



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DO  
MÉTODO DO GEL SECO**

Autora: Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maritza Montoya Urbina

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva

MACEIÓ

2018

LARYSSA PLENTZ GOMES VASCONCELOS

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DO  
MÉTODO DO GEL SECO**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maritza Montoya Urbina

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da  
Silva

MACEIÓ

2018

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

Bibliotecário: Helena Cristina Pimentel do Vale

V331o Vasconcelos, Larissa Plentz Gomes.  
Otimização do processo de síntese da zeólita ZSM-22 a partir do método do gel seco / Larissa Plentz Gomes Vasconcelos. – 2018.  
77 f. : il., tabs. e graf.

Orientadora: Maritza Montoya Urbina.

Coorientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 66-71.

Apêndices: f. 72-77.

1. Zeólitas. 2. Zeólita ZSM-22 – Otimização. 3. Gel seco. I. Título.

CDU: 66-913.1:549.67

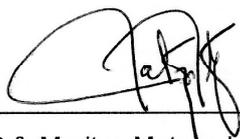
Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos

**Otimização do processo de síntese da zeólita ZSM-22 a partir  
do método do gel seco**

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

Aprovada em: Maceió, 09 de Março de 2018.

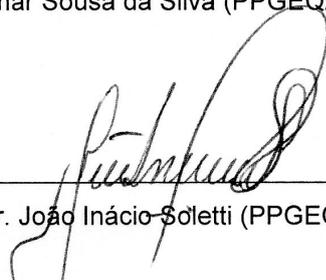
**BANCA EXAMINADORA**



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maritza Motoya Urbina (PPGEQ/UFAL – Orientadora)



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGEQ/UFAL – Coorientador)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Soraya Lira Alencar (CTEC/UFAL – Membro Externo)

Secretaria Geral de Pós-Graduação  
CTEC / UFAL

## **AGRADECIMENTOS**

- Primeiramente a Deus por ter me guiado até onde cheguei, por ter me dado força e determinação para conseguir trilhar este caminho.
- A professora Maritza Montoya Urbina, pela orientação, amizade e apoio demonstrado ao longo da minha vida acadêmica.
- Ao professor Antônio Osimar Sousa da Silva, pela coorientação.
- Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFAL (PPGEQ).
- A todos as pessoas que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

## RESUMO

A ZSM-22 é uma zeólita de alta sílica com estrutura microporosa unidimensional, que apresenta um notável desempenho como catalisador seletivo de formas em reações industriais. Em geral, a síntese desse material ocorre na presença de direcionadores orgânicos e em sistemas dinâmicos. Devido a ZSM-22 ser uma fase metaestável, é comum a ocorrência de fases contaminantes ou até mesmo a presença de material amorfo em sua estrutura a partir de sínteses realizadas em sistemas estáticos. Neste trabalho foi proposto desenvolver uma rota de síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco utilizando uma mistura reacional contendo sementes de cristalização, realizando modificações na razão entre o direcionador e a quantidade de silício, que é a razão HDMA/SiO<sub>2</sub>, (0,15, 0,3 e 0,6), na razão molar OH/SiO<sub>2</sub> (0,1 e 0,2), tempo (12 – 168 h) e temperatura de cristalização (140 e 160 °C), a partir de dois métodos, no primeiro, o gel seco entra em contato somente com o vapor do direcionador, enquanto no método 2 o gel seco e o direcionador estão em contato direto. O material obtido foi caracterizado a partir dos métodos de difração de raio-x (DRX) e posteriormente as amostras selecionadas foram caracterizadas a partir da análise termogravimétrica (ATG-DTG), análise de área superficial (BET) e dessorção à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). A partir dos resultados obtidos observou-se que o aumento da temperatura e da basicidade aumentou a presença de picos de contaminação das amostras, e que as amostras sintetizadas pelo método de contato direto (Método 2) entre o direcionador e o gel seco apresentaram maiores intensidades de picos na análise de DRX, como também maiores valores de áreas superficiais e volume de poros que as amostras sintetizada pelo Método 1, e que essas áreas e volumes também aumentaram com o aumento da razão HDMA/SiO<sub>2</sub>. Podendo concluir assim que a diminuição da basicidade e da temperatura, além do contato direto entre o direcionador e o gel seco, favorecem a formação da estrutura pura e de forma cristalina da ZSM-22.

**Palavras-chave:** Zeólitas, ZSM-22, gel seco.

## ABSTRACT

ZSM-22 is a high-silica zeolite with a one-dimensional microporous structure, which performs remarkably as a selective form catalyst in industrial reactions. In general, a material synthesis in the presence of organic drivers and in dynamic systems. Because ZSM-22 is a metastable phase it is common to an occurrence of contaminating phases or even a presence of amorphous material in its structure from production systems in static systems. The HDMA / SiO<sub>2</sub> (0.15, 0.3 and 0.6) is available in the present work and it is proposed to create a ZSM-22 synthesis system from the gelation method using a reaction mixture containing seeds of crystallization. , in the molar ratio OH<sup>-</sup>/ SiO<sub>2</sub> (0.1 and 0.2), time (12-168 h) and crystallization temperature (140 and 160°C), from two methods, not first, the dry gel intro In contact, with the steamer vapor, while no method 2 the dry gel and the driver are in direct contact. The obtained material was characterized by X-ray diffraction (XRD) methods and selected samples were characterized by thermogravimetric analysis (ATG-DTG), surface area analysis (BET) and programmed temperature desorption (TPD - NH<sub>3</sub>). From the obtained results it was observed that the increase of temperature and basicity increased the presence of contamination peaks of the samples, and as samples synthesized by the direct contact method (Method 2) between the driver and the dry gel showed higher peak intensities, higher surface area values and pore volume as samples synthesized by Method 1, and these areas and volumes also increased with increasing HDMA/ SiO<sub>2</sub> ratio. It can thus be concluded that the reduction of the base and the temperature, besides the direct contact between the driver and the dry gel favor a formation of the pure and crystalline structure of the ZSM-22.

**Keywords:** zeolyte, ZSM-22, dry gel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seletividade de forma para os reagentes.....	20
Figura 2 - Seletividade de forma para os produtos na reação entre o tolueno e o metanol.....	21
Figura 3 - Seletividade de estado de transição.....	22
Figura 4 - Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis em zeólitas.....	23
Figura 5 - Estrutura da ZSM-22: (a) Representação dos anéis de 10 membros; (b) canais de 5, 6 e 10 membros da estrutura da ZSM-22 e (c) dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22.....	26
Figura 6 - Esquema do recipiente utilizado para a síntese do gel seco.....	29
Figura 7 - Esquema da síntese do gel precursor da semente de ZSM-22.....	32
Figura 8 - Esquema da síntese do gel seco utilizado na síntese das amostras da ZSM-22.....	34
Figura 9 - Difratoograma comparativo de uma amostra de estrutura TON apresentada pela IZA.....	36
Figura 10 - Difratoograma da Amostra Utilizada como Semente.....	38
Figura 11 - Análise termogravimétrica da semente. (A) curva de TG e (B) curva de DTG.....	39
Figura 12 - Curva de (a) Adsorção/(b) Dessorção da amostra utilizada como semente.....	40
Figura 13 - Curva de TPD-NH <sub>3</sub> da amostra utilizada como semente.....	41
Figura 14 - Difratoogramas comparativos das sínteses do Grupo 1: (a) Z1; (b) Z2; (c) Z3.....	42
Figura 15 - Difratoogramas comparativos das sínteses do Grupo 2: (a) Z4; (b) Z5; (c) Z6.....	43
Figura 16 - Difratoogramas comparativos das sínteses do Grupo 3: (a) Z7; (b) Z8; (c) Z9.....	44
Figura 17 - Difratoogramas comparativos das sínteses do Grupo 4: (a) Z10; (b) Z11; (c) Z12.....	45
Figura 18 - Análise termogravimétrica da amostra Z7 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	47

Figura 19 - Análise termogravimétrica da amostra Z8 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	47
Figura 20 - Análise termogravimétrica da amostra Z9 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	47
Figura 21 - Análise termogravimétrica da amostra Z10 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	48
Figura 22 - Análise termogravimétrica da amostra Z11 com 72 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	49
Figura 23 - Análise termogravimétrica da amostra Z12 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	49
Figura 24 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z10 com 48 horas de cristalização (Amostra padrão).....	50
Figura 25 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z11 com 72 horas de cristalização.....	51
Figura 26 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z12 com 48 horas de cristalização.....	51
Figura 27 - Análise de TPD-NH <sub>3</sub> da amostra da síntese Z10 com 48 horas de cristalização (amostra padrão).....	52
Figura 28 - Análise de TPD-NH <sub>3</sub> da amostra da síntese Z11 com 72 horas de cristalização.....	53
Figura 29 - Análise de TPD-NH <sub>3</sub> da amostra da síntese Z12 com 48 horas de cristalização.....	53
Figura 30 - Difrátogramas comparativos das sínteses do Grupo 5: (a) Z13; (b) Z14; (c) Z15.....	54
Figura 31 - Difrátogramas comparativos das sínteses do Grupo 6: (a) Z16; (b) Z17; (c) Z18	55
Figura 32 - Análise termogravimétrica da amostra Z15 com 24 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	57
Figura 33 - Análise termogravimétrica da amostra Z16 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	57
Figura 34 - Análise termogravimétrica da amostra Z17 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG.....	58
Figura 35 - Análise termogravimétrica da amostra Z18 com 36 horas, (a) curva de	

ATG e (b) curva de DTG.....	58
Figura 36 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z16 com 48 horas de cristalização.....	59
Figura 37 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z17 com 48 horas de cristalização.....	60
Figura 38 - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z18 com 36 horas de cristalização.....	60
Figura 39 - Curva De TPD-NH <sub>3</sub> da amostra Z16 com 36 horas de cristalização.....	61
Figura 40 - Curva De TPD-NH <sub>3</sub> da amostra Z17 com 36 horas de cristalização.....	62
Figura 41 - Curva De TPD-NH <sub>3</sub> da amostra Z18 com 36 horas de cristalização.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros de uma peneira molecular de acordo com o seu diâmetro.....	17
Tabela 2 - Classificação dos tipos de poros de uma zeólita de acordo com o seu número de átomos e diâmetro de poro.....	19
Tabela 3 - Classificação das zeólitas de acordo com a razão Si/Al.....	19
Tabela 4 - Reagentes utilizados na preparação das amostras sintetizadas de ZSM-22.....	31
Tabela 5 - Parâmetros de síntese da amostra utilizada como semente para as sínteses das amostras de ZSM-22.....	31
Tabela 6 - Variação dos parâmetros de síntese das amostras da ZSM-22.....	32
Tabela 7 - Planejamento experimental das sínteses das amostras da ZSM-22 realizadas pelo Método 1.....	33
Tabela 8 - Planejamento experimental das sínteses das amostras da ZSM-22 realizadas pelo Método 2.....	35
Tabela 9 - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas para cada evento ocorrido.....	39
Tabela 10 - Propriedades superficiais da amostra utilizada como semente.....	40
Tabela 11 - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais da amostra utilizada como semente.....	41
Tabela 12- Cristalinidade das amostras escolhidas dos grupos 3 e 4.....	46
Tabela 13 - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z7, Z8 e Z9 com 48 horas de cristalização.....	48
Tabela 14 - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z10 com 48 horas, Z11 com 72 horas e Z12 com 48 horas de cristalização.....	50
Tabela 15 - Propriedades superficiais das amostras das sínteses Z10 e Z12 com 48 horas de e Z11 com 72 horas de cristalização.....	52
Tabela 16 - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais das amostras com 48 horas das sínteses Z10 e Z12 e com 72 horas da síntese Z11.....	54
Tabela 17 - Cristalinidade das amostras escolhidas dos grupos 5 e 6.....	56
Tabela 18 - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para a amostra Z1.....	59

Tabela 19 - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z16, Z17 e Z18.....	59
Tabela 20 - Propriedades superficiais das amostras das sínteses Z14 com 36 horas, Z15 com 24 horas, Z16 com 48 horas (amostra)Z17 com 48 horas, Z18 com 36 horas de cristalização.....	61
Tabela 21 - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais das amostras com 48 horas de cristalização das sínteses Z16, Z17 e Z18.....	63

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	17
<b>3.1</b>	<b>Peneiras Moleculares</b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>Histórico das Zeólitas</b> .....	17
<b>3.3</b>	<b>Estrutura das Zeólitas</b> .....	18
<b>3.4</b>	<b>Classificação</b> .....	19
<b>3.5</b>	<b>Propriedades das Zeólitas</b> .....	19
<i>3.5.1</i>	<i>Seletividade</i> .....	20
<i>3.5.2</i>	<i>Troca Iônica</i> .....	22
<i>3.5.3</i>	<i>Acidez</i> .....	22
<b>3.6</b>	<b>Fatores que Influenciam a Síntese de uma Zeólita</b> .....	24
<i>3.6.1</i>	<i>Composição Molar</i> .....	24
<i>3.6.2</i>	<i>Direcionadores Orgânicos</i> .....	24
<i>3.6.3</i>	<i>Alcalinidade</i> .....	25
<i>3.6.4</i>	<i>Sementes de Cristalização</i> .....	25
<b>3.7</b>	<b>ZSM-22</b> .....	26
<b>3.8</b>	<b>Aplicações da ZSM-22</b> .....	27
<b>3.9</b>	<b>Síntese da ZSM-22</b> .....	27
<b>3.10</b>	<b>Método do Gel Seco</b> .....	28
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	31
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	31
<b>4.2</b>	<b>Método De Síntese das Sementes da ZSM-22</b> .....	31
<b>4.3</b>	<b>Método 1 de Síntese das Amostras da ZSM-22</b> .....	32
<b>4.4</b>	<b>Método 2 de Síntese das Amostras da ZSM-22</b> .....	34
<b>4.5</b>	<b>Caracterização das Amostras</b> .....	35
<i>4.5.1</i>	<i>Difração de Raios-X</i> .....	35
<i>4.5.2</i>	<i>Análises Termogravimétricas</i> .....	36
<i>4.5.3</i>	<i>Calcinação</i> .....	36
<i>4.5.4</i>	<i>Determinação da Área Superficial Específica</i> .....	37

4.5.5	TPD-NH <sub>3</sub> .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterizações da Amostra Utilizada Como Semente.....</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Difratometria de Raios-X (DRX) das Amostras Sintetizadas pelo Método 1.....</b>	<b>41</b>
5.2.1	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 1.....</i>	41
5.2.2	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 2.....</i>	42
5.2.3	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 3.....</i>	43
5.2.4	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 4.....</i>	44
5.2.5	<i>Cristalinidade das amostras Sintetizadas pelo Método 1.....</i>	45
<b>5.3</b>	<b>Análises Termogravimétricas Sintetizadas pelo Método 1.....</b>	<b>46</b>
<b>5.4</b>	<b>Análises de área superficial (BET) das amostras sintetizadas pelo Método 1.....</b>	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Dessorção a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) das amostras sintetizadas pelo Método 1.....</b>	<b>52</b>
<b>5.6</b>	<b>Difratometria de Raios-X (DRX) Sintetizadas pelo Método 2.....</b>	<b>54</b>
5.6.1	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 5.....</i>	54
5.6.2	<i>Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 6.....</i>	55
5.6.3	<i>Cristalinidade das amostras Sintetizadas pelo Método 2.....</i>	56
<b>5.7</b>	<b>Análises Termogravimétricas Sintetizadas pelo Método 2.....</b>	<b>57</b>
<b>5.8</b>	<b>Análises de Área superficial (BET) Sintetizadas pelo Método 2.....</b>	<b>59</b>
<b>5.9</b>	<b>Dessorção a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) Sintetizadas pelo Método 2.....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....</b>	<b>65</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>66</b>
	<b>APÊNDICE A – DIFRATOGRAMA DA CRISTOBALITA.....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE B – DIFRATOGRAMA DA ZSM-5.....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE C – CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO 1.....</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE D – CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO 2.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os catalisadores zeolíticos são aluminossilicatos cristalinos com aplicação em diversos processos, como processos de adsorção, trocadores de calor, formulação de detergentes, entre outros (NEUMANN; HICKS, 2013). Esses materiais possuem diferentes estruturas, com tamanhos de poros seletivos à reagentes, compostos intermediários e ainda à produtos, o que permite uma característica básica de propriedade de seletividade de forma. A estrutura desse material, sua acidez e ainda a capacidade de modificação, permitem que eles sejam bastante utilizados como catalisadores na indústria petroquímica no refino do petróleo (CATIZZONE et al., 2017).

Neste sentido, a utilização de diferentes métodos de síntese, para estes materiais vem sendo estudada, ampliando a possibilidade de obtenção de propriedades otimizadas, além da possibilidade de obtenção um material de melhor qualidade com um menor custo.

As propriedades físico-químicas de materiais zeolíticos são influenciadas de forma geral pela natureza dos reagentes utilizados, tempo e temperatura de cristalização, tempo de envelhecimento do gel, tipo de direcionador orgânico, método de síntese, utilização e porcentagem de sementes. (MA et al., 2016).

O método usual para a síntese de zeólitas é o método hidrotérmico, onde a água é utilizada como o solvente da reação (CHEN et al., 2016). Porém, outro método de síntese que vem ganhando destaque é o método de transporte em fase vapor, também conhecido como método do gel seco, onde o direcionador orgânico é utilizado em solução aquosa sendo depositado no fundo da autoclave e não adicionado diretamente na preparação do hidrogel (LU et al., 2016).

A zeólita ZSM-22 é muito promissora como catalisador seletivo em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas, em processos como isomerização, e reações com olefinas leves (JAMIL; MURAZA, 2016). Porém, a ZSM-22 apresenta uma estrutura metaestável, ou seja, sua estrutura não é termodinamicamente favorecida, por isso ela requer parâmetros de síntese bastante específicos, sendo usualmente sintetizada em sistemas apresentando alta agitação para evitar a formação de fases concorrentes na estrutura formada (DEL CAMPO et al., 2018).

Por isso, a síntese da ZSM-22 vem sendo muito estudada por diversos pesquisadores que têm aplicado métodos de síntese diferentes com o objetivo de eliminar a formação de fases contaminantes na estrutura dessa zeólita, como é o caso da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, estudada pelos pesquisadores Muraza et al. (2015), a partir da utilização de

líquidos iônicos na composição do gel precursor da ZSM-22, como estudado pelos pesquisadores Lopes et al, (2015) e também a partir do método do gel seco, como estudado por Wen et al. (2014).

Dentro deste contexto, esta pesquisa foi direcionada na otimização da síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco, variando alguns parâmetros de síntese como a composição do gel utilizada e o tempo de cristalização. Os materiais foram preparados no LSCat e foram submetidos a processos de caracterização como análises de difração de raio-X (DRX), análises termogravimétricas (ATG-DTG), análise de área superficial (BET) e análise de dessorção programada com moléculas sonda de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo otimizar a síntese da zeólita ZSM-22 a partir do método do gel seco e mediante a utilização de sementes.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar a ZSM-22 com alta pureza e cristalinidade através da modificação dos parâmetros de sínteses: razão HDMA/SiO<sub>2</sub> (quantidade de direcionador), tempo de cristalização, razão OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> (basicidade), temperatura de cristalização e variação do sistema de sínteses.
- Avaliar as propriedades das amostras através das técnicas de DRX, ATG-DTG, BET e TPD-NH<sub>3</sub>.
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese que foram variados nas propriedades físico-químicas do material produzido.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Peneiras Moleculares

As peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de separar seletivamente moléculas através de seus diâmetros de partícula, apresentando porosidade definida pelas suas geometrias e dimensões (FLANIGEN, 2001). Atualmente as peneiras moleculares estudadas possuem variações de 0,3 a 10 nm. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados pela sua faixa de tamanho, conforme representado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Classificação dos poros de uma peneira molecular de acordo com o seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporoso	$\Phi < 2$
Mesoporoso	$2 < \Phi < 50$
Macroporoso	$\Phi > 50$

Fonte: TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001.

