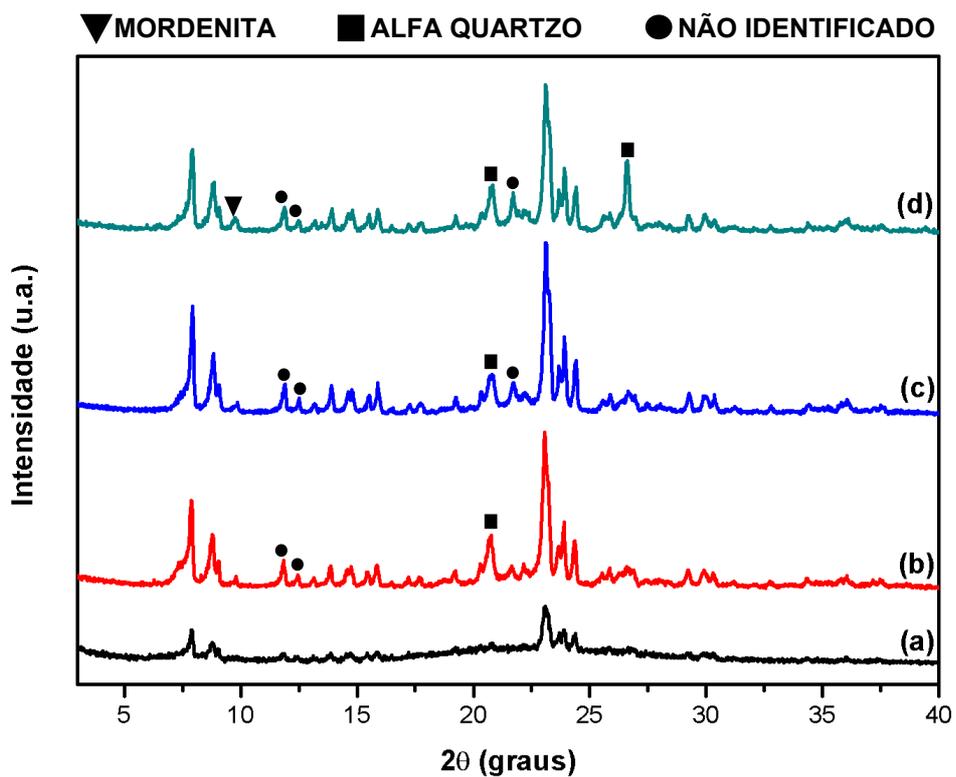
Fonte: Autor, 2019. ^bTEA⁺/SiO₂ = 0,15 e n-But/SiO₂ = 0,30.

Figura 5.9 – Difratogramas de raios-X das amostras Z12-07^c: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h



Fonte: Autor, 2019. ^oTEA⁺/SiO₂ = 0,20 e n-But/SiO₂ = 0,20.

Figura 5.10 – Difratogramas de raios-X das amostras Z12-08^d: (a) 24h; (b) 48h; (c) 72h e (d) 96h



Fonte: Autor, 2019. ^oTEA⁺/SiO₂ = 0,20 e n-But/SiO₂ = 0,30.

Feng et al. (2008), usando o método hidrotérmico, sintetizaram, na superfície de microesferas de sílica gel, a camada da zeólita ZSM-5. Os autores utilizaram n-butilamina como direcionador orgânico, SAR = 280 e a razão molar n-But/SiO₂ = 0,1, sendo investigada a influência da temperatura de cristalização na cristalinidade do material formado. O estudo mostrou que o aumento de temperatura de 160 para 180°C favorecia a formação de alfa quartzo.

Shiralkar e Clearfield (1989) estudaram a estrutura dos produtos em função do teor de Na₂O e de SiO₂. Os autores utilizaram o método de síntese hidrotérmica na ausência de direcionador orgânico. A temperatura e o tempo de cristalização foi de 190°C e 40h, enquanto que o SAR variou na faixa de 20 a ∞. De acordo o teor de Na₂O e de SiO₂, as fases dos materiais formados consistiam na da zeólita ZSM-5, mordenita e alfa quartzo, combinadas ou não. Vale ressaltar que traços de uma fase não identificada, semelhante ao óxido de silício hidratado (IV), também foi encontrada.

