

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

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA DE SÍNTESE DA ZSM-12
COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO**

José Roberto da Silva Júnior

Maceió

2010

JOSÉ ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA DE SÍNTESE DA ZSM-12
COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química como requisito para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva.

Co-orientadora: Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina.

Maceió

2010

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586d Silva Júnior, José Roberto da.
Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese da zsm-12 com baixa concentração de direcionador orgânico / José Roberto da Silva Júnior , 2010.
85 f. : il., tabs., grafs.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Co-Orientadora: Maritza Montoya Urbina.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. [80]-85.

1. Catalisador orgânico. 2. Zeólitas ZSM-12. 3. Método hidrotérmico. 4. Gel seco – Conversão. 5. Cloreto de metiltriethylamônio. 6. Fontes de sílica. I. Título.

CDU: 66.097

JOSÉ ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA DE SÍNTESE DA ZSM-12
COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE DIRECIONADOR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química como requisito para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Química

Aprovado em: 29 de Outubro de 2010

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva – Orientador
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina – Co-orientadora
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza
Universidade Federal de Sergipe – UFS

Prof. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Universidade Federal de Alagoas – UFAL

*A meus pais, José Roberto da Silva e Maria
Saude da Silva, a quem devo a formação de
uma vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fonte de inspiração, minha luz e meu guia. Só Ele é digno de toda honra, glória e louvor.

Agradeço a minha família: aos meus pais, Roberto e Saude, e a meu irmão, Rafael, pela amizade, apoio e carinho constante.

Devo muito aos meus amigos Thalyta Rabêlo, Sandra Rodrigues, Japson Gonçalves e Manoel Bernardino por estarem sempre presentes nos momentos mais difíceis.

Agradeço muito a Profa. Maritza e ao Prof. Osimar pela amizade, orientação e por terem me guiado e ajudado no desenvolvimento de minha formação científica.

Sou muito grato aos meus colegas e amigos do LSCAT, em particular, a Ana Eulália, pela colaboração constante nas sínteses das amostras (finais de semana e feriados) e a Edgar pelos auxílios na caracterização dos materiais.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Gostaria de agradecer também a qualquer pessoa que eu possa ter acidentalmente esquecido.

José Roberto da Silva Júnior

Outubro de 2010

RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos com propriedades especiais que permitem sua aplicação como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos na indústria química e petroquímica. No entanto, o elevado custo de síntese de alguns destes materiais surge como principal entrave para que possam ser aproveitados em escala comercial, especialmente, quando são sintetizados na presença de agentes direcionadores estruturais. Neste trabalho propõe-se o desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese da zeólita ZSM-12, de forma mais econômica. As amostras da zeólita ZSM-12 foram sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional e pelo método conversão de gel seco, utilizando cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como direcionador orgânico. Através de variações sistemáticas nas fontes de sílica e no teor de direcionador orgânico, constatou-se a formação da zeólita ZSM-12 em ambos os métodos de síntese, utilizando o mínimo teor de direcionador a partir de um gel de composição molar equivalente a 6 (MTEACl) : 20 (NaOH) : 0,50 (Al₂O₃) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O). Os produtos obtidos foram caracterizados pelos métodos de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises termogravimétricas (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chaves: ZSM-12; Método hidrotérmico; Método conversão de gel seco; Cloreto de metiltriethylamônio; Fontes de sílica

ABSTRACT

Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates with special properties that allow its application as catalysts, adsorbents and ion-exchangers in the chemical and petrochemical industry. However, the high cost of synthesis of some these materials appears as the main obstacle to that could be exploited in commercial scale, especially when synthesized in the presence of organic structure-directing agents. This work proposes to develop a new methodology for synthesis of ZSM-12, more economically. The samples of ZSM-12 were synthesized by conventional hydrothermal method and of the dry gel conversion method, using methyltriethylammonium chloride (MTEACl) as organic structure-directing agents. Through systematic variations in the sources of silica and organic structure-directing agents, noted the formation of zeolite ZSM-12 in both routs, using the least amount of organic structure-directing agents from gels had molecular composition of 6 (MTEACl) : 20 (NaOH) : 0,50 (Al₂O₃) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O).The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG/DTG) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: ZSM-12; Hydrothermal method; Dry gel conversion method; methyltriethylammonium chloride; Sources of silica

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Tipos de seletividade.....	25
Figura 02 - Representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas.....	28
Figura 03 - Autoclave utilizada no método conversão de gel seco.....	34
Figura 04 - Influência da quantidade de água no fundo da autoclave na síntese da zeólita BEA pelo método conversão de gel seco.....	38
Figura 05 - Cella unitária da ZSM-12.....	39
Figura 06 - Progresso da cristalização da ZSM-12 com o tempo, a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{TEOH} : 1015\text{H}_2\text{O}$, 160°C	40
Figura 07 - Difração de raios-X das amostras da ZSM-12.....	41
Figura 08 - Micrografias das amostras da ZSM-12.....	43
Figura 09 - Curvas DTG obtidas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$	43
Figura 10 - Esquema de preparação do hidrogel para síntese das amostras de ZSM-12.	47
Figura 11 - Autoclave utilizada nas sínteses pelo método conversão de gel seco.....	49
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra padrão da ZSM-12, utilizando sílica gel 60 com composição 20 (MTEACl) : 0,5 (Al_2O_3) : 20 (NaOH) : 100 (SiO_2) : 1999 (H_2O), 140°C , 144 h.....	54
Figura 13 - Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.....	55
Figura 14 - Influência do direcionador no método hidrotérmico convencional.....	56
Figura 15 - Espectros de absorção de IV das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.....	57
Figura 16 - Curvas termogravimétricas das amostras através do método hidrotérmico convencional.....	60
Figura 17 - Curvas DTG das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.....	61