Dentre as peneiras moleculares existentes, um tipo que se destaca são os aluminossilicatos (zeólitas), devido a suas propriedades de alta acidez, o que as classifica entre o grupo de peneiras com propriedades ideais para processos com grandes interesses industriais (CUNDY; COX, 2003).

#### 3.2 Histórico das zeólitas

A história das zeólitas foi iniciada na Suécia no ano de 1756 quando o químico e mineralogista Cronstedt descobriu a primeira zeólita mineral, a estilbita ( $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). Cronstedt percebeu que quando esses materiais eram aquecidos rapidamente em altas temperaturas, a sua estrutura entrava em colapso e podia se observar entumescimento causado pela evaporação da água adsorvida. Em função disso, ele nomeou esses materiais pelo termo zeólita, que é derivado de duas palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), ou seja, pedra que ferve (GRECCO; RANGEL; GONZÁLEZ, 2013).

As zeólitas foram utilizadas por cerca de 200 anos como jóias devido à beleza de seus cristais. Porém, com a síntese de zeólitas sintéticas e a descoberta das propriedades destes materiais houve uma grande ampliação de suas aplicações (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Na década de 40, foi então realizado pela primeira vez a produção industrial das zeólitas A e X, sintetizadas nos laboratórios da Union Carbide. Já nas décadas de 50 e 60, foram sintetizadas zeólitas que apresentavam um maior teor de silício, como é o caso da zeólita Y e da mordenita. A partir da utilização dos agentes direcionadores de estrutura foi possível

através da *Mobil Research and Development* o desenvolvimento de novas estruturas de zeólitas com um maior teor de silício, que foram as zeólitas da família ZSM (“Zeolite Socony Mobil”) como é o caso da ZSM-5 (BRAGA; MORGON, 2007; CORRÊA, WALLAU, SCHUCHARTT, 1996).

A partir da utilização de zeólitas sintéticas foi possível então realizar um ajuste exato das propriedades do material, como é o caso da dimensão dos cristais, área superficial, acidez, entre outros, fato este que não é possível de realizar ao utilizar zeólitas naturais (KIRSCHHOCK et al., 2008). Apesar de existir várias zeólitas naturais, a indústria tem direcionado seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos devido à três razões principais: a grande maioria das zeólitas naturais apresentam impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos varia significativamente de uma jazida para outra e até mesmo em uma única jazida, não há garantia de que as zeólitas apresentarão a mesma composição, enquanto que a indústria tem a capacidade de desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas de modo a obter catalisadores homogêneos e específicos aos seus interesses (WEITKAMP, 2000).

### 3.3 Estrutura das Zeólitas

As zeólitas, que são aluminossilicatos hidratados, possuem uma estrutura cristalina altamente ordenada, que é constituída por uma combinação de tetraedros interligados da forma  $TO_4$ , sendo T um átomo de alumínio ou silício encontrando-se ligados por átomos de oxigênio e essa combinação pode formar uma estrutura uni, bi ou tridimensional (MA et al., 2016). Esse material também é constituído pela presença de metais alcalinos ou alcalinos terrosos como cátions de compensação. A diversidade de estruturas zeolíticas então são originadas pelas diferentes formas de ligação entre essas unidades de tetraedros para a formação das estruturas tridimensionais (FLANIGEN, 1991; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Esses materiais podem ser representados pela fórmula estrutural:



Sendo n a valência do cátion M; x + y o número total de tetraedros por malha elementar e y/x a razão atômica de Si/Al, razão esta que pode ser unitária ou ainda variar até uma razão infinita correspondendo a materiais que apresentam apenas átomos de silício (FLANIGEN, 1991). De acordo com a regra de Lowenstein, a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, tendo em vista que a existência de tetraedros  $AlO_4^-$  adjacentes não é favorável, em decorrência da repulsão entre as cargas negativas (WEITKAMP, 2000).

### 3.4 Classificação

As zeólitas são caracterizadas por serem sólidos microporosos, onde estas podem ser classificadas de acordo com o número de átomos T que estão diretamente relacionados com o tamanho do poro da estrutura, que podem ser poros pequenos, intermediários ou grandes, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Classificação dos tipos de poros de uma zeólita de acordo com o seu número de átomos e diâmetro de poro

Tipo de poro	Número de átomos T	Diâmetro do poro (nm)
Poros pequenos	8	0,3-0,45
Poros intermediários	10	0,45-0,6
Poros grandes	12	0,6-0,8

Fonte: GUISET; RIBEIRO, 2004.

Outra forma de classificação das zeólitas é em relação à razão Si/Al (SAR), que podem ser zeólitas de baixa sílica, sílica intermediária e alta sílica conforme descrito na Tabela 3.

**Tabela 3** - Classificação das zeólitas de acordo com a razão Si/Al

Classificação	Razão Si/Al
Baixa sílica	$\leq 2$
Sílica intermediária	$2 < Si/Al \leq 5$
Alta sílica	$> 5$

Fonte: DAVIS; LOBO, 1992.

Os materiais zeolíticos também podem ser classificados de acordo com a dimensão do seu sistema de poros, podendo ser unidimensionais, que são os que apresentam canais contínuos que não se interceptam, como é o caso da zeólita ZSM-22; bidimensionais que apresentam canais que se interceptam em dois eixos como é o caso da mordenita; e tridimensionais – apresentam canais que se interceptam em três eixos como é o caso da ZSM-5 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; BAERLOCHER et al., 2007).

### 3.5 Propriedades das Zeólitas

A eficiência das zeólitas em catálise é devida a algumas características peculiares desses materiais. Algumas dessas características são (GRECCO; RANGEL; GONZÁLEZ, 2013):

- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;

- Estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração 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;
- 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.
- Capacidade de realização de troca iônica.

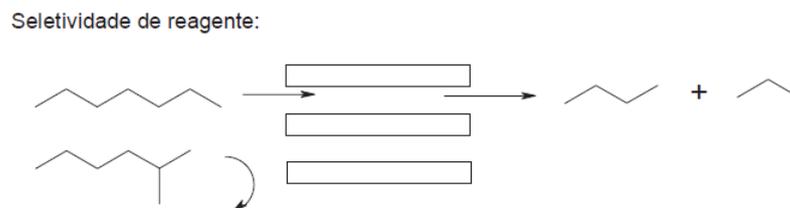
Nos tópicos abaixo serão abordados algumas dessas propriedades inerentes às zeólitas.

### 3.5.1 Seletividade

No ano de 1968 foi introduzido pelos pesquisadores da Mobil o termo *Shape Selective Catalysis* (Catálise com seletividade de forma). Esse tipo de seletividade das zeólitas é decorrente do fato dos seus centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas interseções de canais ou nos canais do sistema poroso das zeólitas, cujas dimensões são próximas das moléculas (VIEIRA, et. al., 2014).

A seletividade de forma das zeólitas pode ser em relação aos reagentes e aos produtos. A partir da seletividade de reagentes, é possível fazer uma seleção das moléculas que poderão entrar nos poros do catalisador de acordo com o tamanho das partículas dos reagentes e do diâmetro dos poros do catalisador. Como exemplo de seletividade de reagente existe o processo *Selectoforming*, em que as moléculas de n-alcenos da gasolina leve penetram os poros da erionite e são aí transformadas em propano e n-butano, enquanto que as moléculas ramificadas permanecem intactas (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Esse processo pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1** - Seletividade de forma para os reagentes

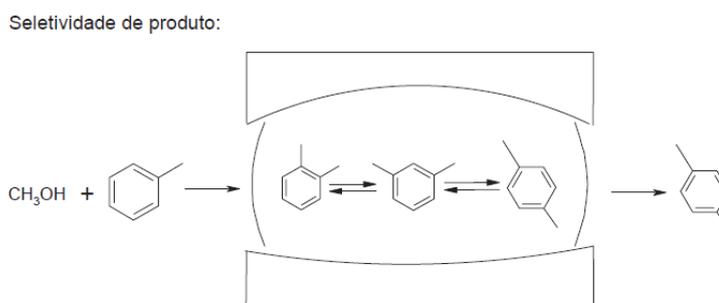


Fonte: CSICSERY, 1984.

Já na seletividade de forma dos produtos, é possível selecionar as moléculas que poderão sair pelos poros do catalisador de acordo com o tamanho das partículas dos produtos e do diâmetro dos poros do catalisador favorecendo, assim, a formação do produto desejado e

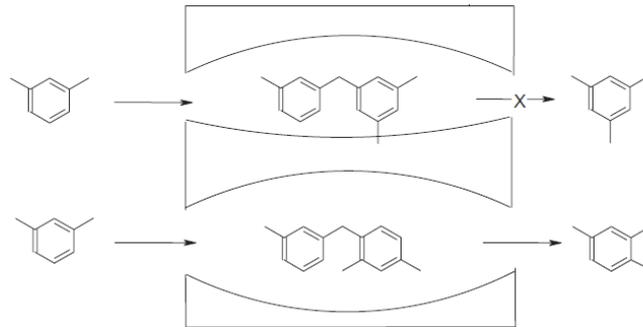
evitando as reações paralelas indesejadas. A seletividade para os produtos apresenta um papel-chave nos diversos processos desenvolvidos pela Mobil para a síntese seletiva de p-dialquilbenzenos, como por exemplo na reação entre o tolueno e o metanol, em que ocorre a formação aparente dos isômeros orto e metaxileno, que são mais volumosos do que o isômero paraxileno. Como o paraxileno apresenta um coeficiente de difusão superior aos dos coeficientes do orto e do metaxileno, ele é logo difundido pelo poro, sendo então liberado para fora do poro enquanto os orto e metaxileno permanecem retidos no poro do catalisador se transformando então com o tempo no isômero paraxileno. Essa reação pode ser observada na figura abaixo (GUISNET; RIBEIRO, 2004):

**Figura 2** - Seletividade de forma para os produtos na reação entre o tolueno e o metanol



Fonte: CSICSERY, 1984.

Por fim, a seletividade de forma denominada Seletividade para o Estado de transição ou seletividade espacial ocorre quando as moléculas de reagente e de produto são suficientemente pequenas para se difundirem nos poros, porém a formação dos estados de transição (e por vezes dos compostos intermediários), mais volumosos do que os reagentes e que os produtos, é limitada estereoquimicamente pelo tamanho ou pela forma do espaço disponível na vizinhança dos centros ativos. Esse tipo de seletividade foi primeiro proposto por Csicsery para explicar a ausência de 1, 3, 5-trialquilbenzeno nos produtos de dismutação de dialquilbenzeno. Apesar de estes trialquilbenzenos poderem se difundir nos largos canais deste zeólito, o espaço disponível nos canais é insuficiente para que o intermediário difenilmetano envolvido na formação do 1, 3, 5 trialquilbenzeno possa ser formado (GARCÍA; CORMA, 1997). Essa reação pode ser observada na figura abaixo:

**Figura 3** - Seletividade de estado de transição

Fonte: CSICSERY, 1984.

### 3.5.2 Troca Iônica

A presença do átomo de alumínio, em sua forma trivalente, proporciona uma carga negativa na rede da zeólita, a qual pode ser balanceada por cátions trocáveis, definidos como “cátions de compensação”. A partir de um processo de troca iônica, seja esta completa ou parcial, é possível adicionar espécies catiônicas de metais redox (CALDEIRA, 2011).

Para que ocorra a troca iônica é utilizada uma solução aquosa que apresente um sal do cátion de interesse, sendo este processo facilitado com o aumento da temperatura e agitação. Porém, quando a esfera de hidratação do cátion de troca é grande demais para o poro, ou quando o sal não é solubilizado facilmente, é possível realizar então a troca iônica em estado sólido (WEITKAMP, 2000).

A capacidade de troca iônica é diretamente proporcional à quantidade de alumínio presente na estrutura, ou seja, quanto menor a razão silício/alumínio (SAR) maior é a capacidade de troca iônica, sendo esta capacidade de extrema importância como propriedade fundamental das zeólitas, pois, mesmo não alterando a sua estrutura, ocorrem modificações consideráveis na estabilidade térmica e capacidade de adsorção destes materiais (BRAGA; MORGON, 2007).

Além da utilização de um baixo SAR, o processo de troca iônica também é favorecido por outros diversos fatores, como a natureza das espécies catiônicas presentes em solução e as espécies aniônicas a estas associadas, o solvente empregado, tempo e temperatura utilizada para a realização do processo (ZOLA, 2006).

### 3.5.3 Acidez

A propriedade de acidez das zeólitas apresenta uma extrema importância em caráter de aplicação industrial, visto que grande parte das reações de hidrocarbonetos e muitas das



### **3.6 Fatores que influenciam a síntese de uma zeólita**

#### **3.6.1 Composição Molar**

A composição molar das zeólitas é um dos fatores mais importantes que influenciam na formação do material desejado, apresentando em geral uma fonte de alumínio, de silício, um cátion alcalino ou alcalino terroso, água e geralmente um direcionador orgânico (CUNDY; COX, 2003).

A razão entre a quantidade molar dos óxidos de silício e alumínio,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é comumente referida como SAR. A maioria das estruturas zeolíticas pode ser sintetizada utilizando uma faixa bastante extensa de SAR, que pode variar de 1 até infinito. Por exemplo, para ZSM-5 ela é igual ou maior que 10 e menor que infinito (BRAGA; MORGON, 2007).

O SAR também influencia na quantidade de sítios ácidos presentes nas zeólitas, pois quanto menor for esta relação mais alumínio estará presente na estrutura do material e maior será a quantidade de cátions de compensação, e por consequência, maior será o número de sítios ácidos presentes, no caso de estar na forma protônica. Porém, a força dos sítios ácidos será menor. Ao reduzir o SAR da zeólita, a estrutura também se tornará menos estável, o que poderá ocasionar na possível destruição do arranjo cristalino (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

#### **3.6.2 Direcionadores Orgânicos**

A utilização de aminas orgânicas e íons de amônio quaternário foi um dos marcos mais importante na síntese de zeólitas, resultando em uma grande extensão de descobertas de novas estruturas zeolíticas (DEREWINSKI; MACHOWSKA, 2004). Muitas zeólitas podem ser sintetizadas apenas com a utilização de reagentes inorgânicos, como é o caso de todas as estruturas sintetizadas até o ano de 1961, possibilitando assim a síntese de zeólitas com um elevado SAR. Os compostos orgânicos começaram a ser empregados nos processos de síntese a partir do início da década de 60, sendo utilizados principalmente os sais de amônio quaternário ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) (LOPES et al., 2015).

Estes compostos orgânicos podem ser chamados de direcionadores de estrutura, tendo em vista que muitas evidências afirmam que as estruturas zeolíticas são formadas ao redor dessas moléculas orgânicas, induzindo assim a formação de uma zeólita específica (ZHANG et al., 2017).

Os compostos orgânicos apresentam duas funções na síntese das zeólitas: a primeira é a do efeito químico que os compostos exercem sobre a solução. Como esses compostos apresentam em geral pH na faixa de 10 e 12, eles são capazes de elevar o pH da solução

aumentando assim a solubilidade da sílica presente. A segunda função é a de definir a topologia específica da estrutura, pois a rede cristalina do aluminossilicato se organiza ao redor do composto orgânico (COSTA, 2013).

Uma das questões que ainda permanecem abertas é como um direcionador orgânico pode ser utilizado na síntese de estruturas diferentes, sendo a composição química da mistura reacional além da temperatura de cristalização de extrema importância na determinação da estrutura que será formada (DEREWINSKI; MACHOWSKA, 2004). Por exemplo, o direcionador tetraetilamônio pode ser utilizado para a síntese das zeólitas ZSM-8, ZSM-12, ZSM-20 e mordenita. (LOK; CANNAN; MESSINA, 1983)

Por outro lado, uma mesma zeólita pode ser sintetizada na presença de vários direcionadores, como por exemplo, a zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada na presença de n-propilamina, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, tetrapropilamônio e 1,6 – diaminohexano. Esse comportamento ocorre devido ao efeito dos parâmetros de síntese utilizados, como a composição do gel precursor e a temperatura de cristalização (LOK; CANNAN; MESSINA 1983).

A utilização de direcionadores estruturais orgânicos geralmente acarreta em um custo elevado para o processo de síntese de zeólitas, além de que a maioria desses materiais são tóxicos, resultando assim em uma maior complexidade na operação de síntese industrial, além de maiores cuidados com o meio ambiente (CASCI, 2005).

### **3.6.3 Alcalinidade**

As zeólitas em geral são sintetizadas na presença de um meio básico, no qual o pH do gel pode variar entre de 9 a 13. A razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  é geralmente denominada de alcalinidade ou basicidade. O íon  $\text{OH}^-$  atua como um agente mineralizante, e sua principal função é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de silicato amorfo, o que é indispensável para que a solução possa atingir um estado supersaturado, o que é favorável ao crescimento dos cristais da zeólita (BARRER, 1981).

A alcalinidade da mistura reacional também irá influenciar na morfologia e no tamanho dos cristais da estrutura formada. Altas concentrações de íons  $\text{OH}^-$  podem acarretar em um aumento da taxa de dissolução do material cristalino, o que resulta na formação de cristais com menores dimensões (YU, 2007).

### **3.6.4 Sementes de Cristalização**

O método de adição de sementes é conhecido desde meados de 1960 sendo bastante eficaz na redução do tempo de indução, visto que estas fornecem os núcleos para o

crescimento dos cristais aumentando assim a velocidade de cristalização, que é definida pela inclinação da curva de cristalização (CUNDY; COX, 2005).

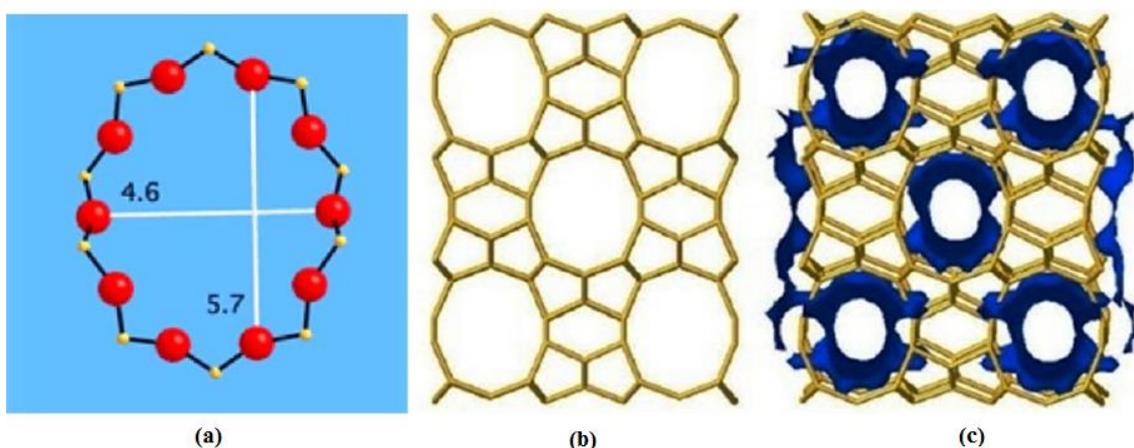
A utilização de sementes também pode controlar a contaminação por outras estruturas zeolíticas além de eliminar, parcial ou totalmente, a utilização de compostos orgânicos empregados na síntese. Porém, a principal função das sementes é o fornecimento de área superficial para que os cristais possam se desenvolver, evitando que o sistema necessite gerar esta superfície (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

Um fator a ser considerado na utilização das sementes é o tamanho dos cristais. De acordo com alguns estudos, pode ser observado que a presença de cristais menores para uma quantidade determinada de massa resulta em um maior número de núcleos, aumentando assim a taxa de cristalização (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

### 3.7 ZSM-22

A primeira síntese da zeólita tipo TON ocorreu por volta dos anos 1980 (KOKOTAILO; SCHLENKER; DWTER, 1985). Essa estrutura inclui as zeólitas ZSM-22, Theta-1, Nu-10, KZ-2 e ISI-1 (BAERLOCHER, et. al., 2007), apresentando um sistema de canais unidimensional apresentando diâmetros de poro elíptico de 0,46 x 0,57 nm e com o tamanho de cristais na gama de 0,5-2  $\mu\text{m}$  (MARTENS et al., 2016). A ZSM-22 é constituída unicamente de canais de 5, 6 e 10 anéis, conforme apresentado na Figura 5.