5.2 Análises Termogravimétricas

As técnicas complementares de análises termogravimétricas e adsorção de nitrogênio (pelo método BET) foram utilizadas para caracterizar a amostra Z12-04-72h, uma vez que, a mesma foi a que apresentou o maior valor para o somatório das áreas dos dois picos característicos selecionados (amostra de referência).

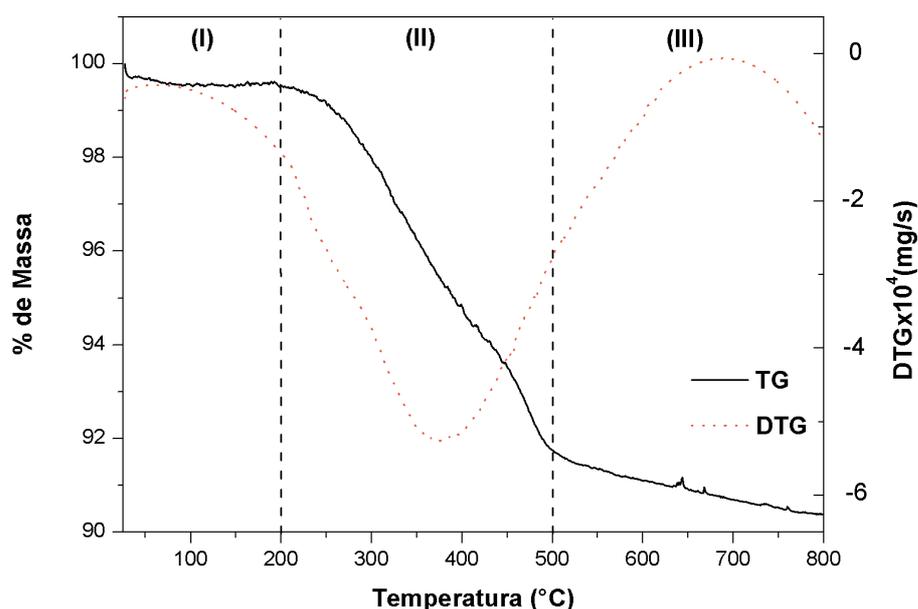
Sem calcinar tal amostra, realizaram-se, em atmosfera de nitrogênio, as análises termogravimétricas da mesma. Na Figura 5.11, estão às curvas de TG e DTG obtidas.

A análise da curva TG indica o acontecimento de três eventos térmicos principais de perda de massa. De acordo com os trabalhos relatados na literatura para a retirada do direcionador orgânico TEA de zeólitas beta (PEREZ-PARIENTE; MARTENS; JACOBS, 1987; VAUDRY et al., 1997) e ZSM-12 (GOPAL et al., 2001), foram associados os seguintes fenômenos às etapas de perda de massa:

- (I) Dessorção da água intracristalina;
- (II) Decomposição térmica do direcionador orgânico MTEACl retido nos poros da zeólita ZSM-12;

- (III) Combustão de resíduos amínicos e do coque formados a partir dos produtos resultantes da pirólise do direcionador orgânico.

Figura 5.11 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ZSM-12 na forma não calcinada, mostrando a decomposição térmica do direcionador orgânico MTEA



Fonte: Autor, 2019.

Gopal et al. (2001) observaram que a medida que o teor de alumínio das amostras de ZSM-12 diminuía (aumento da razão Si/Al), as mesmas apresentavam as três etapas principais atribuídas acima. No entanto, para as amostras ricas em alumínio, o evento relacionado com a decomposição térmica dos cátions TEA^+ , compensadores de cargas na estrutura, era observado entre as etapas (II) e (III). Os autores sintetizaram a zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico, utilizando o direcionador orgânico hidróxido de tetraetilamônio e as condições de sínteses de 160°C e 132h de cristalização, variando, além do SAR, as razões molares $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2$ e OH^-/SiO_2 .

De modo análogo, Araujo et al. (2005) observaram que ao variar o SAR das amostras de ZSM-12, o evento atribuído aos cátions MTEA^+ praticamente não ocorria para $\text{SAR} = 200$. Os autores sintetizaram a zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico, utilizando MTEACl como direcionador orgânico e adotando como condições de sínteses 140°C e 144h de cristalização, com a razão molar $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,20$.

Na Tabela 5.1 encontram-se os valores aproximados do intervalo de temperatura e da variação de massa relacionados com as três etapas de decomposição térmica. O teor de direcionador orgânico presente na amostra é equivalente ao somatório das perdas de massa dos eventos II e III, resultando em 9,14%.