Figura 18 - Micrografias da amostra SH1. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.....	62
Figura 19 - Micrografias da amostra SH3. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B) 10000 vezes.....	63
Figura 20 - Micrografias da amostra SH5. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B) 10000 vezes.....	63
Figura 21 - Difrátogramas de raios-X das amostras SH1 e GS4 sintetizadas através dos métodos: hidrotérmico convencional e conversão de gel seco.....	65
Figura 22 - Difrátogramas de raios-X das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco.....	66
Figura 23 - Influência do teor de direcionador no método conversão de gel seco.....	67
Figura 24 - Espectros de absorção de IV das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco.....	68
Figura 25 - Espectros de absorção de IV das amostras SH1 e GS4 sintetizadas através dos métodos: hidrotérmico convencional e conversão de gel seco.....	69
Figura 26 - Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco.....	71
Figura 27 - Curvas DTG das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco.....	72
Figura 28 - Micrografias da amostra GS2. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.....	73
Figura 29 - Micrografias da amostra GS4. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 5000 vezes.....	74
Figura 30 - Micrografias da amostra GS6. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros.....	22
Tabela 02 - Classificação de algumas zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais.....	22
Tabela 03 - Influência da natureza dos cátions inorgânicos em algumas zeólitas sintéticas.....	29
Tabela 04 - Composição da mistura reacional das zeólitas.....	30
Tabela 05 - Composição do gel de síntese, condições operacionais, e produtos obtidos (tempo de síntese = 5,5 dias).....	33
Tabela 06 - Influência da composição dos géis de síntese na preparação das zeólitas Beta, ZSM-5 e ZSM-12.....	36
Tabela 07 - Composição química e grau de cristalinidade das amostras da ZSM-12.....	42
Tabela 08 - Reagentes utilizados nas sínteses das amostras da ZSM-12.....	45
Tabela 09 - Composição dos géis das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional.....	46
Tabela 10 - Composição dos géis das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco.....	48
Tabela 11 - Produtos obtidos pelo método hidrotérmico convencional.....	53
Tabela 12 - Atribuições para as principais bandas de absorção no IV das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional.....	58
Tabela 13 - Perdas de massa das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.....	62
Tabela 14 - Produtos obtidos pelo método conversão de gel seco.....	64
Tabela 15 - Atribuições para as principais bandas de absorção no IV das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco.....	70
Tabela 16 - Perdas de massa das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco.....	73

LISTA DE EQUAÇÕES E FÓRMULAS

Equação 01-	Fórmula empírica representativa para uma zeólita.....	20
Equação 02-	Reação entre uma zeólita e um íon de amônio em uma troca-iônica.....	26
Equação 03-	Composição molar do gel de síntese da zeólita ZSM-12.....	45
Equação 04-	Composição molar do gel de síntese da amostra padrão preparada pelo método hidrotérmico convencional.....	47
Equação 05-	Fórmula para cálculo da cristalinidade das amostras.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

BEA	Zeólita tipo Beta
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTMA⁺	Cátion Beziltrimetilamônio
Cln	Clinoptilolita
DGC	Dry Gel Conversion
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada da Curva Termogravimétrica
ERI	Erionita
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
LTA	Linde Type A
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	ZSM-5
MTEA⁺	Cátion Metiltrietilamônio
MTEACl	Cloreto de Metiltrietilamônio
MTW	ZSM-12
SAC	Steam Assisted Conversion
SDA	Structure Directing Agents
TEAOH	Hidróxido de Tetraetilamônio
TG	Termogravimetria
TMA⁺	Cátion Tetrametilamônio
VPT	Vapor Phase Transport
ZSM-12	Zeolite Sacony Mobil 12
ZSM-5	Zeolite Sacony Mobil 5

SUMÁRIO

1 Introdução e Objetivos.....	15
1.1 – Introdução.....	16
1.2 – Objetivos.....	18
1.2.1 – Objetivo Geral.....	18
1.2.2 – Objetivos Específicos.....	18
2 Revisão de Literatura.....	19
2.1 – Zeólitas.....	20
2.2 – Histórico das zeólitas.....	20
2.3 – Classificação das zeólitas.....	21
2.4 – Propriedades físico-químicas.....	23
2.4.1 – Acidez.....	23
2.4.2 – Estabilidade hidrotérmica.....	24
2.4.3 – Seletividade de forma.....	24
2.4.4 – Troca iônica.....	26
2.5 – Sínteses de zeólitas.....	26
2.5.1 – Método hidrotérmico.....	27
2.5.1.1 – Principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas.....	28
2.5.1.1.1 – Natureza dos reagentes.....	28
2.5.1.1.2.- Composição da mistura reacional.....	30
2.5.1.1.3 – Modo de preparação da mistura reacional.....	30
2.5.1.1.4 – Envelhecimento.....	31
2.5.1.1.5 – Natureza do reator.....	31
2.5.1.1.6 – Uso de sementes.....	31
2.5.1.1.7 – Temperatura de cristalização.....	32
2.5.1.1.8 – Pressão.....	33
2.5.1.1.9 – Agitação.....	33