**Figura 5** - Estrutura da ZSM-22: (a) Representação dos anéis de 10 membros; (b) canais de 5, 6 e 10 membros da estrutura da ZSM-22 e (c) dimensionalidade dos canais da estrutura da ZSM-22



Fonte: InternationalZeoliteAssociation (IZA), 2018.

A zeólita ZSM-22 faz parte de uma família de zeólitas denominadas com as iniciais de sua inventora ZSM (“Zeolite Socony Mobil”). Estas zeólitas são caracterizadas por

apresentarem um alto percentual de silício (relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compreendida entre 15 e infinito) (MIGNONI, DETONI, PERGUER, 2007).

### 3.8 Aplicações da ZSM-22

A zeólita ZSM-22 é muito promissora como catalisador seletivo de formas em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas em processos de isomerização, craqueamento de nafta e metanol para as reações de olefinas leves. O desempenho de seus cristais na catálise seletiva de formas na refinaria de petróleo e petroquímica está fortemente relacionado ao tamanho e morfologia dos cristais (JAMIL et al., 2014).

Entre as zeólitas unidimensionais de 10 anéis, a ZSM-22 tem a vantagem do mecanismo de reação de adsorção nas entradas dos poros, o que possibilita que este catalisador seja excelente para a isomerização esquelética (JAMIL; MURAZA, 2016). Até agora, no entanto, a rápida desativação da ZSM-22, provavelmente causada por um bloqueio rápido do sistema de poros unidimensionais devido à formação de coque, é uma forte limitação à sua aplicação industrial (DIBALLA, 2016)

Segundo Ernest et al. (1989), as zeólitas de estrutura TON apresentam alta seletividade para isomerização de xileno e para a metilação de tolueno com metanol em p-xileno. Na conversão de metanol, os alifáticos são favorecidos sobre os aromáticos e na reação de desproporção de tolueno, os catalisadores mostram apenas baixa atividade (KUMAR; RATNASAMY, 1989).

Entre as rotas de reações catalisadas pela ZSM-22 estão a isomerização de hidrocarbonetos na gama de gasolina e diesel e a conversão de metanol em hidrocarbonetos (SOUSA et al., 2017). Outros estudos recentes na aplicação da ZSM-22 como catalisador estão apontam a sua eficiência em processos como na hidromerização do n-hexadecano (PAMAR et al., 2015), processo de craqueamento catalítico da nafta para a produção de propileno (JAMIL et al., 2014) e também na isomerização esquelética de n-pentano a alta temperatura (LI et al., 2017).

### 3.9 Síntese da ZSM-22

As zeólitas geralmente são preparadas a partir do método hidrotérmico que consiste na sua mistura reacional geralmente das fontes de alumínio, silício, cátion alcalino ou alcalino terroso fornecendo um meio básico ao sistema, direcionador orgânico e água (FLANIGEN, 1991).

A primeira etapa no processo de cristalização de zeólitas é caracterizado pela mistura de uma fonte de alumínio com uma fonte de silício em um meio aquoso alcalino, ocorrendo a

formação de uma mistura reacional contendo um aluminossilicato amorfo, que então passará por duas etapas de cristalização: uma etapa de nucleação, na qual ocorre a formação da menor entidade que pode ser reconhecida como apresentando uma estrutura atômica cristalina, seguida então pela etapa do crescimento do cristal em que ocorre o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolvendo o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

A zeólita ZSM-22 pode ser sintetizada na presença de vários direcionadores, como por exemplo o 1,6 diaminoexano, n- etilpiridina, dietilamina, 1,8 octanodiamina, brometo de 1 etilpiridínio (KOKOTAILO; SCHLENKER; DWTER,1985; ERNST et al.,1989; DEREWINSKI et al., 2006).

De acordo com Wang et. al. (2014), a síntese da fase pura de ZSM-22 é ainda difícil, o que geralmente emprega um método hidrotérmico dinâmico e precisa de velocidade de agitação superior a 400 rpm para evitar a formação de fases contaminantes, como é o caso da cristobalita e da ZSM-5, ou até mesmo evitar a formação de material amorfo (MASIH et.al., 2007). Outro fator importante na síntese da ZSM-22 é o tempo de cristalização, que em geral é necessário tempos superiores à 48 horas para a síntese hidrotérmica convencional (JAMIL et al., 2014).

Conforme relatado por Hayasaka et al. (2007), a síntese de ZSM-22 pode ser dividida em dois passos: a nucleação seguida da etapa de cristalização. Os cristais assim formados são agregados em conjunto à medida que o tempo progride. A fim de produzir um pequeno comprimento uniforme de cristal, o tempo de envelhecimento deve ser prolongado para aumentar o número de núcleos produzidos. Porém, o aumento do tempo de cristalização é indesejado, uma vez que produz o crescimento de cristais e, após o tempo ótimo de cristalização, produz aparecimento de fases de impureza.

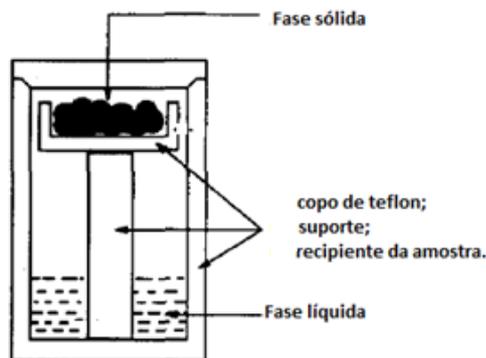
Outro método que vem sendo utilizado para a síntese da ZSM-22 é o método do gel seco. Diferentemente das rotas hidrotérmicas convencionais nas quais os materiais entram em contato direto com a água, o método do gel seco permite que os géis sólidos entrem em contato apenas com vapor e inibam o potencial de separação de fases. A utilização de géis homogêneos beneficia a formação da fase pura através da prevenção da cristalização não homogênea que ocorre no método hidrotérmico estático convencional (WEN et al., 2014).

### **3.10 Método do Gel Seco**

O método de conversão do gel seco (DCG) foi desenvolvido com sucesso pelos grupos da Schuth e Xu, que logo foi aplicado na síntese de vários materiais, como por exemplo, na

síntese da zeólita ZSM-5 (ZHANG et al., 2016). O DCG pode ser dividido em dois tipos: o método de transporte de fase de vapor (VPT) que se refere à conversão de um precursor amorfo seco num material completamente cristalino por contato com uma mistura de água orgânica em fase de vapor e o método de conversão assistido de vapor (SAC) que ocorre através do contato apenas com água em fase vapor (THOMA et al., 2001). Na Figura abaixo é possível observar o esquema utilizado para a síntese através do método do gel seco.

**Figura 6** - Esquema do recipiente utilizado para a síntese do gel seco



Fonte: KIM, et. al., 1993 (ADAPTADO).

A cristalização de zeólitos a partir de géis secos através do método VPT é de grande importância para aplicação prática, além de ser valiosa para a compreensão do mecanismo de cristalização de zeólitas (MATSUKATA; NISHIYAMA; UEYAMA, 1996). De acordo com Xu et al. (1990), uma vantagem da utilização do método do gel seco seria a redução do consumo de amins que é esperada através do método VPT, o que levaria à uma melhoria da produtividade da zeólita.

No trabalho de Modesto Neto (2011), foi sintetizada a zeólita ferrierita a partir do método do gel seco com a modificação das fontes de direcionador (etilenodiamina e pirrolidina), das fontes de alumínio (pseudoboehmita e sulfato de alumínio) e na porcentagem de semente utilizada (5, 10 e 15%) a uma temperatura de 160°C com 36 horas de cristalização. A partir deste estudo, pôde-se concluir de forma geral que a síntese pelo método de transporte em fase vapor com a adição de sementes resulta em materiais mais cristalinos.

Das doze amostras sintetizadas em seu trabalho, sete delas exibiram alta porcentagem de cristalinidade, com valores superiores a 90%, quando comparados com o padrão comercial. Ele também concluiu que na presença da pirrolidina, a fonte de alumínio apresentou uma grande influência na cristalinidade das amostras, porém ao utilizar a etilenodiamina como direcionador, este feito foi quase imperceptível. Isto permitiu afirmar que existem parâmetros

específicos para cada uma das sínteses a cristalizar e ainda que entre os métodos de preparação as condições de preparação do gel são específicas para cada um dos processos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese da zeólita ZSM-22 encontram-se presentes na Tabela 4.

**Tabela 4** - Reagentes utilizados na preparação das amostras sintetizadas de ZSM-22

Reagente	Pureza (%)	Fonte
Sulfato de alumínio	51-59	Merck
Sílica coloidal AS-40	40	Aldrich
Hidróxido de potássio	85	Sigma-Aldrich
1,6 Diaminohexano (HDMA)	99	Aldrich
Água destilada	-	-

Fonte: Autora, 2018.

### 4.2 Método de Síntese das Sementes da ZSM-22

As sementes utilizadas para as sínteses posteriores da ZSM-22 foram sintetizadas através do método hidrotérmico, em um reator Parr, modelo 4848 ReactorController. A composição do gel utilizada foi adaptada do trabalho dos pesquisadores Parmar e colaboradores (2015): 27 HDMA: 12 K<sub>2</sub>O: 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 90 SiO<sub>2</sub>: 3600 H<sub>2</sub>O, caracterizando assim as condições descritas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Parâmetros de síntese da amostra utilizada como semente para as sínteses das amostras de ZSM-22

Parâmetros	Valor
HDMA/SiO <sub>2</sub>	0,3
SAR (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	90
OH/SiO <sub>2</sub>	0,2
K <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	0,133

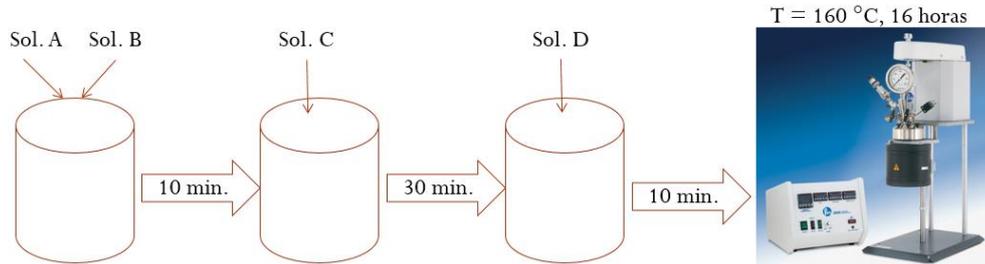
Fonte: Autora, 2018.

Foi necessário o preparo de quatro soluções para iniciar o procedimento para a preparação do gel precursor da ZSM-22:

- Solução A: o hidróxido de potássio foi solubilizado em 30% da quantidade total de água;
- Solução B: o 1,6 diaminohexano foi solubilizado em 30% da quantidade total de água;
- Solução C: o sulfato de alumínio foi solubilizado em 30% da quantidade total de água;
- Solução D: a sílica sol foi solubilizada em 10% da quantidade total de água.

Após o preparo das soluções, estas foram misturadas conforme apresentado na Figura 7.

**Figura 7** - Esquema da síntese do gel precursor da semente de ZSM-22



Fonte: Autora, 2018.

Inicialmente foram adicionadas em um béquer as soluções A e B que permaneceram em agitação por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se a solução C, e a mistura permaneceu em agitação por mais 10 minutos. Por fim, foi adicionada a solução D, deixando a mistura em agitação por mais 30 minutos. A amostra foi colocada no reator Parr de 1L permanecendo em uma agitação de aproximadamente 300 rpm por 16 horas a uma temperatura de 160°C. Após o tempo de cristalização, o reator Parr foi resfriado até a temperatura ambiente e a amostra foi retirada e submetida ao processo de filtração à vácuo sendo lavada com água destilada até que o pH da amostra fosse aproximadamente 7. Por fim, a amostra foi seca a uma temperatura de 100 °C.

### 4.3 Método 1 de Síntese das Amostras da ZSM-22

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas a partir de modificações nas composições de gel, conforme mostra a Tabela 6, representando a variação da razão HDMA/SiO<sub>2</sub>, da razão OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> do gel e a temperatura de cristalização.

**Tabela 6** - Variação dos parâmetros de síntese das amostras da ZSM-22

Parâmetro	(-)	0	(+)
HDMA/SiO <sub>2</sub>	0,15	0,3	0,6
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,1	-	0,2
Temperatura (°C)	140	-	160

Fonte: Autora, 2018.

A partir do planejamento experimental foram realizados 12 experimentos divididos em 4 grupos de acordo com a basicidade e a temperatura de cristalização conforme a tabela abaixo:

**Tabela 7** - Planejamento experimental das sínteses das amostras da ZSM-22 realizadas pelo Método 1

Grupo	Código da síntese	Composição do gel					Temp. (°C)	Sementes (%)
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OH/SiO <sub>2</sub>	HDMA/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>			
1	Z1	90	0,2	0,15	40	160	10	
	Z2	90	0,2	0,3	40	160	10	
	Z3	90	0,2	0,6	40	160	10	
2	Z4	90	0,1	0,15	40	160	10	
	Z5	90	0,1	0,3	40	160	10	
	Z6	90	0,1	0,6	40	160	10	
3	Z7	90	0,2	0,15	40	140	10	
	Z8	90	0,2	0,3	40	140	10	
	Z9	90	0,2	0,6	40	140	10	
4	Z10	90	0,1	0,15	40	140	10	
	Z11	90	0,1	0,3	40	140	10	
	Z12	90	0,1	0,6	40	140	10	

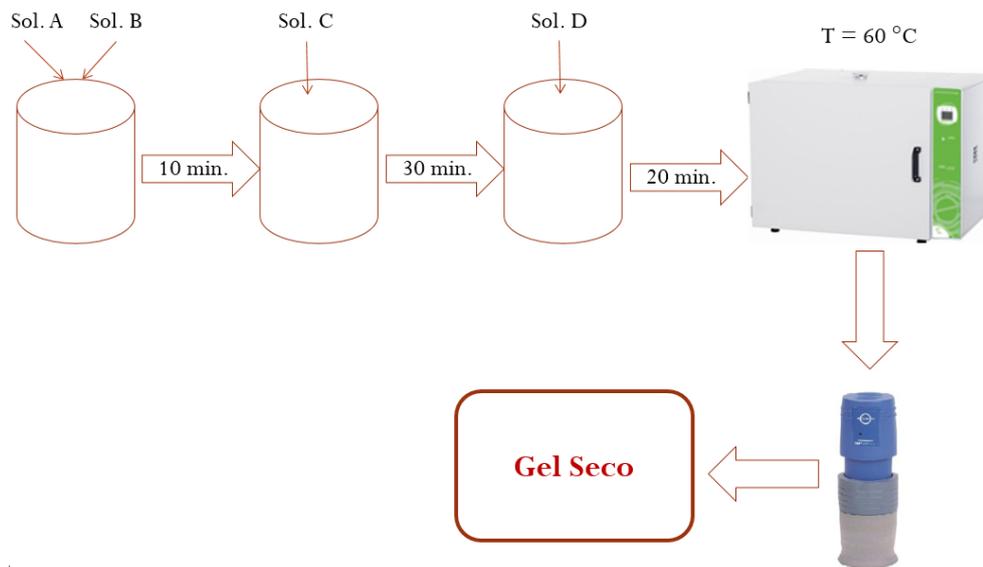
Fonte: Autora, 2018.

Foi necessário o preparo de quatro soluções para iniciar o procedimento para a preparação do gel precursor da ZSM-22:

- Solução A: o hidróxido de potássio foi solubilizado em 30% da quantidade total de água;
- Solução B: o sulfato de alumínio foi solubilizado em 30% da quantidade total de água;
- Solução C: a sílica sol foi solubilizada em 10% da quantidade total de água.
- Solução D: a semente foi dissolvida em 20% da quantidade total de água.

Então as soluções são misturadas na seguinte ordem:

**Figura 8** - Esquema da síntese do gel seco utilizado na síntese das amostras da ZSM-22



Fonte: Autora, 2018.

Inicialmente as soluções A e B foram misturadas e permaneceram em agitação por 10 minutos. Em seguida foi adicionada a solução C e então a mistura final permaneceu em agitação por 30 minutos. Por fim foi adicionada a solução D e a mistura permaneceu em agitação por mais 20 minutos.

Ao término deste tempo, o béquer contendo a mistura foi submetido a aquecimento em uma estufa a 80 °C até que o gel estivesse seco. O sólido formado foi então moído através de um moinho, modelo IKA A11 basic. Este procedimento foi repetido três vezes e cada moagem foi realizada por 30 segundos.

Terminada a moagem do material, o sólido resultante foi então inserido em copos de teflon, suportados no recipiente da amostra que continham a solução de direcionador com água destilada na razão de 1:1 conforme apresentado na Figura 6 do tópico 3.10. Por fim os recipientes das amostras foram inseridos em autoclaves e submetidos à devida temperatura de cristalização na estufa. Retirada as amostras da estufa, estas foram submetidas ao processo de filtração à vácuo com água destilada até a amostra atingir um pH neutro e por fim a amostra foi seca na estufa a uma temperatura de 100 °C.

#### 4.4 Método 2 de Síntese das Amostras da ZSM-22

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas a partir de modificações nas composições de gel variando a razão HDMA/SiO<sub>2</sub>, da razão OH/SiO<sub>2</sub> do gel mantendo a temperatura constante a 140 °C, conforme a Tabela 8.

**Tabela 8** - Planejamento experimental das sínteses das amostras da ZSM-22 realizadas pelo Método 2

Grupo	Código da síntese	Composição do gel					Temp. (°C)	Sementes (%)
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OH/SiO <sub>2</sub>	HDMA/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
5	Z13	90	0,2	0,15	40	140	10	
	Z14	90	0,2	0,3	40	140	10	
	Z15	90	0,2	0,6	40	140	10	
6	Z16	90	0,1	0,15	40	140	10	
	Z17	90	0,1	0,3	40	140	10	
	Z18	90	0,1	0,6	40	140	10	

Fonte: Autora, 2018.

No método 2, ao invés do gel seco e da solução de direcionador serem mantidas em recipientes separados, houve o contato direto entre o sólido do gel seco e o direcionador no copo de teflon, enquanto que o recipiente da amostra continha apenas água destilada na proporção de 1:1 com o direcionador.