Tabela 5.1 – Quantificação dos eventos de perda de massa

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)			Perda Total (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
Z12-04-72h	28–200	200–500	500–801	0,47	7,77	1,37	9,62

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com os dados acima, percebe-se que a maior remoção de direcionador orgânico acontece até a temperatura de 500°C. Em temperaturas maiores que esta, a perda de massa é bem menor. Por conta disso, a calcinação para a retirada das moléculas de MTEA não pode ser realizada somente em atmosfera de nitrogênio.

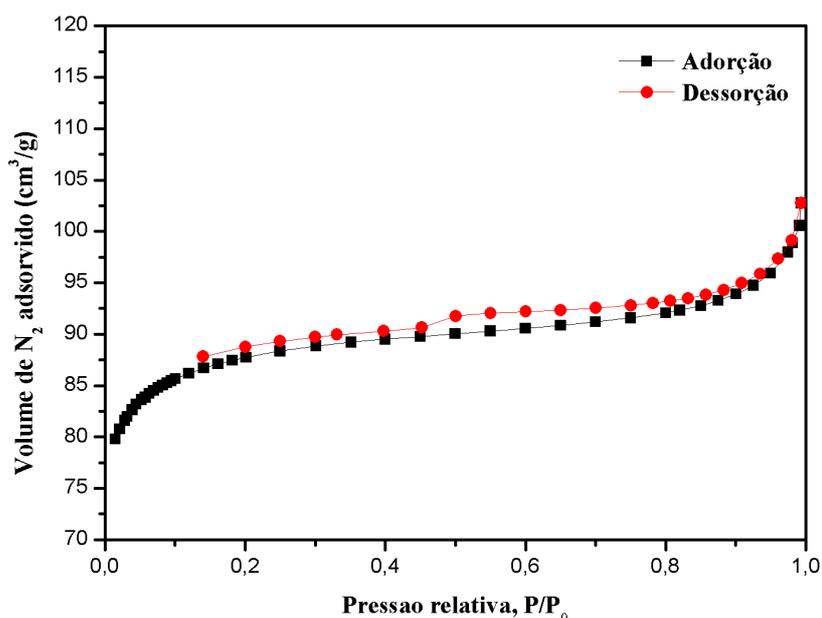
Como é formada uma grande quantidade de fragmentos amínicos e de coque a partir dos produtos da decomposição térmica do direcionador orgânico, os mesmos devem ser removidos em atmosfera oxidante, como por exemplo, ar sintético.

5.3 Análise Textural

A isoterma de adsorção de N₂ a 77K, para a amostra Z12-04-72h, está ilustrada na Figura 5.12. A partir desta análise, e com o uso do método BET, determinaram-se os volumes de poros e as áreas superficiais no intervalo de pressão relativa de 0,01 a 1. Os dados foram dispostos na Tabela 5.2.

Essa amostra apresenta o perfil da isoterma do tipo I, conforme com a classificação da IUPAC. Esta isoterma é característica dos sólidos microporosos.

Figura 5.12 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77K



Fonte: Autor, 2019.

Tabela 5.2 – Propriedades texturais

Amostra	S (m ² /g)			S (cm ³ /g)		
	S _{BET}	S _{EX}	S _{MICRO}	V _{MICRO}	V _{MESO}	V _{TOTAL}
Z12-04-72h	334	42	292	0,1174	0,0341	0,1515

S_{BET} = área pelo método BET; S_{EX} = área externa; S_{MICRO} = área dos microporos; V_{MICRO} = volume de microporos; V_{MESO} = volume de mesoporos; V_{TOTAL} = volume total dos poros.

Fonte: Autor, 2019.

Yoo et al. (2003) sintetizaram, através do método hidrotérmico, a zeólita ZSM-12 de alta cristalinidade, na temperatura de cristalização de 160°C, utilizando TEABr como direcionador orgânico, além dos cátions inorgânicos de sódio e/ou potássio. Variando o tempo de síntese e a composição inicial do gel, os autores obtiveram amostras com área superficial BET na faixa de 290 a 330m²/g.