2.5.2 – Método conversão de gel seco.....	34
2.5.2.1 – Influência da composição do gel de síntese.....	35
2.5.2.2 – Influência da temperatura de cristalização.....	37
2.5.2.3 – Influência da quantidade de água no fundo da autoclave.....	37
2.6 – ZSM-12.....	39
2.6.1 – Síntese da zeólita ZSM-12.....	40
3 Materiais e Métodos.....	44
3.1 – Reagentes.....	45
3.2 - Método hidrotérmico convencional.....	46
3.2.1 – Síntese da amostra padrão.....	47
3.3 – Método conversão de gel seco.....	48
3.4 – Técnicas de caracterização físico-química das amostras.....	49
3.4.1 – Difração de raios-X.....	49
3.4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	50
3.4.3 – Análises termogravimétricas.....	51
3.4.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	51
4 Resultados e Discussões.....	52
4.1 - Método hidrotérmico convencional.....	53
4.1.2 – Amostra padrão.....	53
4.1.3 – Estrutura obtida.....	54
4.1.3.1 – Influência da fonte de sílica.....	55
4.1.3.2 – Influência do direcionador orgânico.....	56
4.1.4 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	57
4.1.5 – Análise termogravimétrica.....	59
4.1.6 – Microscopia eletrônica de varredura.....	62
4.2 – Método conversão de gel seco.....	64
4.2.1 – Estrutura obtida.....	64
4.2.1.1 – Influência da fonte de sílica.....	66

4.2.1.2 – Influência da temperatura de cristalização.....	67
4.2.1.3 – Influência do direcionador orgânico.....	67
4.2.2 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	68
4.2.3 – Análises termogravimétricas.....	70
4.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	73
5 Conclusões.....	75
6 Sugestões para trabalhos futuros.....	78
7 Referências bibliográficas.....	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresenta como propriedades particulares a troca iônica, adsorção e dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva de duas palavras gregas, *zeo*: que ebule e *lithos*: pedra (Giannetto, 1990).

Atualmente, essa denominação engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. As zeólitas constam de uma rede cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.$) unidos entre si através de átomos de oxigênio. A estrutura de uma zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares aos quais se encontram cátions de compensação, moléculas de água, adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas possuam uma superfície interna extremamente maior que sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, o qual varia de uma a outra (Giannetto, 1990).

Devido às variadas aplicações práticas, a síntese de novos materiais microporosos é uma das maiores atividades na ciência dos materiais. A ZSM-12 é uma zeólita com alto teor de sílica sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin (1974), possui um sistema de poros unidimensionais com aberturas elípticas formadas por 12 tetraedros TO_4 ($T=Al$ ou Si) com diâmetro de $5,6 \times 6,2 \text{ \AA}$ (Fyfe et al., 1990; Baerlocher et al., 2001).

A ZSM-12 tem sido extensivamente usada na indústria como adsorventes, trocadores-iônicos e catalisadores. Como catalisadores ou suporte de catalisadores, a ZSM-12 tem sido utilizada em:

- Reações de alquilação: Devido à excelente seletividade de forma, a ZSM-12 pode ser utilizada nas reações de alquilação do tolueno com metanol para formar os isômeros do xileno. Um dos produtos formados nessa reação é o para-xileno. O para-xileno é uma molécula aromática de alto valor industrial, utilizada como matéria-prima para a formação de ácido tefaftálico que é usado na produção de fibras de poliéster (Joshi et al., 2007).

- Reações de hidroisomerização: A gasolina é uma mistura complexa de compostos predominantemente hidrocarbonetos (n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos). A ZSM-12 pode ser aplicada em reações de hidroisomerização de n-parafinas a parafinas ramificadas. Tais reações são de grande interesse industrial, pois as parafinas ramificadas possuem um elevado grau de octanagem e podem dessa forma, diminuir a proporção de aromáticos e olefinas utilizados na produção de gasolina (Smirniotis et al., 2004).

Um dos principais fatores que limita a utilização das zeólitas em escala industrial é o custo de síntese, quando são sintetizadas na presença de agentes direcionadores estruturais (*Structure Directing Agents, SDAs*). Os agentes direcionadores estruturais são moléculas orgânicas que preenchem os poros possibilitando a cristalização de determinadas zeólitas. Esses agentes são os principais responsáveis pelo elevado custo de obtenção de diversos materiais microporosos.

Diante do exposto, propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de uma metodologia de síntese que permita a cristalização da zeólita ZSM-12 de forma mais econômica, possibilitando a sua aplicação em processos em que o custo do catalisador é um fator impeditivo de sua aplicação. Para tal, foi realizado um conjunto de experimentos de sínteses pelo método hidrotérmico convencional e pelo método de conversão de gel seco, tendo como base estudos disponíveis na literatura.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral:

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver uma nova metodologia de síntese que permita a cristalização da ZSM-12 de forma mais econômica, possibilitando a sua aplicação em processos industriais em que o custo do catalisador é um fator impeditivo.

1.2.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar a ZSM-12 através do método hidrotérmico convencional, utilizando o cátion metiltriethylamônio (MTEA^+) como direcionador;
- Sintetizar a ZSM-12 através do método de conversão de gel seco, utilizando o cátion metiltriethylamônio (MTEA^+) como direcionador;
- Avaliar a influência de diferentes fontes de sílica sob o processo de cristalização da ZSM-12, tanto através do método hidrotérmico convencional quanto pelo método de conversão de gel seco;
- Estudar a influência da temperatura sob o processo de cristalização da ZSM-12 nos diferentes métodos de síntese avaliados;
- Determinar através de um estudo de otimização a mínima concentração de direcionador orgânico estrutural (MTEA^+) para obtenção de amostras cristalinas de ZSM-12;
- Comparar as propriedades das zeólitas obtidas pelo método de conversão de gel seco com aquelas obtidas pelo método hidrotérmico convencional;
- Caracterizar os materiais obtidos por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

CAPÍTULO 2
REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Zeólitas

Uma zeólita é um aluminossilicato cristalino com uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de Si^{4+} ou Al^{3+} (Meier e Olson, 1970).