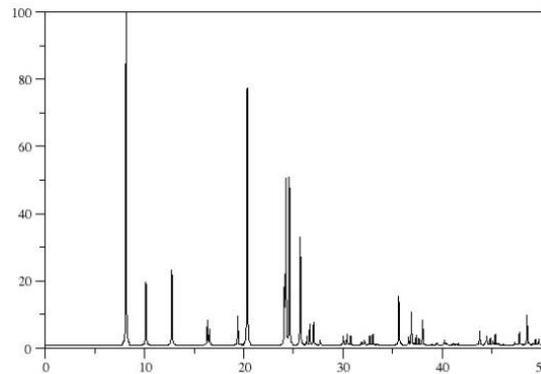
## 4.5 Caracterização das Amostras

### 4.5.1 Difração de Raios-X

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, utilizando o método do pó. Estas análises foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando uma radiação CuK $\alpha$ , que passa por um filtro de níquel. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 3 e 40 graus com uma velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°. A partir dos difratogramas obtidos foi possível observar se houve a formação da estrutura TON, o grau de cristalinidade das amostras e a presença de fases contaminantes.

Os difratogramas obtidos foram analisados em comparação com o difratograma padrão encontrado no banco de dados da IZA, que se encontra na Figura 9.

**Figura 9** - Difratoograma comparativo de uma amostra de estrutura TON apresentada pela IZA



Fonte: IZA, 2018.

Os principais picos analisados para a formação da estrutura da ZSM-22 estão compreendidos entre aproximadamente 18,5-19,5°, 20-21°, 23-25° e 25,1-26,1° (IZA, 2018). A partir do cálculo da área destes picos foram então realizados cálculos da cristalinidade das amostras, calculada através da equação (02):

$$C(\%) = \frac{\sum \text{áreas (amostra)} * 100}{\sum \text{áreas (padrão)}} \quad (02)$$

Sendo C a cristalinidade da amostra em porcentagem, o numerador da equação é referente ao somatório das áreas dos picos da amostra analisada e o denominador é referente ao somatório das áreas dos picos da amostra padrão que será a amostra que apresente um maior somatório de áreas.

#### 4.5.2 Análises Termogravimétricas

As amostras foram analisadas em um equipamento utilizando uma termobalança modelo DTG 60 da SHIMADZU, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura ambiente a 800 °C utilizando uma atmosfera dinâmica de ar sintético como gás de arraste com fluxo de 50 mL/min.

#### 4.5.3 Calcinação

As amostras selecionadas antes de serem submetidas à análise de BET e de TPD-NH<sub>3</sub> foram submetidas a um processo de calcinação com o objetivo de eliminar o direcionador contido nos poros do material. A calcinação foi iniciada com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 550 °C na atmosfera de nitrogênio. Após a temperatura atingir 550 °C, a atmosfera foi modificada para ar sintético, permanecendo nestas condições por 6 horas.

#### 4.5.4 *Determinação da Área Superficial Específica*

O equipamento utilizado nas análises de BET será o Micromeritics ASAP 2020 com o software versão 3. As amostras foram desgaseificadas por 12 horas, utilizando gás nitrogênio a 77 K, para garantir que o carvão esteja livre de material orgânico. A adsorção e dessorção do N<sub>2</sub> foram realizadas a 350 °C.

#### 4.5.5 *TPD-NH<sub>3</sub>*

As amostras inicialmente foram submetidas a um aquecimento programado com uma taxa de aquecimento de 10 °/min até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 60 minutos com um fluxo contínuo de Hélio de 30 mL/min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até uma temperatura de 100°C permanecendo nesta temperatura por 45 minutos com um fluxo composto de 2% de NH<sub>3</sub> e 98% de hélio. Por fim, as amostras foram aquecidas até 800°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min enquanto os dados de dessorção eram registrados.

Para a quantificação dos sítios ácidos fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana.

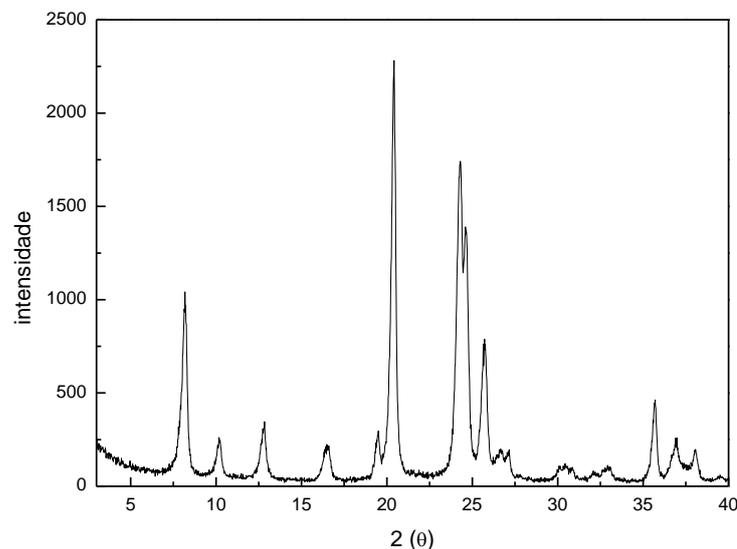
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na presente seção serão discutidos os resultados obtidos das sínteses da ZSM-22, obtidos a partir do método apresentado anteriormente e também da semente sintetizada e utilizada na síntese das amostras da ZSM-22.

### 5.1 Caracterizações da Amostra Utilizada Como Semente

Na Figura 10 encontra-se o difratograma da amostra utilizada como semente, sintetizada segundo o item 4.2, nas sínteses das amostras da zeólita ZSM-22, a partir da qual se pode observar que a amostra apresentou uma estrutura pura e cristalina apresentando todos os picos característicos da estrutura da ZSM-22 e sem a presença de fases contaminantes.

**Figura 10** - Difratograma da Amostra utilizada como Semente

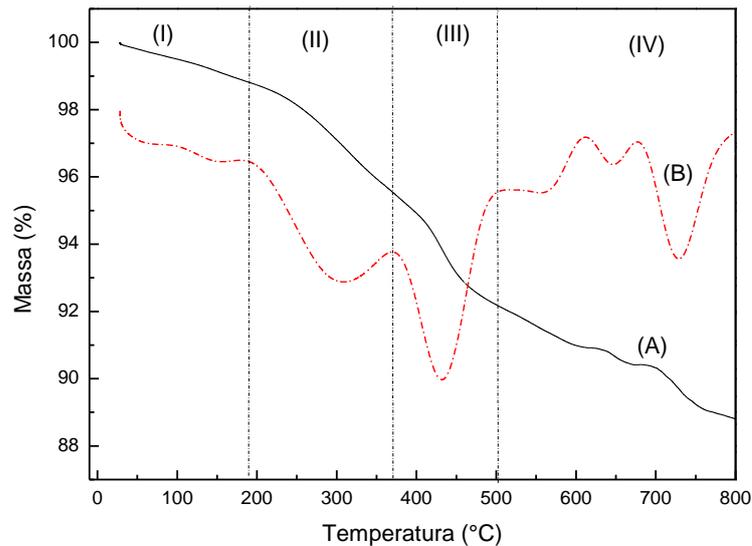


Fonte: Autora, 2018.

Na Figura 11 encontram-se as curvas de análises termogravimétricas da amostra utilizada como semente. O gráfico apresenta às curvas de TG e DTG. A partir da curva da TG (A) observa-se uma perda de massa de aproximadamente 11,1% com o aumento gradual da temperatura até 800 °C, sendo este um valor aproximado ao que se encontra na literatura (SOUSA et al., 2017). A partir da curva (B) pode-se observar a ocorrência de 4 eventos. O evento I, que ocorre no intervalo de 30-150 °C refere-se à dessorção de água que estava fracamente ligada à superfície da ZSM-22; o evento II ocorrido entre 150-370 °C é referente à dessorção do direcionador orgânico que se encontrava fracamente ligado à superfície da ZSM-22. O evento III, compreendido entre 370-500 °C é referente à decomposição térmica do direcionador orgânico que estava fortemente ligado à superfície e também nos poros da

ZSM-22. Por fim, o evento IV que está representado no intervalo de 500-800 °C se refere à perda de água estrutural por condensação dos grupos silanol e também à remoção de quaisquer fragmentos formados a partir do modelo orgânico. A medição da perda de massa em cada evento foi realizada utilizando a curva de DTG e os resultados foram organizados na Tabela 9.

**Figura 11** - Análise termogravimétrica da semente. (A) curva de TG e (B) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

**Tabela 9** - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas para cada evento ocorrido

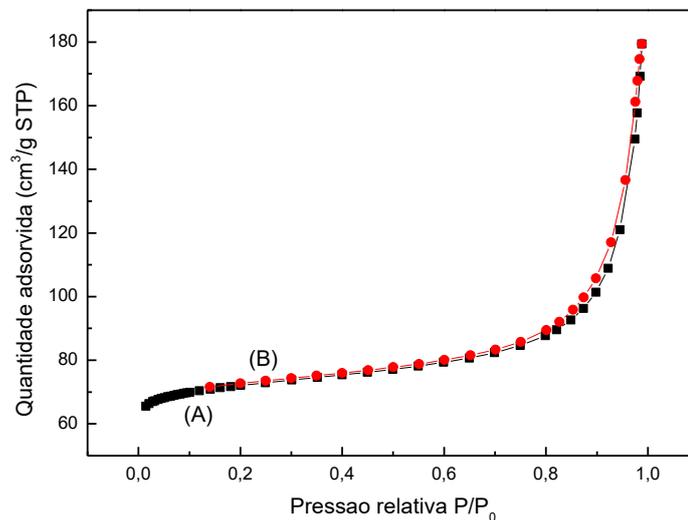
Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
I	30-150	1
II	150-370	3,5
III	370-500	3,7
IV	500-800	2,9

Fonte: Autora, 2018.

Na figura 12 se encontram as isotermas de adsorção de nitrogênio para a semente, a partir de onde é possível observar que a amostra apresentou uma curva de adsorção/dessorção do tipo I, que é característico de materiais microporosos. A partir desta análise foram também determinadas as propriedades superficiais da amostra, que se encontram resumidas na Tabela 10. Ao comparar os resultados obtidos para a análise de BET da semente produzida com o resultado obtido no trabalho de Parmar et al. (2015), pode-se observar que a semente

apresentou valores maiores para as áreas e volume de microporos que a amostra apresentada no trabalho referido que serviu de base para a fabricação da semente.

**Figura 12** - Curva de (a) Adsorção/(b) Dessorção da amostra utilizada como semente



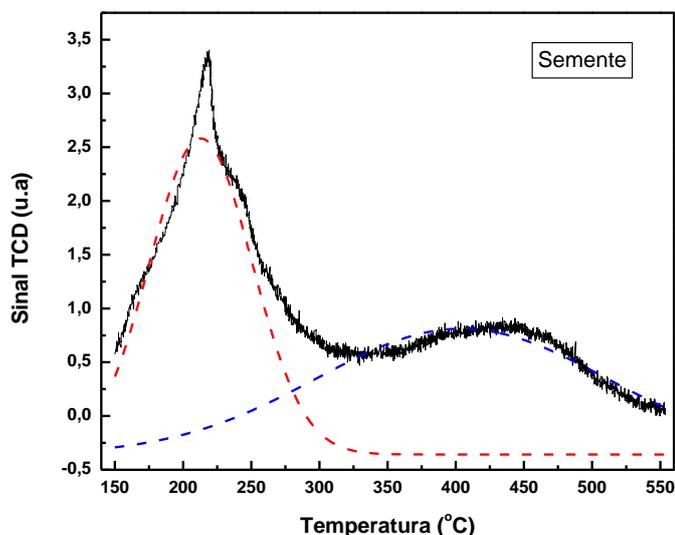
Fonte: Autora, 2018.

**Tabela 10** - Propriedades superficiais da amostra utilizada como semente

Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g	Área da Superfície Externa m <sup>2</sup> /g	Área de Microporos m <sup>2</sup> /g	Volume de Microporos cm <sup>3</sup> /g
Semente	272	46	226	0,0912
Parmar, et. al., 2015	160	16	144	0,052

Fonte: Autora, 2018.

Na Figura 13 é observada a curva de dessorção programada para a amostra dazeólita ZSM-22 utilizada como semente. A figura apresenta dois picos distintos, sendo o primeiro característico de sítios ácidos fracos e médios (sítios ácidos de Bronsted) que está compreendido entre aproximadamente 150 – 300 °C e o segundo característico de sítios ácidos fortes (sítios ácidos de Lewis) que está compreendido entre 300 – 550 °C. A partir do gráfico foi calculada a quantidade de sítios ácidos fracos, fortes e totais da amostra conforme apresentado a Tabela 11. Ao comparar os resultados obtidos para a semente produzida com os resultados apresentados por Parmar et al. (2015), observa-se que a semente apresentou uma quantidade de sítios ácidos superior a amostra apresentada no referido trabalho.

**Figura 13** - Curva de TPD-NH<sub>3</sub> da semente

Fonte: Autora, 2018.

**Tabela 11** - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais da semente

Amostra	Sítios ácidos	Sítios ácidos	Sítios ácidos totais ( $\mu\text{mol/g}$ )
	fracos ( $\mu\text{mol/g}$ )	fortes ( $\mu\text{mol/g}$ )	
Semente	398	232	630
Parmar, et. al., 2015	71,3	7,5	78,8

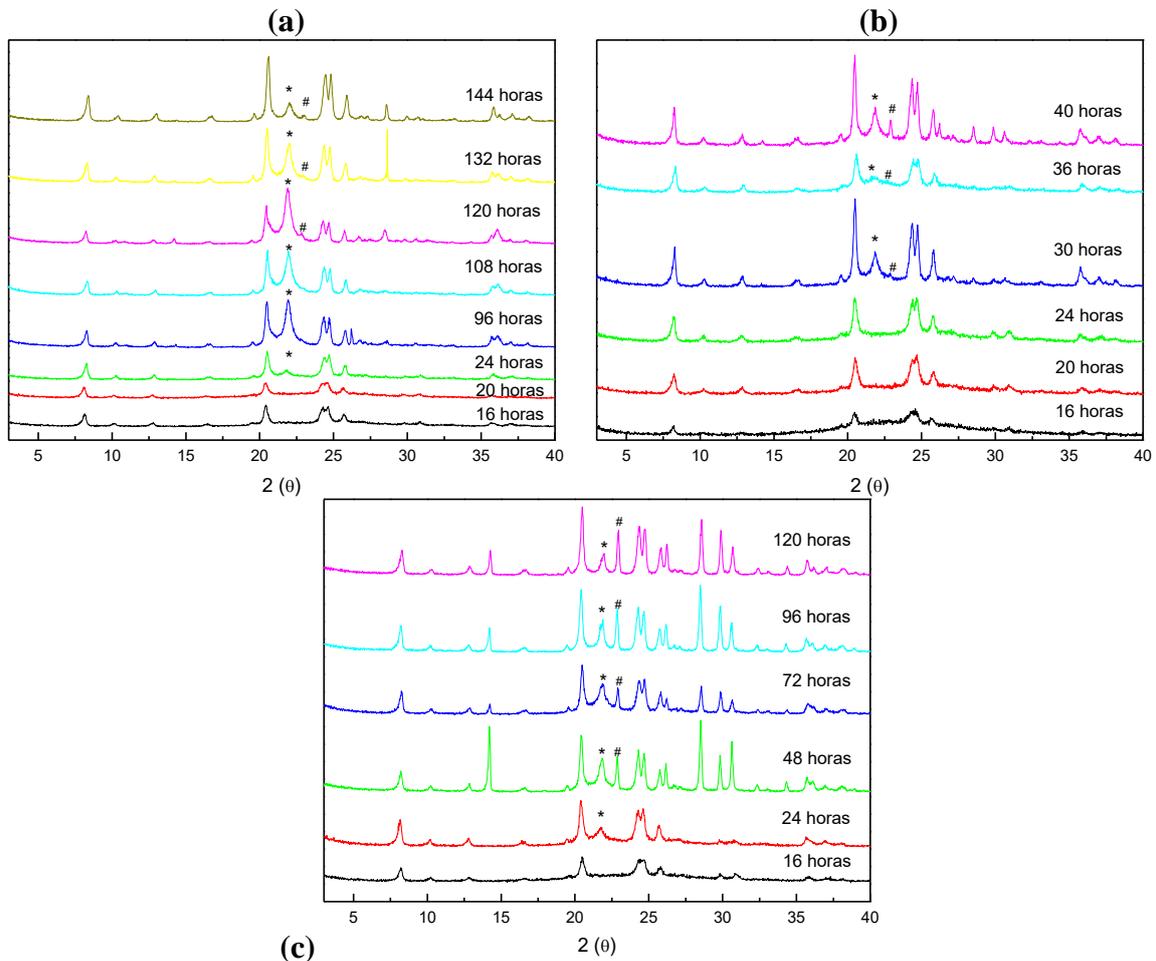
Fonte: Autora, 2018.

## 5.2 Difractometria de Raios-X (DRX) das Amostras Sintetizadas pelo Método 1

### 5.2.1 Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 1

Na Figura 14 é possível observar o difratograma comparativo para as sínteses do Grupo 1 (sintetizadas a 160 °C e com basicidade igual a 0,2). A partir de 16 horas as amostras já apresentam a presença dos picos da ZSM-22, porém elas possuem uma predominância de fase amorfa. A partir de 24 horas de cristalização as sínteses Z1 e Z2 começaram a apresentar a presença de um pico contaminante característico da estrutura da cristobalita, que está compreendido entre aproximadamente 21-22,5° (Apêndice A), enquanto na síntese Z3 a presença do pico contaminante da cristobalita só ocorre com 30 horas juntamente com a presença de um pico característico da estrutura da zeólita ZSM-5 que está compreendido entre aproximadamente 22,5-23,5° (Apêndice B). Para a síntese Z1 o pico de contaminação da ZSM-5 ocorre com 48 horas enquanto na síntese Z2 ocorre com 96 horas de cristalização.

**Figura 14** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 1: (a) Z1; (b) Z2; (c) Z3.

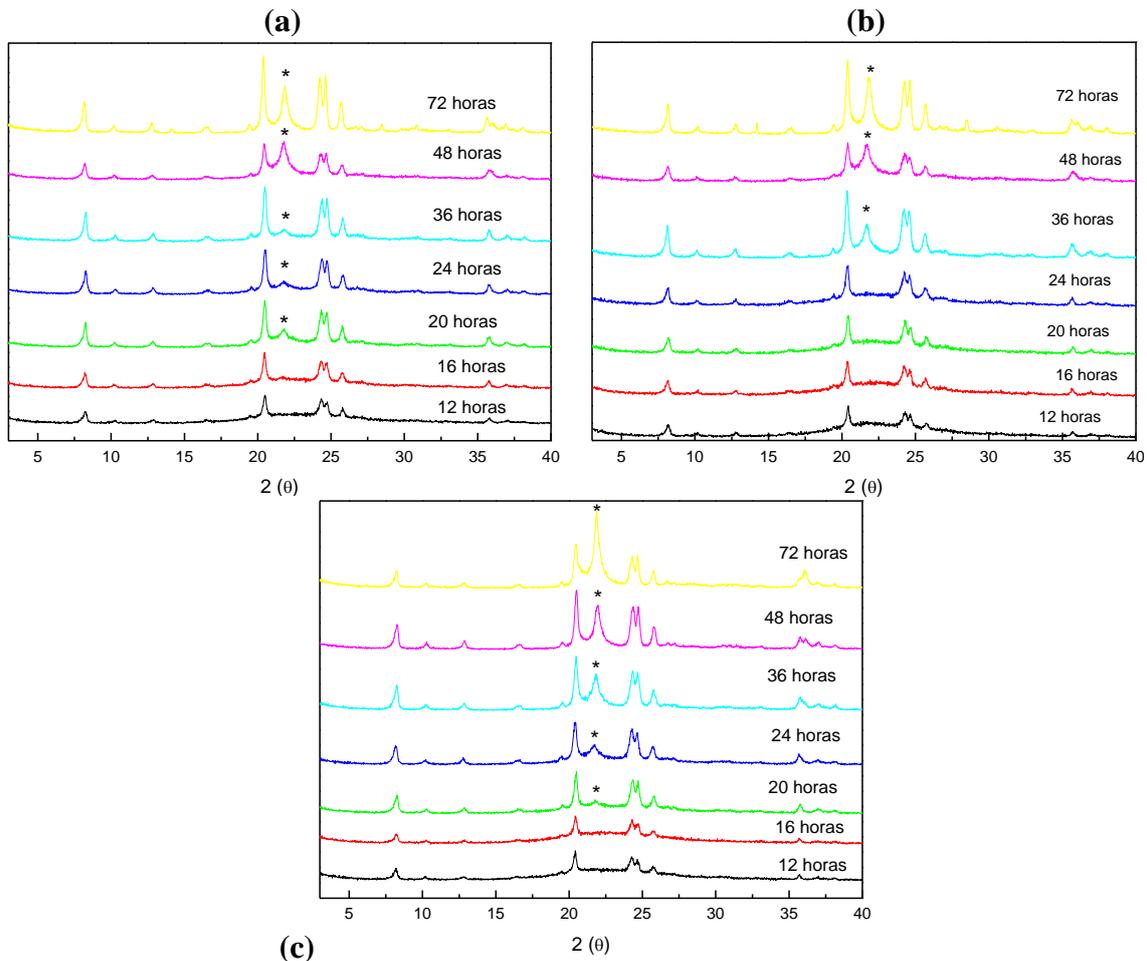


Fonte: Autora, 2018. (\*) pico característico da cristobalita; (#) pico característico da ZSM-5.