Bhaumik, Dongare e Kumar (1995), ao relatarem um novo método de síntese de zeólitas do tipo MTW (silicato de alumínio, polimorfo de sílica pura e silicato de vanádio) utilizando pela primeira vez o direcionador orgânico hidróxido de benzildietilamônio, encontraram valores para a área superficial BET no intervalo de 240 a 267m²/g. Os materiais obtidos foram sintetizados pelo método hidrotérmico,

utilizando a temperatura de cristalização de 160°C, sendo modificado o tempo de cristalização e a razão Si/M (M = V ou Al).

6 CONCLUSÃO

Portanto, pode-se afirmar que os melhores resultados foram conseguidos utilizando MTEACl como agente orgânico direcionador de estrutura, sob razão molar $MTEA^+/SiO_2 = 0,20$. Para a razão molar $n\text{-But}/SiO_2 = 0,20$, a zeólita ZSM-12 altamente cristalina foi obtida a partir de 96h. Já com a razão molar $n\text{-But}/SiO_2 = 0,30$, a mesma foi sintetizada entre 48 e 96h. Dentre as amostras obtidas, a que apresentou a maior área sob os picos característicos selecionados foi a Z12-04-72h.

Conforme relatos publicados na literatura, a zeólita ZSM-12 altamente cristalina, obtida por rotas convencionais, é sintetizada entre 72 e 168h, aproximadamente.

O método de síntese proposto permite a redução do tempo de cristalização para a obtenção da ZSM-12, possibilitando a redução do consumo de energia e, conseqüentemente, a melhoria da eficiência de produção.

As análises termogravimétricas dessa amostra mostraram que os resíduos amínicos e o coque formados a partir dos produtos resultantes da decomposição do direcionador orgânico devem ser removidos em atmosfera oxidante. Dessa forma, usando ar sintético, aumentar-se-á a perda de massa do evento térmico III.

Avaliando a propriedade textural relativa à área superficial BET, tem-se que seu valor é igual 334m²/g, sendo superior a muitos relatos disponíveis na literatura.

O estudo desenvolvido indica que este método otimizado de síntese se apresenta como uma rota econômica e ambientalmente viável para a obtenção da zeólita ZSM-12, uma vez que, o mesmo sugere o uso de reduzidas concentrações de direcionador orgânico combinado com n-butilamina, diminuindo, assim, os custos de síntese e os impactos ambientais relacionados com o tratamento do efluente gerado no processo, uma vez que, os direcionadores orgânicos são, geralmente, os reagentes de maior custo utilizados na síntese, sendo frequentemente tóxicos.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, S. L. **Sínteses das zeólitas ZSM-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na cristalização**. 2017. 141 f. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.

ARAÚJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 Zeolite with Different Si/Al Ratio. **Adsorption**, v. 11, n. 2, p. 159-165, mar. 2005. ISSN: 0929-5607.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6 ed. Elsevier Science Publishers B. V., feb. 2007. 404 f. ISBN: 978-0-444-53064-6.

BALKUS, K. J.; KOWALAK, S.; LY, K. T.; HARGIS, D. C. Zeolite Synthesis with Metal Chelate Complexes. In: JACOBS, P. A.; JAEGER, N. I.; KUBELKOVÁ, L.; WICHTERLOVÁ, B. **Zeolite Chemistry and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 17 sept. 1991. v. 69, p. 93. Studies in Surface Science and Catalysis. ISBN: 0-444-88245-6.

BARLOW, M. T. The British Petroleum Company p.l.c, London. **Theta-3, a novel crystalline aluminosilicate and its preparation**. European Patent EP n. 0 162 719 A2. 23 may 1985, 27 nov. 1985.

BARRER, R. M. Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 1091-1100, 1 jan. 1979. ISSN: 0033-4545.

BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. London and New York: Academic Press, 1982. 360 f. ISBN: 0-12-079360-1.

BARRER, R. M. The sorption of polar and non-polar gases by zeolites. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 167, n. 930, p. 392-420, 6 sept. 1938. ISSN: 0080-4630.

BARSI, F. V. **Isomerização de n-hexano sobre Pt-NiHUSY empregando zeólita com alto teor de Al**. 2005. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.

BAYATI, B.; BABALUO, A. A.; KARIMI, R. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and cristallinity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 14, p. 2653-2657, oct. 2008. ISSN: 0955-2219.

BHAUMIK, A.; DONGARE, M. K.; KUMAR, R. Synthesis of MTW-type microporous material and its vanadium-silicate analogue using a new diquaternary ammonium cation as a template. **Microporous Materials**, v. 5, n. 3, p. 173-178, nov. 1995. ISSN: 0927-6513.