A Equação 01 mostra uma fórmula empírica representativa para uma zeólita.



M representa um cátion permutável, geralmente, íons do grupo I ou II, embora outros metais, não-metais e cátions orgânicos possam também ser usados para balancear a carga da estrutura, enquanto que N representa a valência do cátion trocado. Esses cátions são inseridos na estrutura durante a síntese ou através de troca-iônica após o processo de síntese. O valor de x deve ser maior ou igual a 2, devido ao Al^{3+} não ocupar sítios tetraédricos adjacentes (Szostak, 1998). A estrutura cristalina contém espaços vazios (canais e cavidades) de tamanhos uniformes, ao contrário das peneiras moleculares de carvão vegetal microporoso, que apresentam uma distribuição de poros em uma faixa mais larga, e por vezes, bastante irregulares. Os poros ou aberturas dos canais das zeólitas apresentam um valor constante, na faixa de 3 a 9 Å, dependendo do tipo de estrutura cristalina (Giannetto, 1990). As moléculas de água presentes na estrutura estão localizadas nestes canais e cavidades, assim como os cátions que neutralizam a carga negativa criada na estrutura pela presença do AlO_2^- . Alguns dos cátions que normalmente são colocados dentro dos canais microporosos das zeólitas são: os alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), alcalinos-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ (H^+) e alguns cátions orgânicos contendo nitrogênio, íons de terras raras e metais nobres (Szostak, 1998).

2.2 Histórico das zeólitas

As zeólitas são uma classe de minerais cuja descoberta foi publicada em 1756 pelo mineralogista sueco Crönsted (Ocelli, 1989).

Os primeiros materiais sintetizados em laboratório foram registrados em 1862 por Henri Saint Claire Deville, através da preparação da levinita. No final dos anos 1940, trabalhos marcantes na área de síntese de zeólitas foram registrados por Richard Barrer e Robert Milton. Barrer investigou a conversão de minerais conhecidos sob a ação de soluções de sais fortes a temperaturas relativamente elevadas, obtendo como produto um material cristalino que posteriormente foi denominado de ZK-5, representada pela estrutura KFI (Baerlocher et al., 2001). Robert Milton, em condições mais brandas, descobriu as zeólitas A e X.

Os trabalhos que estavam sendo realizados utilizavam apenas reagentes inorgânicos para sintetizar as zeólitas. Em 1961, começou-se a utilizar quaternário de amônio, um cátion orgânico (Barrer e Denny, 1961; Kerr, 1966; Kerr e Kokotailo, 1961). A utilização de constituintes orgânicos na síntese de zeólitas teve um grande impacto na área de síntese, sendo fundamental para a descoberta em 1967, da zeólita beta (Wadlinger et al., 1967), e em 1972, da zeólita ZSM-5 (Argauer et al., 1972).

Com o advento dos materiais mesoporosos a partir do início dos anos 1990, o campo de estudo das peneiras moleculares expandiu-se ainda mais. Estes materiais são sintetizados com o auxílio de moléculas surfactantes, e embora não possuam estrutura cristalina, apresentam distribuição regular de poros, cujo tamanho pode variar entre 15 e 200 Å. A principal família de peneiras mesoporosas é a M41S, descoberta pela Mobil, sendo a MCM-41 o membro investigado de forma mais extensiva (Vartuli et al., 1998).

2.3 Classificação das zeólitas

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros. As zeólitas apresentam poros com dimensões constantes, que podem variar de 3 a 12 Å, conforme o tipo de estrutura cristalina (Davis e Lobo, 1992). O tamanho dos poros é função do número de átomos de oxigênio presentes no espaço intracristalino. A classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros está representada na Tabela 01.

Tabela 01 – Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura dos poros	Diâmetro dos poros	Exemplos
Poro extragrande	18	$9 < \phi$	VPI-5
Poro grande	12	$6 < \phi < 9$	ZSM-12
Poro médio	10	$5 < \phi < 6$	ZSM-5
Poro pequeno	8	$3 < \phi < 5$	ERI

Modificado de Giannetto, 1990

As zeólitas também podem ser classificadas quanto à dimensionalidade do sistema de canais. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. O sistema poroso de uma zeólita pode ser: uni, bi ou tridimensional. Segundo alguns pesquisadores, a mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a possibilidade de bloqueio de canais (Arends et al., 1997). A Tabela 02 apresenta a classificação quanto à dimensionalidade do sistema de canais de algumas zeólitas.

Tabela 02 – Classificação de algumas zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais

Nome comum	Símbolo estrutural	^aDimensionalidade
Zeólita A	LTA	3
ZSM-5	MFI	3
Zeólita β	BEA	3
Clinoptilolita	Cln	2
ZSM-12	MTW	1

^a Dimensionalidade= 1 – canais unidirecionais, 2 – canais cruzados, 3 – canais nas três direções x, y e z. Modificado de Giannetto, 1990

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão de Si:Al que pode variar de 1:1 até $\infty:1$, de acordo com a regra de Lowenstein. De acordo com Flanigen (1980), as zeólitas são classificadas, de acordo com a composição química, em:

- i. Zeólitas de baixa sílica ($Si/Al \leq 2$);
- ii. Zeólitas de sílica intermediária ($2 \leq Si/Al \leq 5$);
- iii. Zeólitas de alta sílica ($Si/Al > 5$)

De modo geral, as zeólitas com baixa relação Si/Al têm as maiores capacidades de troca, apesar de algumas exceções, devido à presença de impurezas ou variações na composição (Breck, 1984). Colella (1996) verificou que zeólitas com baixa razão Si/Al possuem carga estrutural relativamente elevada e preferência de maior valência e de raio atômico pequeno, pelo fato de existir distância média menor entre os sítios aniônicos (Al_2O) adjacentes da estrutura zeolítica (Bosco et al., 2004).