### 5.2.2 Difratogramas comparativos das sínteses do grupo 2

Na Figura 15 é possível observar o difratograma comparativo para as sínteses do Grupo 2 (sintetizadas a 160 °C e com basicidade igual a 0,1). A partir de 12 horas as amostras já apresentam a presença dos picos da ZSM-22, porém elas possuem uma predominância de fase amorfa. A partir de 20 horas de cristalização as sínteses Z4 e Z6 começam a apresentar o pico de contaminação característico da cristobalita enquanto a síntese Z5 apresenta a pico de contaminação a partir de 36 horas.

**Figura 15** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 2: (a) Z4; (b) Z5; (c) Z6.



Fonte: Autora, 2018. (\*) pico característico da cristobalita.

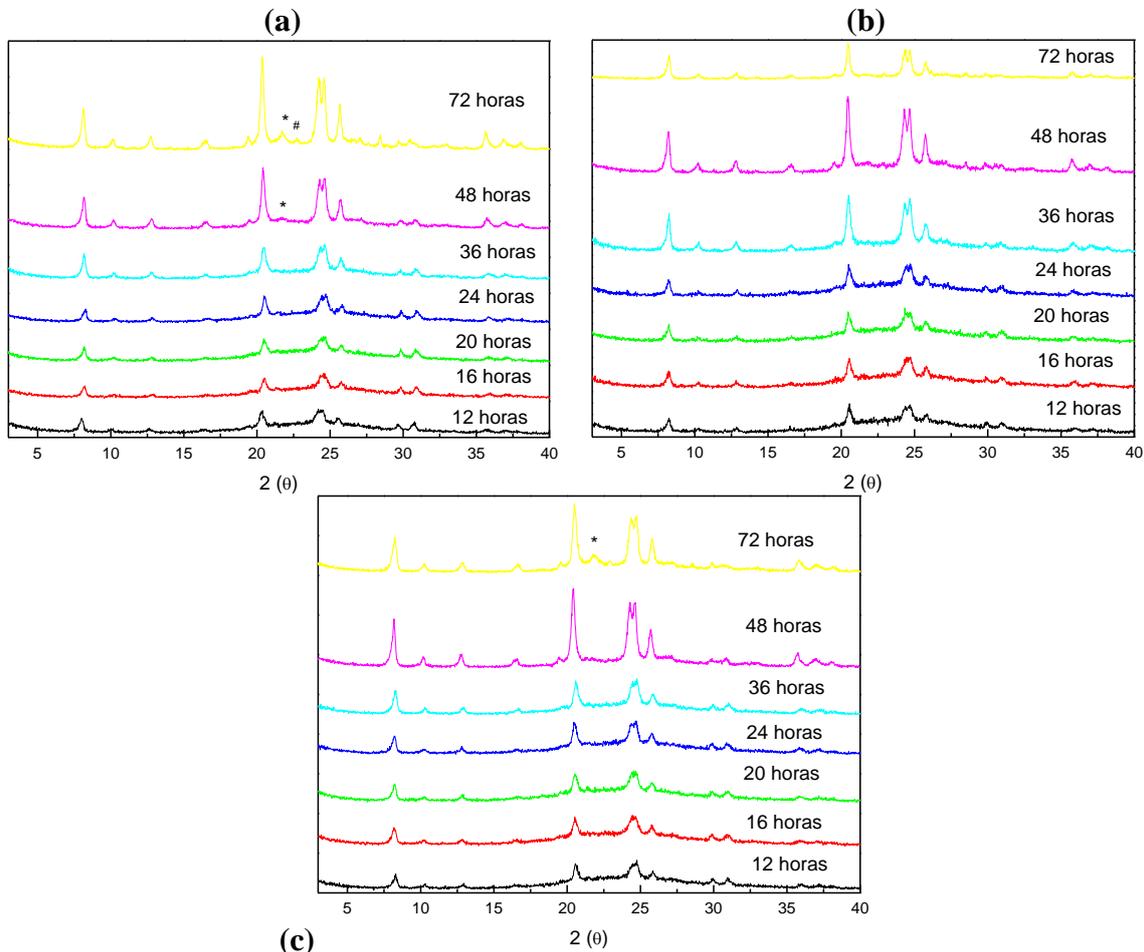
Ao comparar as sínteses dos grupos 1 e 2, foi observado que com a diminuição da basicidade de 0,2 para 0,1 a contaminação por ZSM-5 foi eliminada. Fator que pode ser explicado tendo em vista que é esperado que quanto maior a basicidade do meio reacional mais rápido se atingirá o estado de supersaturação, e conseqüentemente, havendo uma aceleração da cristalização dos materiais, logo, com a diminuição da basicidade, há menor chance de ocorrência de contaminação na estrutura das amostras.

### 5.2.3 Difratogramas comparativos das sínteses do grupo 3

Na Figura 16 é possível observar o difratograma comparativo para as sínteses do Grupo 3 (sintetizadas a 140 °C e com basicidade igual a 0,2). A partir de 12 horas as amostras já apresentam a presença dos picos da ZSM-22, porém elas possuem uma predominância de fase amorfa. A síntese Z7 começa a apresentar o pico contaminante característico da cristobalita a partir de 48 horas de cristalização e o pico contaminante da ZSM-5 a partir de 72 horas,

enquanto a síntese Z9 começa a apresentar o pico contaminante da cristobalita com 72 horas e não apresenta contaminação por ZSM-5, e a síntese Z8 não apresenta contaminações.

**Figura 16** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 3: (a) Z7; (b) Z8; (c) Z9.



Fonte: Autora. 2018. (\*) pico característico da cristobalita; (#) pico característico da ZSM-5.

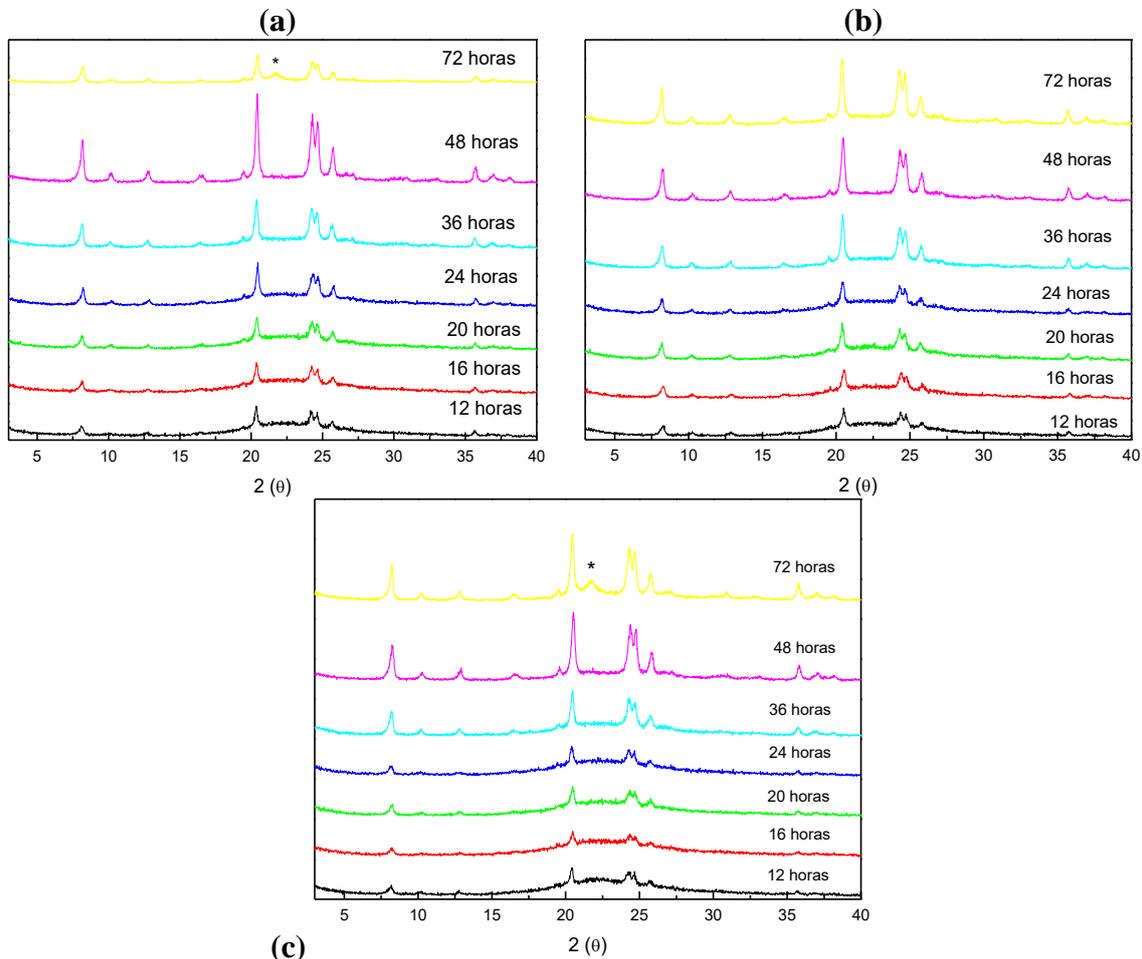
Ao comparar as sínteses do grupo 1 e 3, pode-se observar que a diminuição da temperatura de 160 °C para 140 °C fez com que a contaminação das amostras acontecessem em tempos de cristalização maiores e para o caso da síntese Z8 a contaminação não aconteceu.

#### 5.2.4 Difratogramas comparativos das sínteses do grupo 4

Na Figura 17 é possível observar o difratograma comparativo para as sínteses do Grupo 4 (sintetizadas a 140 °C e com basicidade igual a 0,1). A partir de 12 horas as amostras já apresentam a presença dos picos da ZSM-22, porém elas possuem uma predominância de fase amorfa. As sínteses Z10 e Z11 apresentam a partir de 72 horas de cristalização o pico de

contaminação característica da cristobalita enquanto a síntese Z11 não apresenta contaminação.

**Figura 17** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 4: (a) Z10; (b) Z11; (c) Z12.



Fonte: Autora. 2018. (\*) pico característico da cristobalita.

Ao comparar as sínteses dos grupos 2 e 4 pode-se observar que ambos não apresentam a presença do pico de contaminação característico da ZSM-5 e que ao diminuir a temperatura de 160 °C para 140 °C a contaminação das amostras acontecem com um maior tempo de cristalização. Ao comparar as sínteses do grupo 3 e 4 pode-se observar que a diminuição da basicidade de 0,2 para 0,1 inibe a formação do pico de contaminação da ZSM-5.

### 5.2.5 Cristalinidade das amostras Sintetizadas pelo Método 1

A partir dos difratogramas apresentados na seção anterior foi calculada a cristalinidade de cada amostra utilizando a equação (1) anteriormente apresentada. Os resultados obtidos para o cálculo da cristalinidade das amostras juntamente com a estrutura formada estão resumidos no Anexo III.

A amostra que apresentou o maior somatório das áreas do pico e não exibiu picos de estruturas contaminantes foi a amostra da síntese Z10 com 48 horas de cristalização, por isso, ela foi considerada a amostra padrão, ou seja, ela apresentará cristalinidade 100%.

Pode-se observar que nas amostras do grupo 1 e do grupo 2 não ocorreu a formação da ZSM-22 na sua forma pura. Para tempos pequenos de cristalização é observada a formação de uma mistura de ZSM-22 com fase amorfa, com o passar do tempo, ocorreu um aumento na intensidade dos picos das amostras e também a perda da parte amorfa, porém ocorreu a formação de picos de estruturas contaminantes.

Para as sínteses do grupo 3 e 4, foi possível obter para algumas das sínteses a estrutura da ZSM-22 na sua forma pura a partir de 36 horas, podendo concluir assim que com a diminuição da temperatura de cristalização é possível controlar a formação de picos de estruturas contaminantes na estrutura da ZSM-22 para uma determinada faixa de tempo de cristalização.

Tendo em vista que a obtenção da estrutura da ZSM-22 na sua forma pura e cristalina só foi possível para as sínteses dos grupos 3 e 4, as próximas análises foram realizadas somente para a amostra de cada síntese que apresentou a maior cristalinidade sem a presença de picos contaminantes. As amostras escolhidas bem como suas cristalinidades relativas encontram-se na Tabela 12.

**Tabela 12** - Cristalinidade das amostras escolhidas dos grupos 3 e 4

Síntese	Tempo de cristalização (h)	Cristalinidade relativa (%)
Z7	48	80
Z8	48	66
Z9	48	96
Z10	48	100
Z11	72	76
Z12	48	76

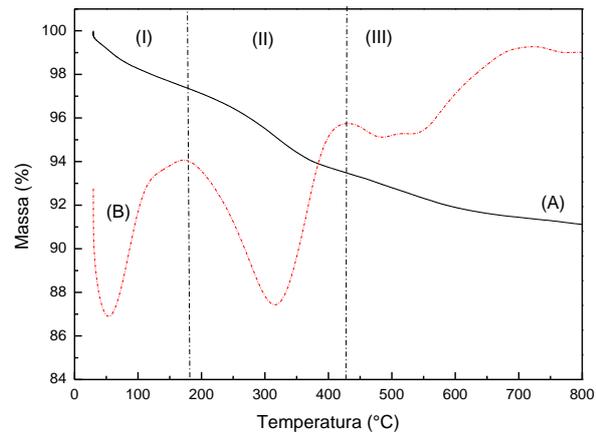
Fonte: Autora, 2018.

### 5.3 Análises Termogravimétricas Sintetizadas pelo Método 1

As análises termogravimétricas foram realizadas para as amostras que apresentaram a maior cristalinidade de cada síntese dos grupos 3 e grupo 4.

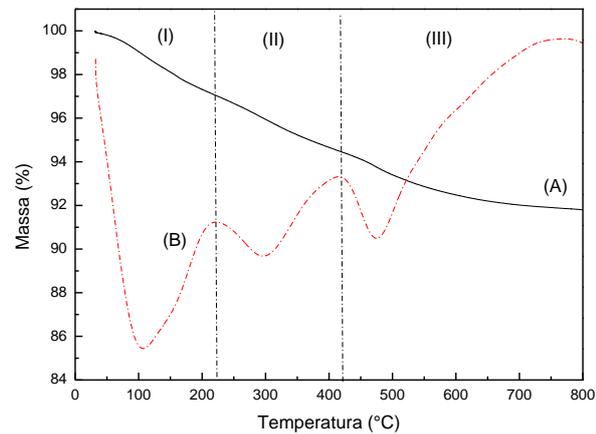
Nas figuras 18, 19 e 20 encontram-se os gráficos referentes a análise termogravimétrica das amostras das sínteses Z7, Z8 e Z9 respectivamente. As curvas de percentual de perda de massa e de DTG apresentam perfis com comportamento bastante semelhante, exibindo, basicamente, três eventos de perdas de massa.

**Figura 18** - Análise termogravimétrica da amostra Z7 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



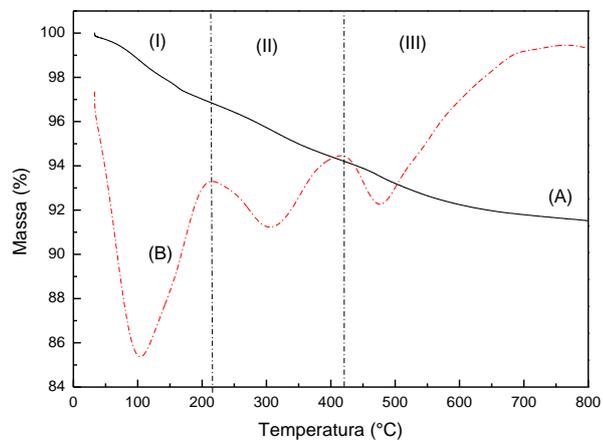
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 19** - Análise termogravimétrica da amostra Z8 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 20** - Análise termogravimétrica da amostra Z9 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

A partir da curva de TG observou-se que as amostras apresentaram uma perda de massa de 8,9, 8,2 e 8,5 % respectivamente. A partir da curva de DTG é possível determinar o evento ocorrido em cada faixa de temperatura. O evento (I) é atribuído à dessorção de água que estava fracamente ligada à superfície da ZSM-22; o evento II é referente à dessorção do direcionador orgânico que se encontrava ligado à superfície da ZSM-22, e o evento III se refere à perda de água estrutural por condensação dos grupos silanol e também à remoção de quaisquer fragmentos formados a partir do modelo orgânico. (SOUZA et al.; 2017). Na Tabela 13 estão apresentadas a medição da perda de massa e a faixa de temperatura para cada evento.

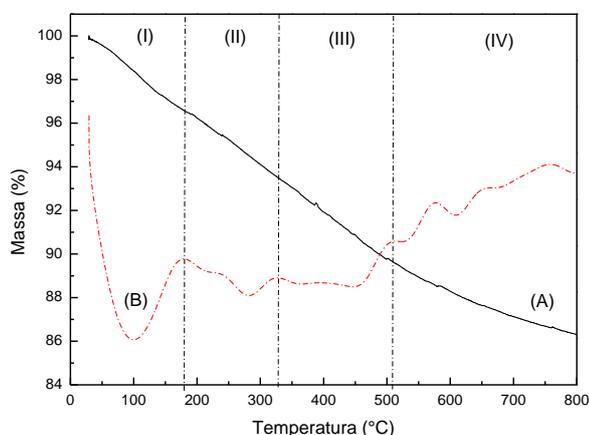
**Tabela 13** - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z7, Z8 e Z9 com 48 horas de cristalização

Evento Amostra	Perda de massa (%)/Faixa de temperatura (°C)			Perda de massa total
	Evento I (30-220 °C)	Evento II (220-430°C)	Evento (III) (430-800°C)	
Z7	3,2	3,3	2,4	8,9
Z8	3	2,7	2,5	8,2
Z9	3,2	2,7	2,6	8,5

Fonte: Autora, 2018.