BLATOV, V. A. Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets. **Acta Crystallographica Section A**, v. 63, n. 4, p. 329-343, 1 jul. 2007. ISSN: 2053-2733.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, fev. 2007. ISSN: 0100-4042.

CARDOSO, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987.

CATIZZONE, E.; CIRELLI, Z.; ALOISE, A.; LANZAFAME, P.; MIGLIORI, M.; GIORDANO, G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. **Catalysis Today**, v. 304, p. 39-50, 15 apr. 2018. ISSN: 0920-5861.

CHU, P.; KUEHL, G. H. Mobil Oil Corporation, New York, N. Y. **Method of Preparing Crystalline Zeolite**. United States Patent US n. 4 452 769 A. 17 feb. 1981, 5 jun. 1984.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 298-312, may-jun. 2003. ISSN: 0021-9517.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 20 jun. 2002. ISSN: 1476-4687.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1-3, p. 73-80, 20 mar. 2001. ISSN: 1387-1811.

DUGKHUNTOD, P.; IMYEN, T.; WANNAPAKDEE, W.; YUTTHALEKHA, T.; SALAKHUM, S.; WATTANAKIT, C. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate. **RSC Advances**, v. 9, n. 32, p. 18087-18097, 10 jun. 2019. ISSN: 2046-2069.

FENG, H.; CHEN, Y.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis of ZSM-5 on silica gel and studies on its catalytic activity. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36, n. 2, p. 144-150, dec. 2008. ISSN: 1872-5813.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 f.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 26 jun. 2001. v. 137, 2 ed., p. 12-13. Studies in Surface Science and Catalysis. ISBN: 0-444-82491-9.

GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOAH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 49, n. 1-3, p. 149-156, 15 nov. 2001. ISSN: 1387-1811.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 153-161, 27 dec. 2005. ISSN: 1387-1811.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeólitos**: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 f.

HICKSON, D. A. Chevron Research Company, San Francisco, California. **Novel zeolite designated CZH-5**. UK Patent Application GB n. 2 079 735 A. 12 jun. 1981, 27 jan. 1982.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: ago. 2019.

ISHII, R.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Re-crystallization of silicalite-1 crystals from a crystalline layered silicate using nanosized seeds. **Materials Letters**, v. 62, n. 19, p. 3465-3467, 15 jul. 2008. ISSN: 0167-577X.

JACOBS, P. A.; VON BALLMOOS, R. Framework Hydroxyl Groups of H-ZSM-5 Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 15, p. 3050-3052, 1 jul. 1982.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 2001, p. 19. ISBN: 978-0-444-50703-7.

LaPIERRE, R. B.; ROHRMAN, A. C.; SCHLENKER, J. L.; WOOD, J. D.; RUBIN, M. K.; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite. **Zeolites**, v. 5, n. 6, p. 346-348, nov. 1985. ISSN: 0144-2449.

LI, S.; ZHENG, A.; SU, Y.; FANG, H.; SHEN, W.; YU, Z.; CHEN, L.; DENG, F. Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 15, p. 3895-3903, 21 apr. 2010. ISSN: 1463-9076.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, dez. 2001. ISSN: 0100-4042.

McBAIN V. J. M. **The Sorption of Gases and Vapours by Solids**. London: G. Routledge & Sons, jul. 1932. 577 f.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, jan. 2009. ISSN: 0100-4042.

NEMETH, L. T.; MAHER, G. F. UOP LLC, Des Plaines, Illinois. **Liquid phase process for C8 alkylaromatic isomerization**. United States Patent US n. 6 872 866 B1. 15 dec. 2003, 29 mar. 2005.

PAI, S. M. **Alkylation and disproportionation of aromatic compounds over molecular sieves catalysts**. Pune: NCL Library, 2005. 185 f.

PARIS, C.; MARTÍN, N.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; MOLINER, M.; CORMA, A. Synthesis of Al-MTW with low Si/Al ratios by combining organic and inorganic structure directing agents. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 4140-4145, 1 may 2016. ISSN: 1144-0546.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., jan. 2003. p. 1. ISBN: 0-8247-4020-3.