Em reações de craqueamento catalítico e de isomerização, é mais comum utilizarmos como catalisadores zeólitas de alta sílica, pois esses materiais apresentam elevada acidez e uma boa estabilidade térmica (Szostak, 1998).

2.4 Propriedades físico-químicas

A estrutura das zeólitas confere às mesmas, propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: acidez, estabilidade hidrotérmica, seletividade de forma e troca-iônica.

2.4.1 Acidez

As zeólitas possuem uma 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 (Corma et al., 2004).

A acidez nos aluminossilicatos encontra-se em seu interior, podendo ser controlada manipulando-se a razão Si/Al, sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Alguns tipos de zeólitas possuem acidez 10 milhões de vezes mais fortes do que o ácido sulfúrico concentrado (Luna e Schuchardt, 2001).

2.4.2 Estabilidade hidrotérmica

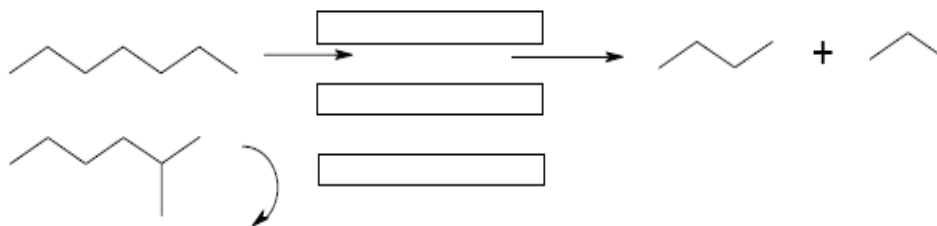
As zeólitas possuem elevada estabilidade térmica, que varia em uma ampla faixa de temperatura em função da composição química. A temperatura de decomposição dos materiais com baixo teor de sílica é cerca de 700°C, enquanto que nas zeólitas de alta sílica este valor pode chegar a 1300°C (Payra e Dutta, 2003).

2.4.3 Seletividade de forma

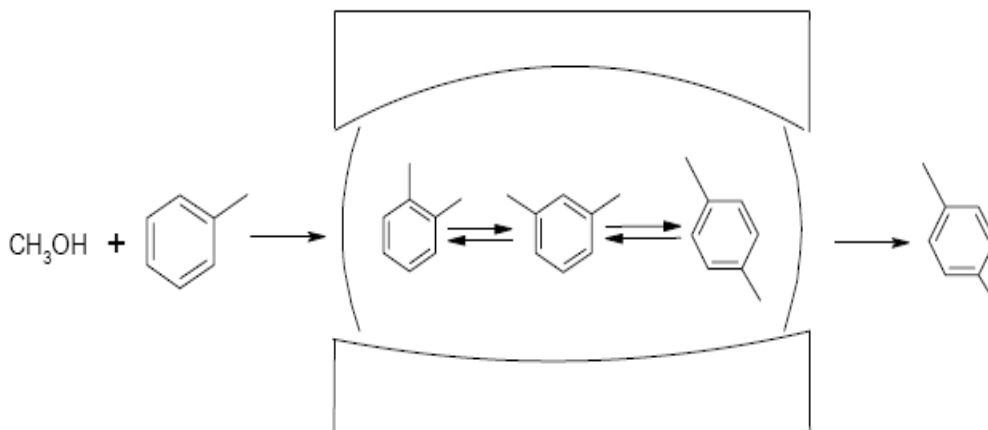
O fenômeno de seletividade pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas.

As zeólitas possuem uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizados na Figura 01.

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:

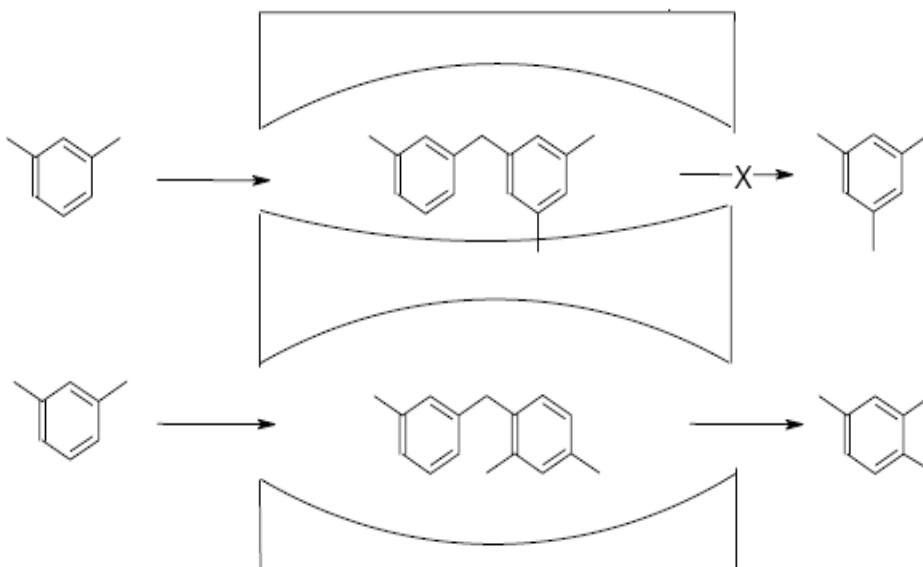
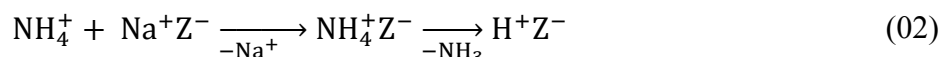


Figura 01 – Tipos de seletividade. Fonte: Luna e Schuchardt (2001)

2.4.4 Troca-iônica

As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensáveis por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica (Arends et al., 1997).