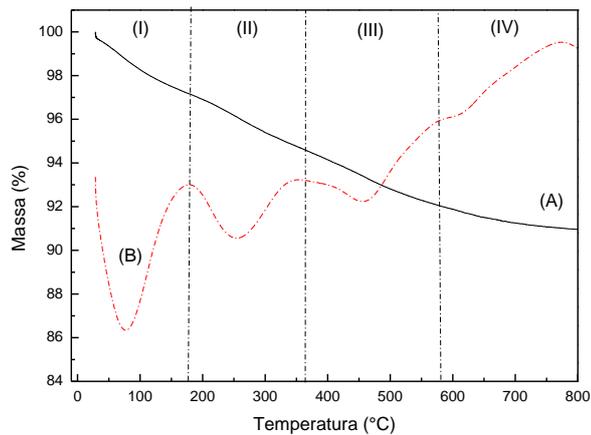
Nas Figuras 21, 22 e 23 encontram-se os gráficos das análises termogravimétricas referentes às amostras das sínteses Z10 com 48 horas, Z11 com 72 horas e Z12 com 48 horas de cristalização, respectivamente, a partir das quais se pode observar que todas apresentam perfis de comportamento com a presença de quatro eventos.

**Figura 21** - Análise termogravimétrica da amostra Z10 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



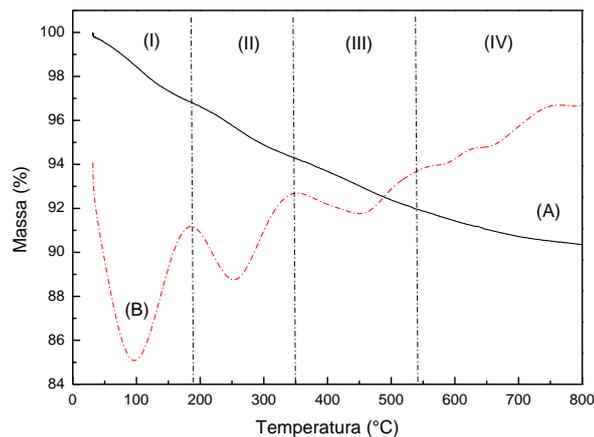
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 22** - Análise termogravimétrica da amostra Z11 com 72 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 23** - Análise termogravimétrica da amostra Z12 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

A partir da curva de TG observou-se que as amostras apresentaram uma perda de massa de 13,7, 8,7 e 9,7 % respectivamente. A partir da curva de DTG é possível determinar o evento ocorrido em cada faixa de temperatura. O evento I é atribuído à dessorção de água que estava fracamente ligada à superfície da ZSM-22; o evento II é referente à dessorção do direcionador orgânico que se encontrava fracamente ligado à superfície da ZSM-22; o evento III é referente à dessorção do direcionador orgânico que se encontrava fortemente ligado à superfície da ZSM-22, e o evento IV se refere à perda de água estrutural por condensação dos grupos silanol e também à remoção de quaisquer fragmentos formados a partir do modelo orgânico (SOUZA et al.; 2017). Na Tabela 14 estão apresentadas a medição da perda de massa e a faixa de temperatura para cada evento.

**Tabela 14** - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z10 com 48 horas, Z11 com 72 horas e Z12 com 48 horas de cristalização

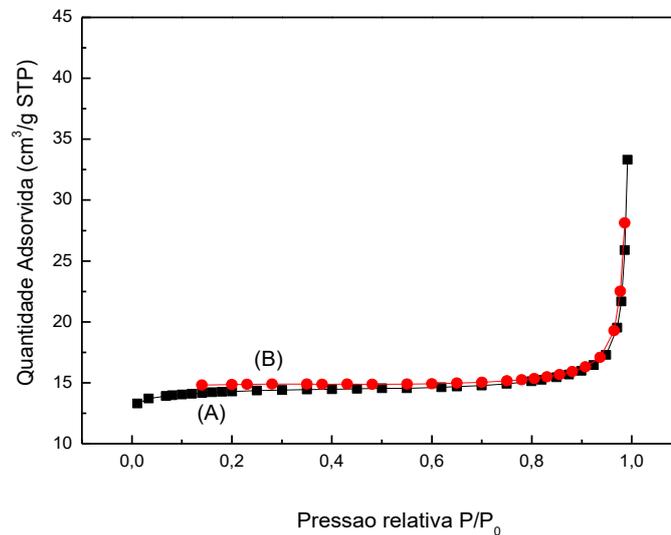
Evento Amostra	Perda de massa (%)/Faixa de temperatura (°C)				Perda de massa total
	Evento I (30 – 180 °C)	Evento II (180-330°C)	Evento III (330-510°C)	Evento IV (510-800°C)	
Z10	4,4	2,1	3,9	3,3	13,7
Z11	2,9	2,1	2,3	1,4	8,7
Z12	3,1	2,4	2,2	2	9,7

Fonte: Autora, 2018.

#### 5.4 Análises de área superficial (BET) das amostras sintetizadas pelo Método 1

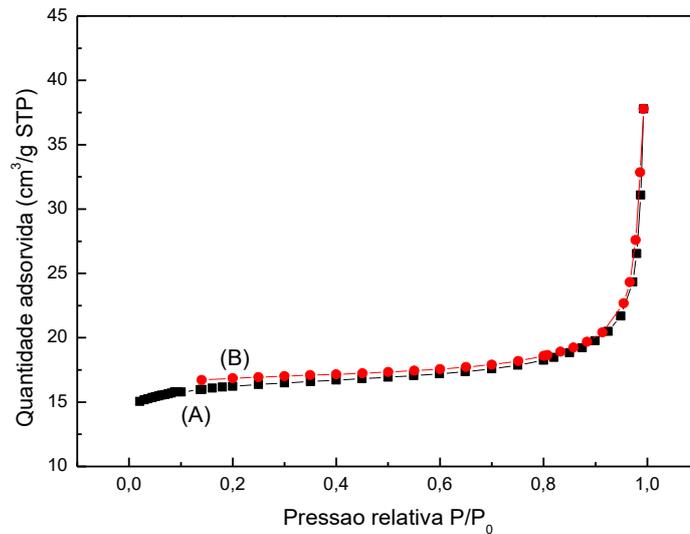
As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das amostras de ZSM-22 com maiores cristalinidades do grupo 4 estão apresentadas nas Figuras 24 a 26. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram uma histerese do tipo I, que é característica de materiais microporosos, o que está de acordo com o trabalho de Del Campo et al. (2018).

**Figura 24** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z10 com 48 horas de cristalização (Amostra padrão)



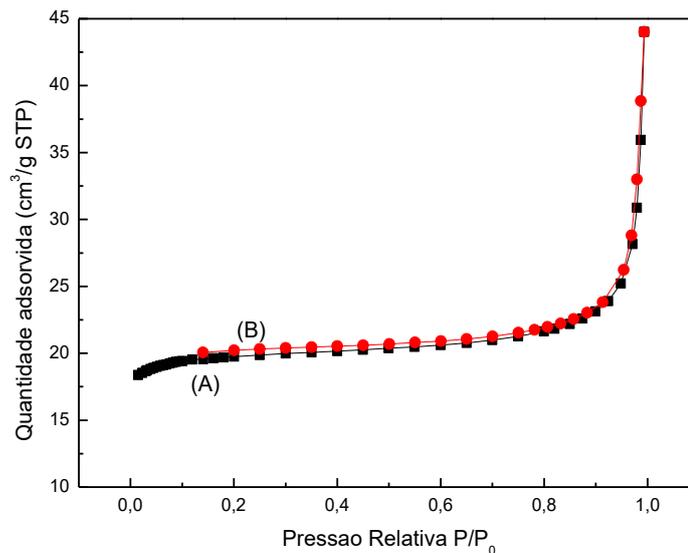
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 25** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z11 com 72 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 26** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z12 com 48 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

A partir da análise de BET foram também obtidos os dados referentes propriedades superficiais das amostras analisadas, que se encontram resumidos na Tabela 15. A amostra da síntese Z12 com 48 horas de cristalização apresentou o melhor resultado em relação às outras amostras. Pode-se observar com o aumento da razão HDMA/ SiO<sub>2</sub> houve um aumento na área superficial e também no volume de microporos das amostras. Os resultados de área obtidos neste trabalho para as amostras sintetizadas a partir do método 1 se apresentam muito próximos aos relatados na literatura por Li et al. (2017).

**Tabela 15** - Propriedades superficiais das amostras das sínteses Z10, Z12 com 48 horas e Z11 com 72 horas de cristalização

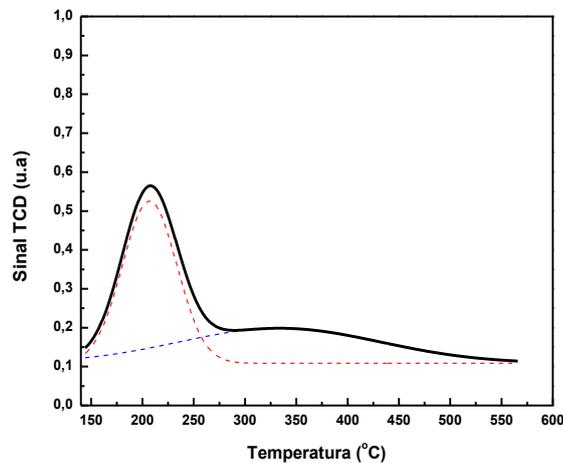
Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g	Área da Superfície Externa m <sup>2</sup> /g	Área de Microporos m <sup>2</sup> /g	Volume de Microporos cm <sup>3</sup> /g
Z10 (Amostra padrão)	48	5	43	0,0198
Z11	62	9	53	0,02111
Z12	76	7	69	0,0276

Fonte: Autora, 2018.

### 5.5 Dessorção a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) das amostras sintetizadas pelo Método 1

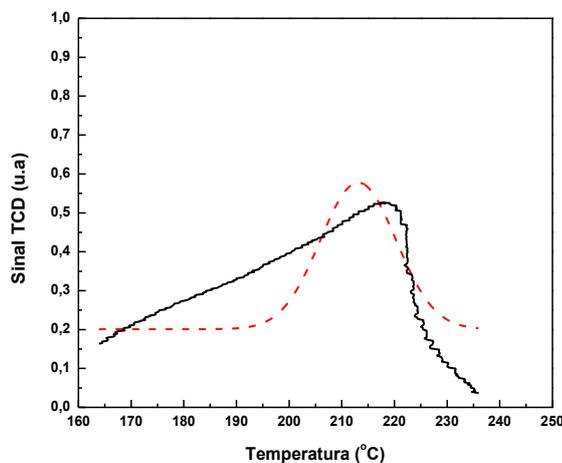
As análises de TPD-NH<sub>3</sub> foram realizadas para as sínteses do grupo 4 com 48 horas de cristalização. Nas figuras 27, 28 e 29 se encontram o gráfico referente a análise de TPD-NH<sub>3</sub> das sínteses Z10, Z11 e Z12 respectivamente.

**Figura 27** - Análise de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra da síntese Z10 com 48 horas de cristalização (amostra padrão)



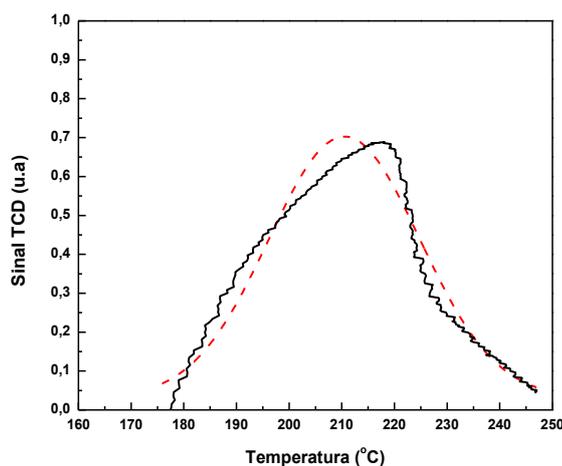
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 28** - Análise de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra da síntese Z11 com 48 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 29** - Análise de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra da síntese Z12 com 48 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

A partir destes gráficos pode-se observar a partir da Figura 27 que a amostra padrão apresentou 2 picos referentes aos sítios ácidos da amostra. O primeiro pico, que está compreendido entre aproximadamente 150 – 275 °C é referente a presença de sítios ácidos fracos e médios, e o segundo pico, que está compreendido entre aproximadamente 275 – 560 °C é referente a presença de sítios ácidos fortes. Já para as amostras das sínteses Z11 e Z12, ambos os gráficos da análise só apresentam a presença de um pico, que estão compreendidos entre aproximadamente 195 – 235 °C e 175 – 245 °C respectivamente. A partir destes gráficos foi então calculada a acidez de Bronsted fracos, acidez de Lewis moderada e a acidez total das amostras. Os resultados obtidos se encontram resumidos na Tabela 16.

**Tabela 16** - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais das amostras com 48 horas de cristalização das sínteses Z10, Z12 e com 72 horas da síntese Z11

Amostra	Sítios ácidos fracos ( $\mu\text{mol/g}$ )	Sítios ácidos fortes ( $\mu\text{mol/g}$ )	Sítios ácidos totais ( $\mu\text{mol/g}$ )
Z10 (Amostra padrão)	83	67	150
Z11	36	0	36
Z12	23	0	23

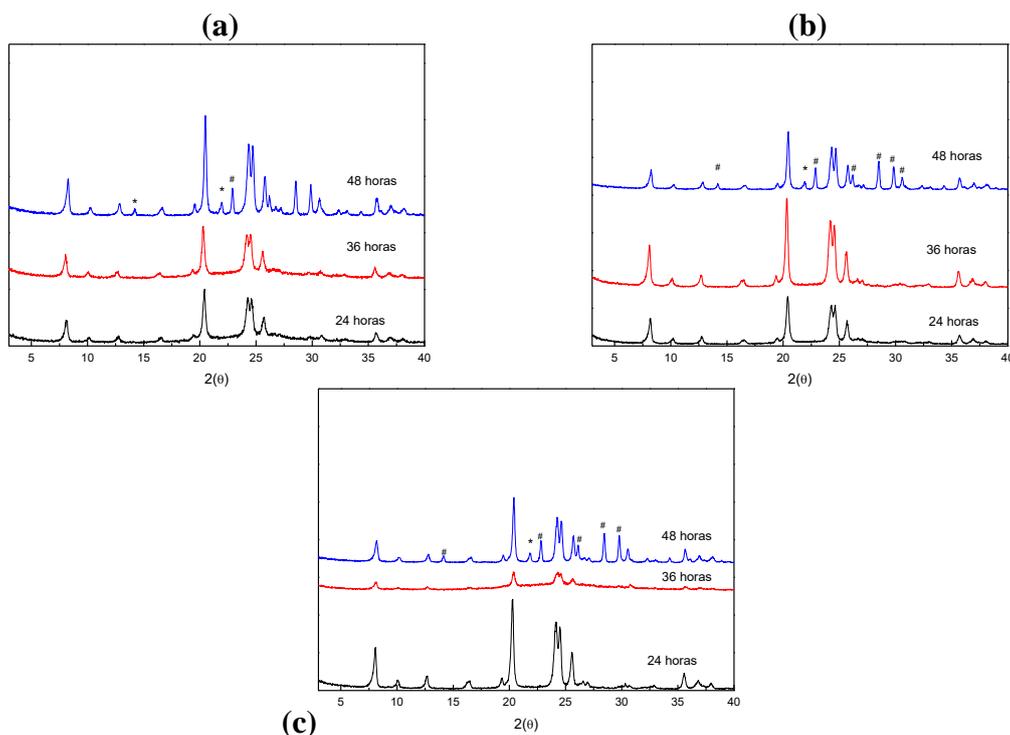
Fonte: Autora, 2018.

## 5.6 Difratometria de Raios-X (DRX) Sintetizadas pelo Método 2

### 5.6.1 Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 5

Na Figura 30 é possível observar os difratogramas comparativos das amostras do grupo 5 (sintetizadas a 140 °C e com basicidade igual a 0,2). Pode-se observar que todas as amostras com 24 horas de cristalização apresentam a estrutura da ZSM-22 sem a presença de picos de estruturas contaminantes e sem a presença de material amorfo. Enquanto as amostras com 48 horas apresentaram picos de contaminação referentes à cristobalita e a ZSM-5.

**Figura 30** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 5: (a) Z13; (b) Z14; (c) Z15

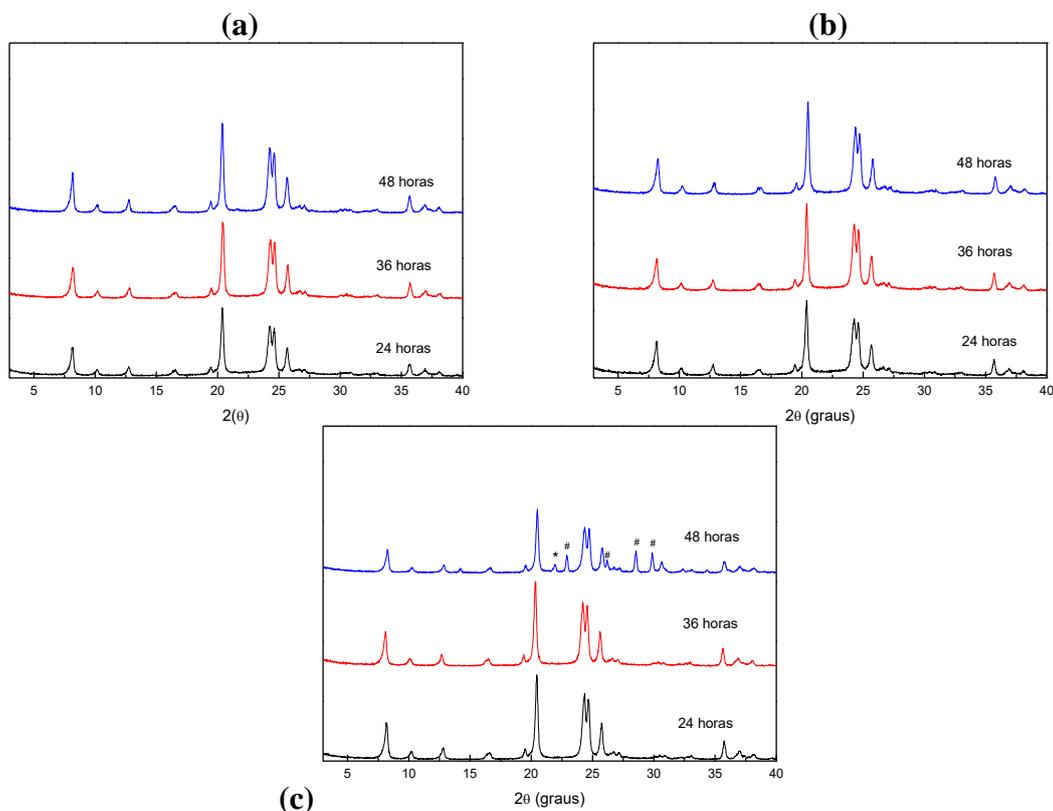


Fonte: Autora. 2018. (\*) pico característico da cristobalita; (#) pico característico da ZSM-5.

### 5.6.2 Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 6

Na Figura 31 se encontram os difratogramas comparativos das amostras do grupo 6 (sintetizadas a 140 °C e com basicidade igual a 0,1). Pode-se observar que todas as amostras com 24 horas de cristalização apresentam a estrutura da ZSM-22 sem a presença de picos de estruturas contaminantes e sem a presença de material amorfo e que a intensidade dos picos das amostras foram aumentando com o passar do tempo. A amostra com 48 horas de cristalização da síntese Z18 (razão HDMA/SiO<sub>2</sub> de 0,6) foi a única amostra a apresentar picos de contaminação referentes a cristobalita e a ZSM-5.