PEREGO, C.; AMARILLI, S.; BELLUSSI, G.; GIROTTI, G.; TERZONI, G. Experimental and computational study of beta, ZSM-12, Y, mordenite and ERB-1 in cumene synthesis. **Microporous Materials**, v. 6, n. 5-6, p. 395-404, jul. 1996. ISSN: 0927-6513.

PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS J. A.; JACOBS, P. A. Crystallization mechanism of zeolite beta from $(\text{TEA})_2\text{O}$, Na_2O and K_2O containing aluminosilicate gels. **Applied Catalysis**, v. 31, n. 1, p. 35-64, 1987. ISSN: 0166-9834.

PIETERSE, J. A. Z. **Low Temperature Alkene Activation Over Zeolites**. 2000. 158 f. Tese – Universiteit Twente, Enschede, Netherlands, 2000.

RANGEL, M. C.; GRECCO, S. T. URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013. ISSN: 0100-4042.

REDDY, K. M.; MOUDRAKOVSKI, I.; SAYARI, A. Synthesis of Mesoporous Vanadium Silicate Molecular Sieves. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 9, p. 1059-1060, 1 jan. 1994.

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Mobil Oil Corporation, New York, N. Y. **Crystalline Zeolite ZSM-12**. United States Patent US n. 3 832 449 A. 18 mar. 1971, 27 aug. 1974.

SANHOOB, M. A.; MURAZA, O.; TAGO T.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, G.; MASUDA, T. Development of mesoporous ZSM-12 zeolite and its application in alkylation of 2-methylnaphthalene. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 7, p. 6437-6448, jul. 2016. ISSN: 0922-6168.

SANHOOB, M. A.; MURAZA, O.; YAMANI, Z. H.; AI-MUTAIRI, E. M.; TAGO, T.; MERZOUGUI, B.; MASUDA, T. Synthesis of ZSM-12 (MTW) with diferente Al-source: Towards understanding the effects of crystallization parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 31-37, aug. 2014. ISSN: 1387-1811.

SHANTZ, D. F.; FILD, C.; KOLLER, H.; LOBO, R. F. Guest-Host Interactions in As-Made Al-ZSM-12: Implications for the Synthesis of Zeolite Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 49, p. 10858-10865, 20 nov. 1999. ISSN: 1520-6106.

SHIRALKAR, V. P.; CLEARFIELD, A. Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates. **Zeolites**, v. 9, n. 5, p. 363-370, sept. 1989. ISSN: 0144-2449.

SMIRNIOTIS, P. G.; ZHANG, W. Effect of the Si/Al Ratio and of the Zeolite Structure on the Performance of Dealuminated Zeolites for the Reforming of Hydrocarbon Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 9, p. 3055-3066, 5 sept. 1996. ISSN: 0888-5885.

SMIRNIOTIS, P. G.; ZHANG, W. On the exceptional time-on-stream stability of HZSM-12 zeolite: relation between zeolite pore structure and activity. **Catalysis Letters**, v. 60, n. 4, p. 223-228, aug. 1999. ISSN: 1011-372X.

SUMITANI, K.; SAKAI, T.; YAMASAKI, Y.; ONODERA, T. Teijin Petrochemical Industries Ltd., Tokyo, Japan. **Production of Crystalline Zeolites**. United States Patent US n. 4 557 919 A. 10 apr. 1984, 10 dec. 1985.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1989. 524 f. Van Nostrand Reinhold Catalysis. ISBN: 978-94-010-9531-0.

VAUDRY, F.; Di RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F.; SCHULZ, P. Aluminum-rich zeolite beta. **Zeolites**, v. 19, n. 4, p. 253-258, oct. 1997. ISSN: 0144-2449.

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. ISSN: 0100-4042.

VINACHES, P.; BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C. An Introduction to Zeolite Synthesis Using Imidazolium-Based Cations as Organic Structure-Directing Agents. **Molecules**, v. 22, n. 8, p. 1-19, 6 aug. 2017. ISSN: 1420-3049.

WHITTAM, T. V. Imperial Chemical Industries PLC, London. **Zeolites**. European Patent EP n. 0 059 059 B1. 16 fev. 1982, 14 nov. 1984.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**: Synthesis and Structure. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd., 18 jul. 2007. 679 f. ISBN: 978-0-470-82233-3.

YOO, K.; KASHFI, R.; GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; GANGODA, M.; BOSE, R. N. TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 57-68, jun. 2003. ISSN: 1387-1811.