Um procedimento comumente utilizado é promover a troca iônica entre a zeólita e uma solução de um sal de amônio, e em seguida, realizar a decomposição térmica do íon amônio, normalmente em temperaturas entre 300 e 400°C (Weitkamp, 2000). Esta metodologia é esquematizada na Equação 02, onde Z^- representa a estrutura negativamente carregada.



2.5 Sínteses de zeólitas

As zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (Resende e Monte, 2005).

As zeólitas naturais possuem diversas limitações no que se refere a aplicações catalíticas, por possuírem algumas impurezas que precisam ser removidas e por apresentarem composição química variável (Weitkamp, 2000)

As zeólitas sintéticas, por outro lado, apresentam uniformidade no tamanho e forma dos cristais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam (Resende e Monte, 2005).

2.5.1 Método hidrotérmico

O método mais utilizado para a síntese de zeólitas é a cristalização hidrotérmica. Segundo Cundy e Cox (2005), uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita nos seguintes termos:

- i. Reagentes amorfos, contendo sílica e alumina, são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico ($\text{pH} > 11$);
- ii. A mistura reacional é aquecida, normalmente (para temperaturas reacionais acima de 100°C) numa autoclave selada;
- iii. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos;
- iv. Após o “período de indução” citado (iii), onde ocorre a nucleação (processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), o produto zeolítico cristalino pode ser detectado;
- v. Geralmente, praticamente, todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).

Devido ao caráter covalente, as ligações Si-O e Al-O presentes nos materiais precursores são rompidas e transformadas em ligações do tipo Si-O-Al, por meio de um agente mineralizante. Esses agentes, geralmente um hidróxido de metal alcalino (em alguns casos, são empregados fluoretos), são substâncias que facilitam a cristalização dos materiais amorfos, originando a estrutura cristalina da zeólita. Uma representação esquemática do processo de síntese é apresentada na Figura 02.

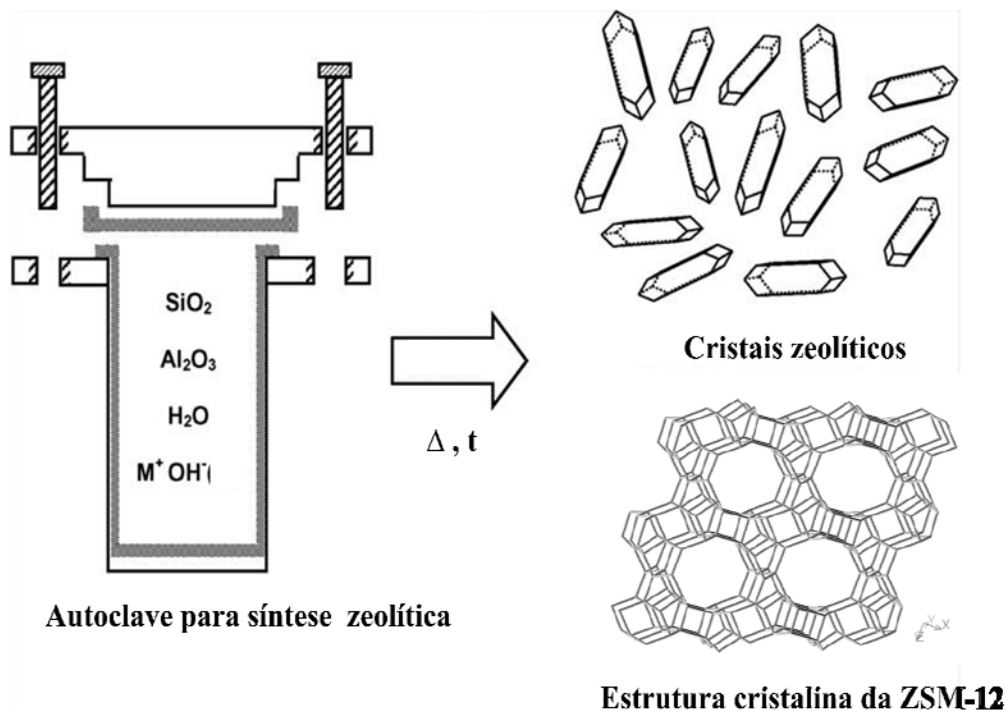


Figura 02 – Representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas. Modificado de Cundy e Cox (2005)

2.5.1.1 Principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas

Existe um grande número de variáveis que podem influenciar a síntese de uma dada zeólita que vai desde a natureza dos reagentes até o tipo de autoclave utilizada (Giannetto, 1990). A seguir serão descritos alguns aspectos gerais dos principais parâmetros envolvidos na cristalização de zeólitas.