**Figura 31** - Difratogramas comparativos das sínteses do Grupo 6: (a) Z16; (b) Z17; (c) Z18



Fonte: Autora. 2018. (\*) pico característico da cristobalita; (#) pico característico da ZSM-5.

Ao comparar as amostras dos grupos 5 e 6, pode-se concluir que a diminuição da basicidade favorece a formação da estrutura da ZSM-22 na sua forma pura, mesmo resultado obtido para as sínteses realizadas a partir do método 1.

Ao comparar os resultados obtidos para as sínteses realizadas a partir do método 1 e do método 2 sintetizadas a partir das mesmas condições, observou-se que as amostras do método 2 apresentaram a intensidade de seus picos muito maiores do que os picos das amostras sintetizadas pelo método 1, o que mostra que o contato direto entre o gel seco e o direcionador favorece a formação da ZSM-22. Uma das causas desse evento pode ser a vaporização do

HDMA, que, a partir do método 1, pode ter ocorrido de somente uma parte do direcionador ter se transformado em vapor para entrar em contato com o gel seco. Observou-se também, porém, que as amostras com 48 de cristalização das amostras do método 2 foram mais propensas a formação de picos contaminantes.

### 5.6.3 *Cristalinidade das amostras Sintetizadas pelo Método 2*

A partir dos difratogramas apresentados na seção anterior foi calculada a cristalinidade de cada amostra utilizando a equação (1) anteriormente apresentada. Os resultados obtidos para o cálculo da cristalinidade das amostras juntamente com a estrutura formada estão resumidos no Anexo IV.

A amostra que apresentou o maior somatório das áreas do pico e não exibiu picos de estruturas contaminantes foi a amostra da síntese Z16 com 48 horas de cristalização, por isso, ela foi considerada a amostra padrão, ou seja, ela apresentará cristalinidade 100%.

A partir das tabelas de cristalinidade, foi possível observar que as amostras pertencentes ao Grupo 5, ou seja, as amostras sintetizadas com uma maior basicidade, apresentaram resultados de cristalinidade inferiores as suas correlatas do Grupo 6 com uma basicidade menor.

Pode-se observar também que todas as amostras com 48 horas de cristalização do Grupo 5 apresentaram picos de contaminação pela cristobalita e pela ZSM-5, enquanto que para o Grupo 6, a única amostra que apresentou picos de contaminação foi a amostra com 48 horas da síntese Z18.

Por isso, para as próximas etapas de caracterizações, foram escolhidas as amostras com maior cristalinidade e que não apresentaram picos de contaminação de cada síntese, conforme descritas na Tabela 17.

**Tabela 17** - Cristalinidade das amostras escolhidas dos grupos 5 e 6

Síntese	Tempo de cristalização (h)	Cristalinidade relativa (%)
Z15	24	67
Z16	48	100
Z17	48	91
Z18	36	98

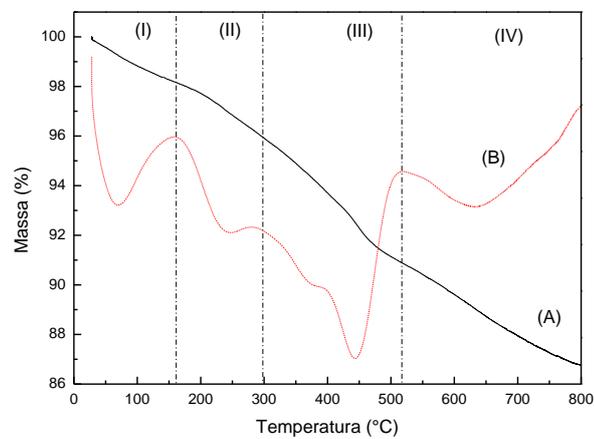
Fonte: Autora, 2018.

## 5.7 Análises Termogravimétricas Sintetizadas pelo Método 2

As análises gravimétricas foram realizadas para as amostras que apresentaram a maior cristalinidade de cada síntese dos grupos 5 e grupo 6.

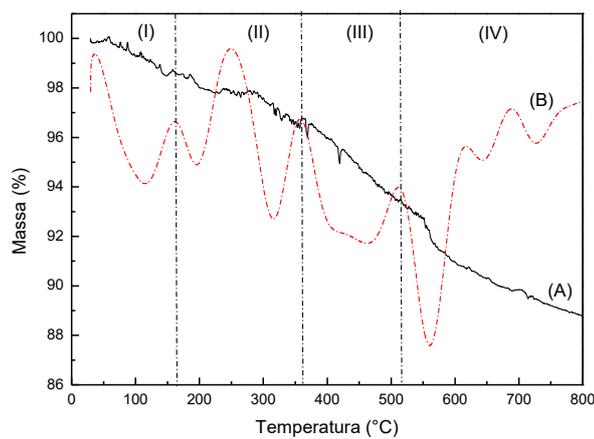
Nas figuras 32 a 35 encontram-se os gráficos referentes a análise termogravimétricas das amostras das sínteses Z15, Z16, Z17 E Z18 respectivamente. Todas as amostras apresentaram curvas de percentual de perda de massa e de DTG apresentando perfis com comportamento bastante semelhante, exibindo, basicamente, quatro eventos de perdas de massa, que já foram apresentados na seção 5.3.

**Figura 32** - Análise termogravimétrica da amostra Z15 com 24 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



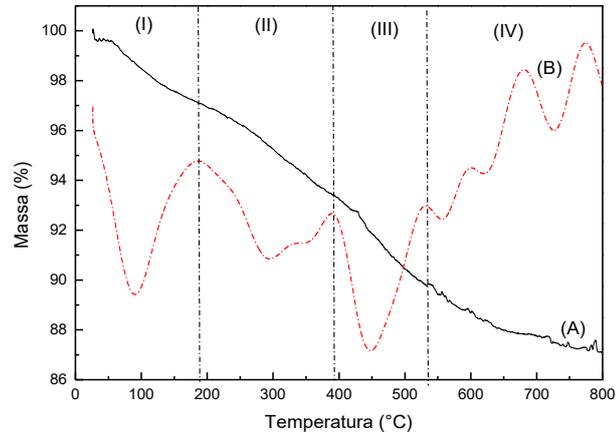
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 33** - Análise termogravimétrica da amostra Z16 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



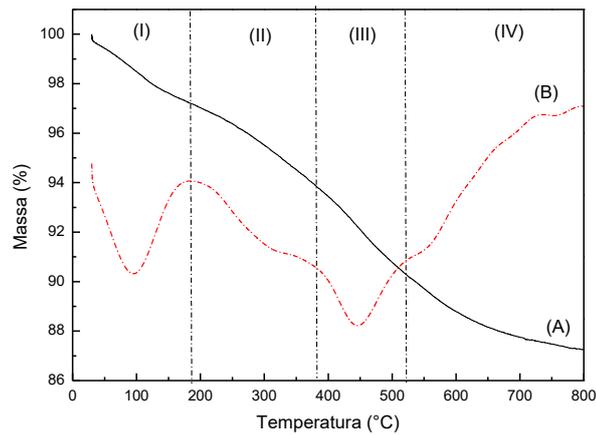
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 34** - Análise termogravimétrica da amostra Z17 com 48 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 35** - Análise termogravimétrica da amostra Z18 com 36 horas, (a) curva de ATG e (b) curva de DTG



Fonte: Autora, 2018.

A partir das curvas de TG observou-se que as amostras apresentaram perdas de massa dentro de uma faixa entre 11 e 14%. A partir das curvas de DTG pode-se perceber que as amostras de cada grupo apresentam faixas de temperatura para cada evento similares. Por isso, os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas foram divididos na Tabela 18 e 19 que são referentes aos dados das sínteses dos grupos 5 e 6 respectivamente.

**Tabela 18** - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para a amostra Z15

Evento	Perda de massa (%)/Faixa de temperatura (°C)				Perda de massa total
	Evento I (30 – 155 °C)	Evento II (155-300°C)	Evento III (300-510°C)	Evento IV (510-800°C)	
Z15	1,8	2,3	4,9	5,0	14

Fonte: Autora, 2018.

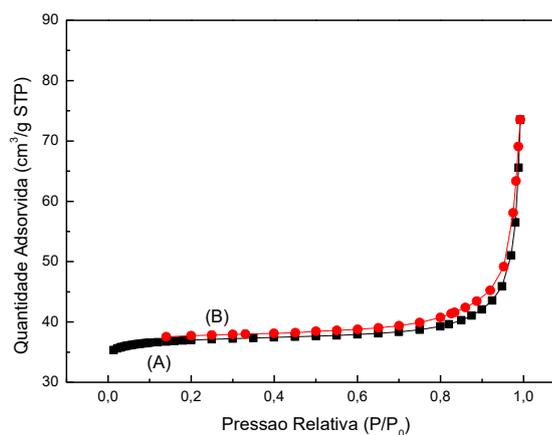
**Tabela 19** - Faixas de temperaturas e perdas de massa obtidas por TG para as amostras Z16, Z17 e Z18

Evento	Perda de massa (%)/Faixa de temperatura (°C)				Perda total
	Evento I (30 – 190 °C)	Evento II (190-390°C)	Evento III (390-525°C)	Evento IV (525-800°C)	
Z16	1,6	2,2	3,1	4,3	11,2
Z17	3	3,6	3,4	2,9	12,9
Z18	2,9	3,6	3,5	3	13

Fonte: Autora, 2018.

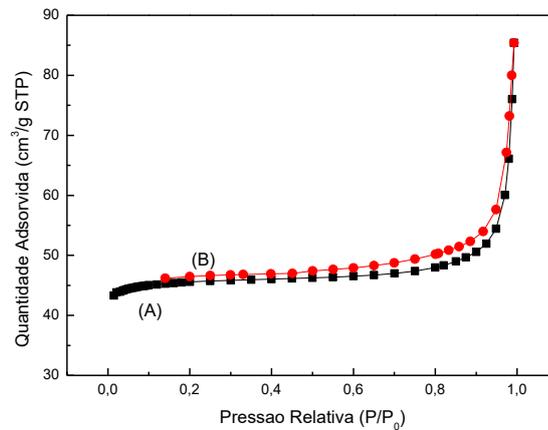
## 5.8 Análises de Área superficial (BET) Sintetizadas pelo Método 2

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das amostras de ZSM-22 com maiores cristalinidades do grupo 6 estão apresentadas nas Figuras 36 a 38. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram uma histerese do tipo I, que é característica de materiais microporosos, do mesmo modo que as amostras sintetizadas pelo Método 1.

**Figura 36** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z16 com 48 horas de cristalização

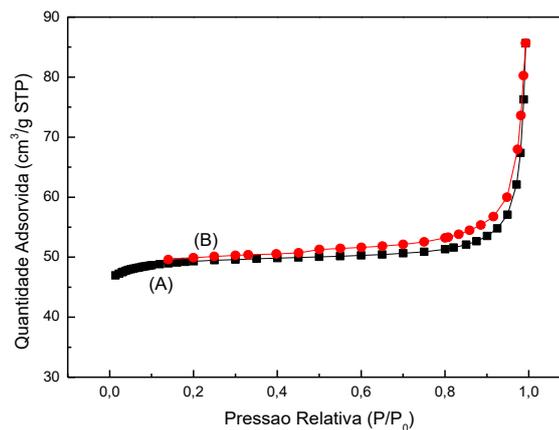
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 37** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z17 com 48 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 38** - (A) curva de adsorção, (B) curva de dessorção da amostra Z18 com 36 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

A partir da análise de BET foram também obtidos os dados referentes propriedades superficiais das amostras analisadas, que se encontram resumidos na Tabela 20. A amostra da síntese Z15 com 24 horas de cristalização apresentou o melhor resultado em relação às outras amostras. Pode-se observar que semelhantemente com as amostras sintetizadas pelo Método 1, ocorreu um aumento na área superficial e no volume das amostras com o aumento da razão HDMA/ SiO<sub>2</sub>. Além de que as amostras sintetizadas pelo Método 2 apresentaram valores de área e de volume muito superiores as suas correlatas do Método 1. Os resultados de área obtidos neste trabalho se apresentam muito próximos aos relatados na literatura por Muraza et al.(2015).

**Tabela 20** - Propriedades superficiais das amostras das sínteses, Z16 com 48 horas (amostra padrão), Z17 com 48 horas, Z18 com 36 horas de cristalização

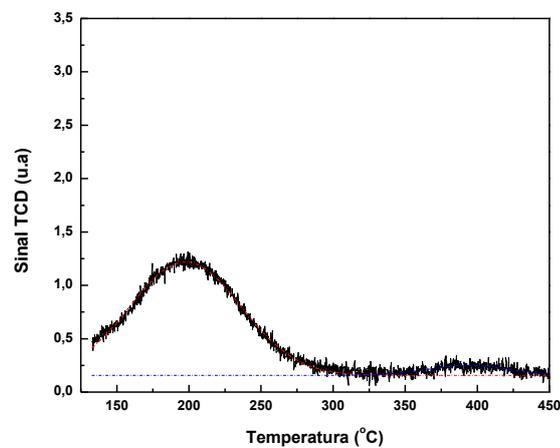
Amostra	Área Superficial m <sup>2</sup> /g	Área da Superfície Externa m <sup>2</sup> /g	Área de Microporos m <sup>2</sup> /g	Volume de Microporos cm <sup>3</sup> /g
Z16	141	9	132	0.0533
Z17	174	11	163	0.0657
Z18	188	13	175	0.0705

Fonte: Autora, 2018.

### 5.9 Dessorção a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) Sintetizadas pelo Método 2

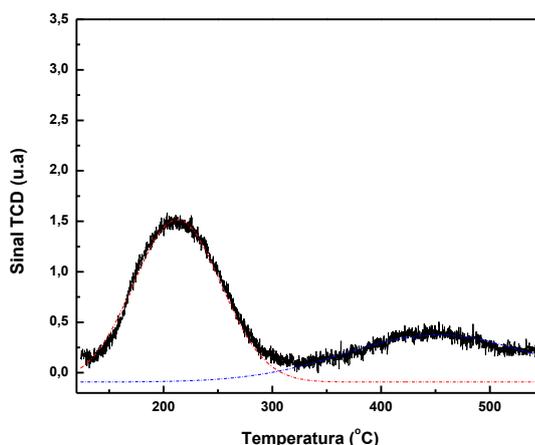
As análises de TPD-NH<sub>3</sub> foram realizadas para as amostras escolhidas pertencentes às sínteses do grupo 6. Nas figuras 39, 40 e 41 se encontram os gráficos referentes às análises de TPD-NH<sub>3</sub> das sínteses Z16, Z17 e Z18 respectivamente.

**Figura 39** - Curva De TPD-NH<sub>3</sub> da amostra Z16 com 36 horas de cristalização



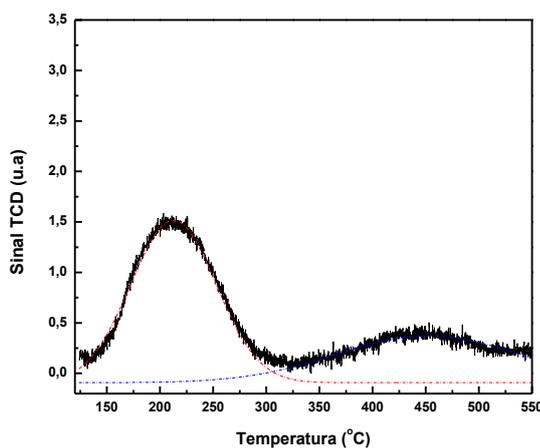
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 40** - Curva De TPD-NH<sub>3</sub> da amostra Z17 com 36 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

**Figura 41** - Curva De TPD-NH<sub>3</sub> da amostra Z18 com 36 horas de cristalização



Fonte: Autora, 2018.

A partir destes gráficos pode-se observar que todas as amostras apresentaram os 2 picos referentes aos sítios ácidos da amostra. O primeiro pico, que está compreendido entre aproximadamente 120 – 300 °C é referente à presença de sítios ácidos fracos e médios, e o segundo pico, que está compreendido entre aproximadamente 300 – 500 °C para a amostra Z16 e entre 300 – 550 °C para as amostras Z17 e Z18, é referente a presença de sítios ácidos fortes. A partir destes gráficos foi então calculada a acidez de Bronsted fracos, acidez de Lewis moderada e a acidez total das amostras. Os resultados obtidos se encontram resumidos na Tabela 21.

**Tabela 21** - Sítios ácidos de Bronsted, de Lewis e totais das amostras com 48 horas de cristalização das sínteses Z16, Z17 e Z18

<b>Amostra</b>	<b>Sítios ácidos fracos (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>Sítios ácidos fortes (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>Sítios ácidos totais (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>
Z16	89	14	103
Z17	221	62	283
Z18	83	38	121

Fonte: Autora, 2018.

## 6 CONCLUSÕES

A síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco com variações na temperatura de cristalização, da basicidade e da razão HDMA/SiO<sub>2</sub> foi realizada com sucesso para algumas composições. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- O aumento da basicidade de 0,1 para 0,2 favoreceu a formação de contaminação por ZSM-5 e cristobalita na estrutura da ZSM-22 e também a diminuição da cristalinidade das amostras.
- O aumento da temperatura de 140 °C para 160 °C favoreceu a formação de contaminação por cristobalita na estrutura da ZSM-22.
- As amostras sintetizadas pelo Método 2 apresentaram maiores valores de cristalinidade do que as amostras sintetizadas pelo Método 1.
- A ZSM-22 se formou preferencialmente com a basicidade de 0,1 e com a razão HDMA/SiO<sub>2</sub> de 0,15 através do método 2.
- Os resultados das análises termogravimétricas das amostras selecionadas mostraram perda de massa contínua até 800 °C, relacionada principalmente a desidratação da zeólita e possivelmente também a liberação do direcionador orgânico presente nos poros das amostras. As perdas ficaram entre 8,2% e 14%.
- Das análises de BET, a melhor amostra sintetizada pelo método 1 obteve área superficial de 76 m<sup>2</sup>/g e volume microporoso 0,0276 cm<sup>3</sup>/g. Enquanto que a melhor amostra sintetizada pelo método 2 apresentou área superficial de 188 m<sup>2</sup>/g e volume microporoso de 0,0705 cm<sup>3</sup>/g.
- A partir das análises de TPD-NH<sub>3</sub> observou-se para as amostras sintetizadas pelo método 1 que a quantidade de sítios ácidos das amostras diminuíram com o aumento da razão HDMA/SiO<sub>2</sub>, e que apenas a amostra padrão apresentou os 2 picos referentes aos sítios ácidos. Já para o método 2, todas as amostras apresentaram 2 picos referentes aos sítios ácidos, e que a amostra Z17 apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos que as demais amostras.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Com o intuito de compreender melhor as rotas de síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco, são sugeridos os seguintes estudos:

- Avaliar a formação da ZSM-22 a partir de basicidades menores que as utilizadas no presente trabalho;
- Avaliar a formação da ZSM-22 a partir de razões HDMA/SiO<sub>2</sub> diferentes das utilizadas;
- Avaliar a formação da ZSM-22 a partir do método do gel seco do SAC;
- Realizar a comparação das amostras sintetizadas pelo gel seco com amostras sintetizadas a partir do método hidrotérmico agitado utilizando as mesmas composições.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAERLOCHER, C.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H.; **Atlas of zeolite framework types**, 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- BARRER, R. M.; **Zeolites and their synthesis**; Zeolites; v.1; p. 130-140; 1981.
- BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H.; **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos**; Química Nova; v. 30; p. 178-188; 2007.
- CALDEIRA, V. P. S.; **Avaliação da síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**; 2011; 90 f.; il. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal; 2011.
- CASCI, J. L.; **Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 82; p. 217-226; 2005.
- CATIZZONE, E., ALOISE, A., MIGLIORI, M., GIORDANO, G.; **From 1-D to 3-D Zeolite Structures: Performance Assessment in Catalysis of Vapour-Phase Methanol Dehydration to DME**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 243; p. 102-111; 2017.
- CHEN, L., LU, P., YUAN, Y., XU, L., ZHANG, X., XU, L.; **Hydrothermal Synthesis of Nanosized ZSM - 22 and Their Use in the Catalytic Conversion of Methanol**; Chinese Journal of Catalysis; v. 37; p. 1381–1388; 2016.
- CORRÊA, M. L. S., WALLAU, M., SCHUCHARTT, U.; **Zeólitas do tipo AIPO, Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas**; Química Nova; v. 19; p. 43-50; 1996.
- COSTA, M. J. F.; **Síntese de catalisadores nanoporosos na ausência total e parcial de direcionadores orgânicos para pirólise catalítica de óleos pesados e intermediários**; 2013; 101f.; il. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal; 2013.
- CSICSERY, S. M.; **Shape-selective catalysis in zeolites**; Zeolites; v. 4; n. 3; p. 212-2013; 1984.
- 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., 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.
- DEL CAMPO, P.; BEATO, P., REY, F., NAVARRO, M. T., OLSBYE, U, LILLERUD, K. P., SVELLE, S.; **Influence of post-synthetic modifications on ,the composition, acidity and textural properties of ZSM-22 zeolite**; Catalysis Today; v. 299; p. 120-134; 2018.
- DEREWINSKI, M., MACHOWSKA, M.; **Effect of Stirring on the Selective Synthesis of MEL or TON Zeolites in the Presence of 1,8-Diaminooctane**; Studies in Surface Science and Catalysis; v. 154; p. 349-354; 2004.
- DEREWINSKI, M., SARV, P., MIFSUD, A.; **Thermal stability and siting of aluminum in isostructural ZSM-22 and Theta-1 zeolites**; Catalysis Today; v. 114; p. 197-204; 2006.
- DYBALLA, M., OBENAU, U., ROSENBERGER, M., FISCHER, A., JAKOB, H., KLEMM, E., HUNGER, M.; **Post-Synthetic Improvement of H-ZSM-22 Zeolites for the Methanol-to-Olefin Conversion**; Microporous and Mesoporous Materials; v.227; p. 30-36; 2016.
- ERNEST, S., WEITKAMP, J., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A.; **Synthesis and Shape Selective Properties of ZSM-22**; Applied Catalysis; v. 48; p.137-148; 1989.
- 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, E. M.; **Zeolites and molecular sieves: an historical perspective**; Studies in Surface Science and Catalysis; v. 137; p. 11-35; 2001.
- GARCÍA, H., CORMA, A.; **Organic reactions catalyzed over solid acids**; Catalysis Today; v. 38; p.257-308; 1997.
- GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C., GONZÁLEZ, E. A. U.; **Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas**; Química Nova; v. 36;p. 131-142; 2013.

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

HAYASAKA, K., LIANG, D., HUYBRECHTS, W., DE WAELE, B.R., HOUTHOOFD, K.J., ELOY, P., GAIGNEAUX, E.M., VAN TENDELOO, G., THYBAUT, J.W., MARIN, G.B.; **Formation of ZSM-22 zeolite catalytic particles by fusion of elemental nanorods**, Chem.: A Eur. J. 13 (2007) 10070–10077.

JAMIL, A. K., MURAZA, O., SANHOOB, M., TAGO, T., KONNO, H., NAKASAKA, Y., MASUDA, T.; **Controlling Naphtha Cracking Using Nanosized TON Zeolite Synthesized in the Presence of Polyoxyethylene Surfactant**; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; v. 110; p. 338-345; 2014.

JAMIL, A. K., MURAZA, O.; **Facile Control of Nanosized ZSM-22 Crystals Using Dynamic Crystallization Technique**; Microporous and Mesoporous Materials, v. 227; p. 16-22; 2016.

KIM, M. H., LI, H. X., DAVIS, M. E.; **Synthesis of zeolites by water-organic vapor-phase transport**; Microporous Materials; v. 1; p. 191-200; 1993.

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.; **The framework topology of ZSM-22: A high silica zeolite**. Zeolites; v.5, p. 349-351, 1985.

KUMAR, R., RATNASAMY, P.; **Isomerization and Formation of Xylenes over ZSM-22 and ZSM-23 Zeolites**; Journal of Catalysis; v. 116; p. 440-448; 1989.

LI, W., CHI, K., LIU, H., MA, H., QU, W., WANG, C., LV, G., TIAN, Z.; **Skeletal Isomerization of n-Pentane: A Comparative Study on Catalytic Properties of Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/ZSM-22**; Applied Catalysis A: General; v. 537; p. 59–65; 2017.

LIU, S., REN, J., ZHU, S., ZHANG, H., LV, E., XU, J., LI, Y. W.; **Synthesis and Characterization of the Fe-Substituted ZSM-22 Zeolite Catalyst with High n-Dodecane Isomerization Performance**; Journal of Catalysis; v. 330; p. 485–496; 2015.

- 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.
- LOPES, C. W., FINGER, P. H., MIGNONI, M. L., EMMERICH, D. J., MENDES, F. M. T., AMORIM, S., PERGHER, S. B.C.; **TiO<sub>2</sub>-TON Zeolite Synthesis Using an Ionic Liquid as a Structure-Directing Agent**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 213; p. 78-84; 2015.
- LU, P., CHEN, L., ZHANG, Y., YUAN, Y., XU, L., ZHANG, X., XU, L.; **Rapid Synthesis of ZSM-22 Zeolites Using Imidazolium-Based Ionic Liquids as OSDAs in Fluoride Media**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 236; p. 193-201; 2016.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U.; **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise**; Química Nova; v. 24, p. 885-892; 2001.
- MA, Z., XIE, J., ZHANG, J., ZHANG, W., ZHOU, Y., WANG, J.; **Mordenite Zeolite with Ultrahigh SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio Directly Synthesized from Ionic Liquid-Assisted Dry-Gel-Conversion**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 224; p. 17-25; 2016.
- MASIH, D., KOBAYASHI, T., BABA, T.; **Hydrothermal synthesis of pure ZSM-22 under mild conditions**; Chemical communication; v. 3033; p. 3303-3305; 2007.
- MARTENS, O. A., VERBOEKEND, D., THOMAS, K., VANBUTSELE, G., RAMÍREZ, J. P., GILSON, J. P.; **Hydroisomerization and Hydrocracking of Linear and Multibranched long Model Alkanes on Hierarchical Pt/ZSM-22 Zeolite**; Catalysis Today; v. 218; p. 135– 142; 2016.
- MATSUKATA, M., NISHIYAMA, N., UEYAMA, K.; **Crystalization of FER and MFI Zeolites by a Vapor-Phase Transport Method**; Microporous Materials; v. 7; p. 109-117; 1996.
- MIGNONI, M., L.; DETONI, C.; PERGHER, S., B., C.; **Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais**; Química Nova; v. 30; p. 45-48; 2007.
- MIRANDA, A.V.; **Avaliação do Desempenho das Zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 no Craqueamento do N-Octano**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

MODESTO NETO, P. P.; **Preparação da Zeólita Ferrieira pelo Método de Transporte em Fase Vapor**; 2011. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Universidade Federal de Alagoas Maceió, 2011.

MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K.; **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**; Química Nova; v. 32; p. 538-542; 2009.

MURAZA, O., LATEEF, A. A., TAGO, T., NANDIYANTO, A. B. D., KONNO, H., NAKASAKA, Y., YAMANI, Z. H., MASUDA, T.; **Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Submicron ZSM-22 Zeolites and their Applications in Light Olefin Production**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 206; p. 136–143; 2015.

NEUMANN, G. T., HICKS, J. C.; **Dual Roles of Steam in the Dry Gel Synthesis of Mesoporous ZSM-5**; Crystal Growth and Desing; v. 13; p. 1535-1542; 2013.

PAMAR, S., PANT, K. K., JONH, M., KUMAR, K., PAI, S. M., NEWALKAR, B. L.; **Hydroisomerization of Long Chain n-Paraffins over Pt/ZSM-22: Influence of Si/Al Ratio**; Eneregy&fuels; v. 29; p. 1066-1075; 2015.

PARMAR, S., PANT, K. K., JONH, M., KUMAR, K., PAI, S. M., NEWALKAR, B. L.; **Hydroisomerization of n-Hexadecane over Pt/ZSM-22 Framework: Effect of Divalent Cation Exchange**; Journal of Molecular Catalysis A; v. 404; p. 47-56; 2015.

SOUSA, L. V., SILVA, A. O. S., SILVA, B. J. B., TEIXEIRA, C. M., ARCANJO, A. P., FRETY, R., PACHECO, J. G. A.; **Fast synthesis of ZSM-22 zeolite by the seed-assisted method of crystallization with methanol**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 254; p. 1-9; 2017.

TEIXEIRA, V., G.; COUTINHO, F., M., B.; GOMES, A., S.; **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**; Química Nova; v. 24; p. 808-818; 2001.

THOMA, S. G., TRUDELL, D. E., BONHOMME, F., NENOFF, T. M.; **Vapor Phase Transport Synthesis of Un-supported ZSM-22 Catalytic Membranes**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 50; p. 33-39; 2001.

VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L.; **Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes**; Química Nova; v. 37; p. 1515-1524; 2014.

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

WEN, H., ZHOU, Y., XIE, J., LONG, Z., ZHANG, W., WANG, J.; **Pure-silica ZSM-22 Zeolite Rapidly Synthesized by Novel Ionic Liquid-Directed dry-gel Conversion**; Royal Society of Chemistry; v. 4; p. 49647–49654; 2014.

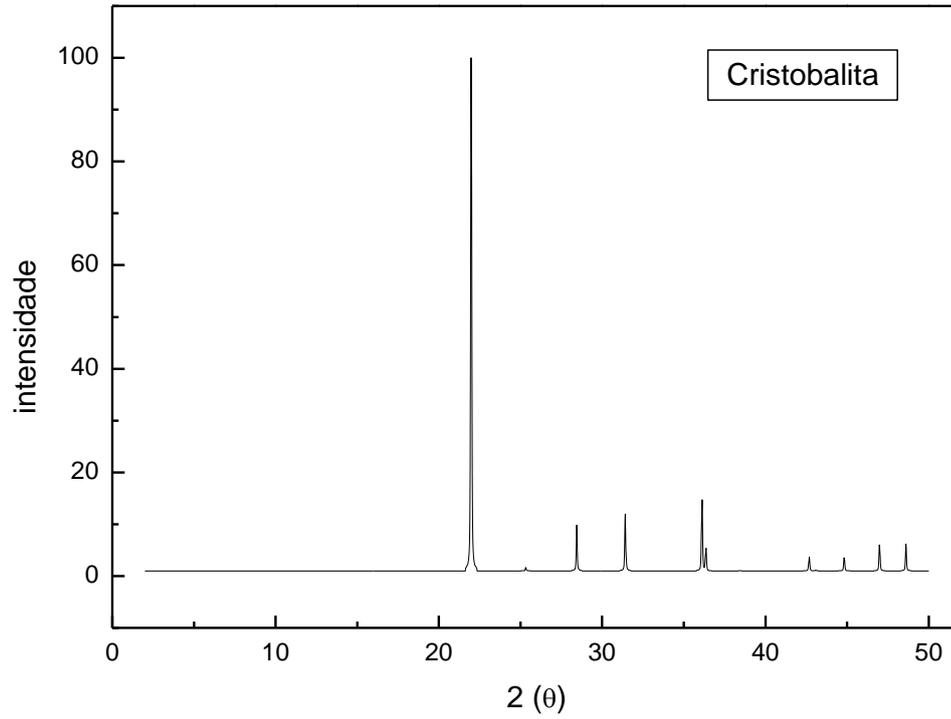
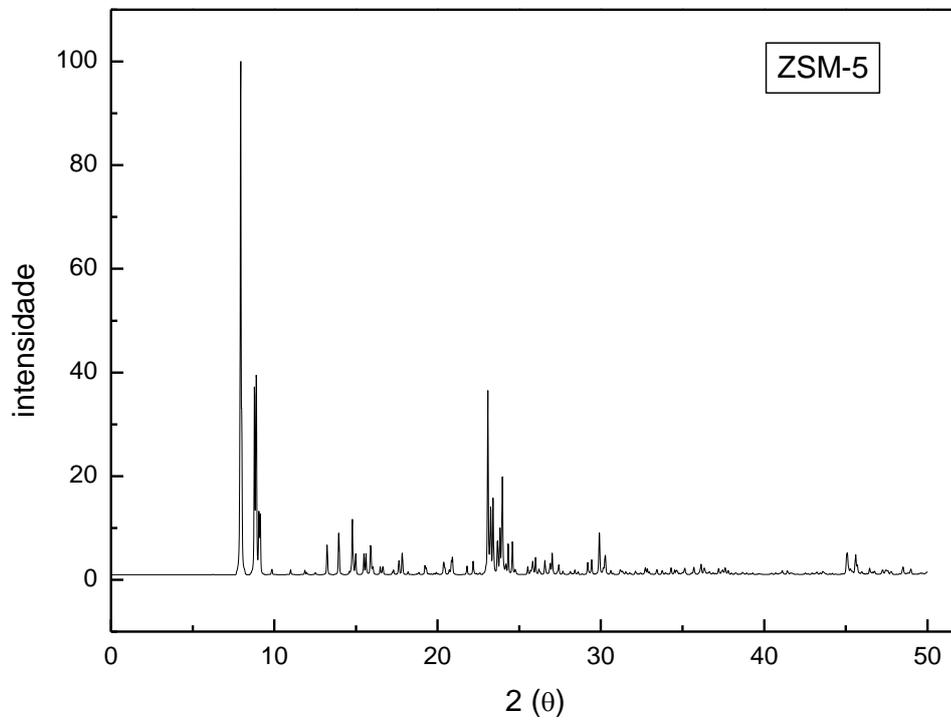
XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F.; **A novel method for the preparation of zeólita ZSM-5**; Journal of the Chemical Society, Chemical Communications; v. 24; p. 755 – 756; 1990.

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.

ZHANG, H., FAN, Y. F., HUAN, Y. H., YUE, M. B.; **Dry-gel synthesis of shaped transition-metal-doped M-MFI (M = Ti, Fe, Cr, Ni) zeolites by using metal-occluded zeolite seed sol as a directing agent**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 231;p. 178e185; 2016

ZHANG, S., CUI, M., ZHANG, Y., MU, Y., ZHENG, J., LV, T., ZHAO, J., LIU, X., MENG, C.; **Study on the oxidation transformation of diethylamine in a confined region of ZSM-22**; Materials Letters; v. 206; p. 84-86; 2017.

ZOLA, A. S.; **Preparação e Avaliação de Catalisadores de Cobalto Suportado em Diferentes Zeólitas para a Síntese de Fischer-Tropsch**. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá; 2006.

**APÊNDICE A – DIFRATOGRAMA DA CRISTOBALITA****APÊNDICE B – DIFRATOGRAMA DA ZSM-5**

**APÊNDICE C – CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO 1**

<b>GRUPO 1</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z1</b>		
16	62	ZSM-22+ amorfo
24	70	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
36	59	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
48	79	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
72	90	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
96	83	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
120	92	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
<b>Z2</b>		
16	46	ZSM-22+ amorfo
20	39	ZSM-22+ amorfo
24	59	ZSM-22+ cristobalita
96	80	ZSM-22+ cristobalita
108	66	ZSM-22+ cristobalita
120	56	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
132	95	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
144	126	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
<b>Z3</b>		
16	62	ZSM-22+ amorfo
24	70	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
36	59	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
48	79	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
72	90	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
96	83	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
120	92	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5

<b>GRUPO 2</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z4</b>		
12	34	ZSM-22+ amorfo
16	35	ZSM-22+ amorfo
20	70	ZSM-22+ cristobalita
24	62	ZSM-22+ cristobalita
36	82	ZSM-22+ cristobalita
48	46	ZSM-22+ cristobalita
72	108	ZSM-22+ cristobalita
<b>Z5</b>		
12	21	ZSM-22+ amorfo
16	35	ZSM-22+ amorfo
20	42	ZSM-22+ amorfo
24	51	ZSM-22+ amorfo
36	85	ZSM-22+ cristobalita
48	40	ZSM-22+ cristobalita
72	91	ZSM-22+ cristobalita
<b>Z6</b>		
12	30	ZSM-22+ amorfo
16	31	ZSM-22+ amorfo
20	52	ZSM-22+ cristobalita
24	58	ZSM-22+ cristobalita
36	76	ZSM-22+ cristobalita
48	86	ZSM-22+ cristobalita
72	56	ZSM-22+ cristobalita

<b>GRUPO 3</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z7</b>		
12	26	ZSM-22+ amorfo
16	28	ZSM-22+ amorfo
20	27	ZSM-22+ amorfo
24	34	ZSM-22+ amorfo
36	48	ZSM-22 + amorfo
48	80	ZSM-22 + cristobalita
72	120	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5
<b>Z8</b>		
12	21	ZSM-22+ amorfo
16	23	ZSM-22+ amorfo
20	19	ZSM-22+ amorfo
24	25	ZSM-22+ amorfo
36	49	ZSM-22
48	66	ZSM-22
72	28	ZSM-22
<b>Z9</b>		
12	29	ZSM-22+ amorfo
16	28	ZSM-22+ amorfo
20	28	ZSM-22+ amorfo
24	36	ZSM-22+ amorfo
36	41	ZSM-22 + amorfo
48	96	ZSM-22
72	82	ZSM-22+ cristobalita + ZSM-5

<b>GRUPO 4</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z10</b>		
12	27	ZSM-22+ amorfo
16	38	ZSM-22+ amorfo
20	33	ZSM-22+ amorfo
24	38	ZSM-22+ amorfo
36	56	ZSM-22
48	100	ZSM-22
72	31	ZSM-22+ cristobalita
<b>Z11</b>		
12	25	ZSM-22+ amorfo
16	27	ZSM-22+ amorfo
20	37	ZSM-22+ amorfo
24	32	ZSM-22+ amorfo
36	57	ZSM-22
48	75	ZSM-22
72	76	ZSM-22
<b>Z12</b>		
12	16	ZSM-22+ amorfo
16	16	ZSM-22+ amorfo
20	21	ZSM-22+ amorfo
24	18	ZSM-22+ amorfo
36	53	ZSM-22
48	76	ZSM-22
72	74	ZSM-22+ cristobalita

**APÊNDICE D – CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO 2**

<b>Grupo 5</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z13</b>		
24	41	ZSM-22
36	41	ZSM-22
48	68	ZSM-22 + cristobalita+ ZSM-22
<b>Z14</b>		
24	39	ZSM-22
36	63	ZSM-22
48	37	ZSM-22 + cristobalita+ ZSM-22
<b>Z15</b>		
24	67	ZSM-22
36	12	ZSM-22 + amorfo
48	42	ZSM-22 + cristobalita+ ZSM-22

<b>Grupo 6</b>		
<b>Tempo (h)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Fase formada</b>
<b>Z16</b>		
24	67	ZSM-22
36	85	ZSM-22
48	100	ZSM-22
<b>Z17</b>		
24	82	ZSM-22
36	89	ZSM-22
48	91	ZSM-22
<b>Z18</b>		
24	95	ZSM-22
36	98	ZSM-22
48	69	ZSM-22 + cristobalita+ ZSM-22