2.5.1.1.1 Natureza dos reagentes

Os materiais precursores normalmente utilizados nas sínteses das zeólitas são: como fonte de silício (tetraetilortossilicato, sílica coloidal e silicato de sódio), como fonte de alumínio (alcoóxido de alumínio, especialmente, o isopropóxido, pseudoboemita, nitrato de alumínio, aluminato de sódio) e um direcionador estrutural orgânico (aminas, principalmente as tri-substituídas e cátion quaternário de amônio). A adição de moléculas orgânicas como aminas e cátion quaternário de amônio, tem como objetivo a formação de determinados tipos de estruturas cristalinas. Estas moléculas interagem com as espécies de sílica presentes no gel de síntese, favorecendo o crescimento de uma determinada fase cristalina (Jasen et al., 1991).

Os cátions inorgânicos geralmente utilizados na mistura reacional influenciam na determinação da estrutura de algumas zeólitas. Os cátions mais utilizados são os alcalinos, alcalinos terrosos, cátions derivados de aminas e íons de quaternário de amônio (Giannetto, 1990). A Tabela 03 mostra a influência da natureza dos cátions inorgânicos sob a estrutura de algumas zeólitas sintéticas.

Tabela 03 – Influência da natureza dos cátions inorgânicos em algumas zeólitas sintéticas

Zeólita	Cátion preferenciável
A	Na
Faujasita	Na
Sodalita	Na
Heulandita	Sr
Chabazita	K
ZK-5	Ba

Modificado de Giannetto (1990)

A água é o constituinte essencial na mistura reacional, pois contém as espécies que irão cristalizar. O efeito mineralizador da água explica a química envolvida em uma síntese hidrotérmica, na qual através da quimissorção, a água incorpora-se a anidros fundidos e/ou sólidos, produzindo a ruptura das ligações Si-O-Si e Al-O-Al que posteriormente reestruturam-se e combinam-se entre si. Além disso, a água atua como preenchedor de canais e cavidades, aumentando a interação entre os cátions e elementos estruturais, e contribuindo assim com a estabilidade termodinâmica das zeólitas. Dessa forma, a água influencia diretamente na formação da estrutura zeolítica (Giannetto, 1990).

2.5.1.1.2 Composição da mistura reacional

A composição global da mistura reacional geralmente se expressa pelas seguintes razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, OH^-/SiO_2 , Cátion(s) inorgânico(s)/ SiO_2 e Aditivos orgânicos/ SiO_2 . A Tabela 04 mostra os efeitos dessas razões no processo de cristalização das zeólitas.

Tabela 04 – Composição da mistura reacional das zeólitas

Razões Molares	Efeito Principal
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composição da estrutura
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Transporte de espécies, velocidade de cristalização
OH^-/SiO_2	Transporte de espécies, peso molecular do gel de síntese
Cátion(s) inorgânico(s)/ SiO_2	Distribuição catiônica, tipo de estrutura
Aditivos orgânicos/ SiO_2	Distribuição de alumínio na estrutura, tipo de estrutura

Fonte: Giannetto (1990)

2.5.1.1.3 Modo de preparação da mistura reacional

As condições de preparação da mistura reacional influenciam a reatividade das espécies e conseqüentemente o produto final. Dentro dessas condições se inclui o estado físico dos reagentes, a ordem de introdução dos reagentes, a homogeneização da mistura. A falta de controle desses fatores é o que explica dificuldades em sínteses de grande escala (Giannetto, 1990).

2.5.1.1.4 Envelhecimento

Em alguns casos, é necessário envelhecer a mistura reacional antes de conduzi-la a temperatura de cristalização. Esse envelhecimento se baseia em deixar o gel de síntese repousar durante certo tempo a temperatura ambiente. Durante esse período, acontece uma reorganização química entre as espécies constituintes da mistura reacional, favorecendo posteriormente a obtenção do produto final (Giannetto, 1990).

Cismek (1997) examinou a influência do tempo de envelhecimento de um silicato sintetizado a 170°C. Nesse estudo, os géis de síntese foram envelhecidos de 0 a 192 horas, a temperatura ambiente. Esses pesquisadores concluíram que a morfologia dos produtos não foi afetada através do tratamento de envelhecimento. Entretanto, o número de cristais formados após o período de cristalização apresentou um crescimento linear com o tempo de envelhecimento.

2.5.1.1.5 Natureza do reator

A natureza do reator, em certa medida, sua forma e volume constitui fatores que interferem na síntese e são geralmente subestimados. As paredes do reator podem modificar a velocidade de nucleação, pois a presença de cristais originados de outras preparações pode aumentar a velocidade de nucleação e cristalização (Giannetto, 1990).

2.5.1.1.6 Uso de sementes

Esse procedimento consiste em adicionar cristais da zeólita desejada (denominada sementes) no sistema reacional. Essa prática permite reduzir e em alguns casos, eliminar o período de indução. A utilização de sementes, além de aumentar a velocidade de cristalização, produz materiais com menor teor de impurezas (Giannetto, 1990).

Em um estudo de síntese da zeólita A, Kerr (1966) relatou que o período de indução (tempo necessário para a formação e crescimento dos núcleos a um tamanho detectável) poderia ser eliminado se quantidades suficientes de sementes fossem utilizadas na reação.

Dessa forma, os tempos de sínteses foram em média 20% menores quando comparados aos obtidos nas mesmas condições experimentais, sem uso de sementes.

2.5.1.1.7 Temperatura de cristalização

A temperatura de cristalização é um dos parâmetros mais importantes de um trabalho de síntese, pois cada tipo de zeólita apresenta faixas de temperatura específicas, nas quais é possível obter a estrutura desejada. De maneira geral, as zeólitas com baixo teor de sílica são formadas em temperaturas próximas a 100°C, enquanto as de alta sílica necessitam de temperaturas mais elevadas (normalmente entre 100 e 200°C) para serem obtidas (Davis e Lobo, 1992).

Segundo Yu (2007), o acréscimo da temperatura ocasiona o aumento da taxa de nucleação e, de forma mais acentuada, a taxa de crescimento dos cristais, produzindo assim cristais de maior tamanho.

Gopal et al. (2001) investigaram a influência da temperatura de cristalização na síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-12. Para tal, realizaram um conjunto de sínteses cujas temperaturas de cristalização variavam na faixa de 140°C a 175°C. Esses pesquisadores concluíram que a temperatura ideal para a cristalização da zeólita ZSM-12 é 160°C. A Tabela 05 apresenta a composição do gel de síntese, as condições operacionais e os produtos obtidos nesse estudo.

Tabela 05 – Composição do gel de síntese, condições operacionais e produtos obtidos (tempo de síntese=5,5 dias)

Si/Al (Gel)	TEA⁺/SiO₂	OH/SiO₂	Temperatura (°C)	Produto	Si/Al (Produto)	Área (m²/g)
30	0,16	0,16	150	Beta + Impurezas	-	-
30	0,16	0,1	150	ZSM-12 + Impurezas	-	-
30	0,125	0,07	160	ZSM-12	31	323
30	0,16	0,07	160	ZSM-12	31	317
30	0,16	0,16	170	Beta+ZSM- 5+ZSM-12	-	-

Modificado de Gopal et al. (2001)

2.5.1.1.8 Pressão

Quando a temperatura de reação é superior a 100°C, se trabalha geralmente a pressão autógena, ou seja, uma pressão gerada durante o processo de cristalização. Alguns estudos mostram que pressões elevadas favorecem a formação de estruturas mais densas (de menor volume) (Giannetto, 1990).

2.5.1.1.9 Agitação da autoclave

A agitação da autoclave é necessária para manter uma temperatura homogênea na mistura reacional. Em alguns casos, como as zeólitas X e Y a agitação não é um parâmetro muito aconselhável (Giannetto, 1990).

2.5.2 Método conversão de gel seco

Um novo método de síntese de zeólitas, denominado conversão de gel seco (*Dry Gel Conversion, DGC*) tem sido estudado por vários pesquisadores. Xu et al. (1990) foram os primeiros pesquisadores a relatarem a utilização deste novo método de síntese.

O método conversão de gel seco pode ser dividido em dois tipos: método conversão assistido de vapor (*Steam Assisted Conversion, SAC*) e método transporte em fase vapor (*Vapor Phase Transport, VPT*). No método de conversão assistido de vapor, o hidrogel em pó sintetizado contém direcionador orgânico estrutural e é fisicamente separado de uma pequena quantidade de água pura localizada no fundo de uma autoclave. O método de transporte em fase vapor é similar ao método de conversão assistido de vapor, exceto que o direcionador orgânico estrutural não está inserido no hidrogel, e sim, em uma solução aquosa no fundo da autoclave (Figura 03) (Chen e Huang, 2009).

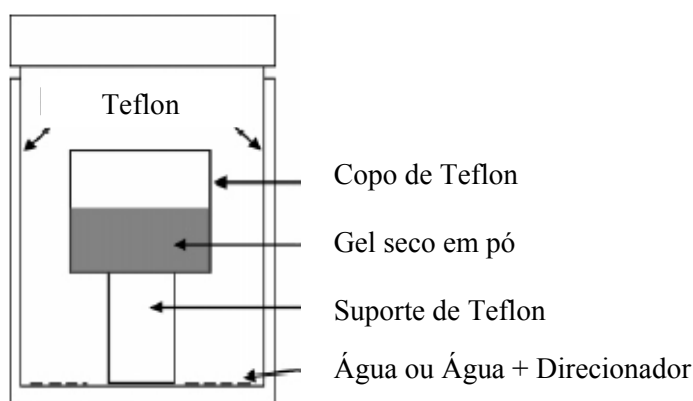


Figura 03 – Autoclave utilizada no método conversão de gel seco. Fonte: Chen e Huang (2009)

Segundo Koegler et al. (2000) e Murrell et al. (1999) esta nova metodologia de síntese, quando estiver completamente otimizada, poderá produzir zeólitas com diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de síntese hidrotérmica, tais como redução do tempo total de síntese por batelada, eliminação da etapa de filtração usada para recuperar as zeólitas do meio líquido, o que implica em uma economia financeira considerável para o processo e substituição, no caso, de catalisadores industriais, da etapa de extrusão da zeólita pela extrusão da sílica-alumina que acarreta em menos perda de materiais caros como as zeólitas.

2.5.2.1 Influência da composição do gel de síntese no método conversão de gel seco

Bandyopadhyay et al (1999) estudaram a síntese das zeólitas beta (BEA), ZSM-5 (MFI) e ZSM-12 (MTW) através do método de conversão do gel seco. As condições de síntese e os produtos obtidos por estes pesquisadores são apresentadas na Tabela 06.

Tabela 06 – Influência da composição dos géis de síntese na preparação das zeólitas Beta, ZSM-5 e ZSM-12

Amostra	SiO₂	TEAOH	B₂O₃	NaOH	Material Obtido^a
1	1,0	1,0	0,033	0,056	BEA
2	1,0	0,8	0,033	0,056	BEA
3	1,0	0,6	0,033	0,056	BEA+MFI
4	1,0	0,36	0,033	0,056	BEA+MFI
5	1,0	0,36	0,02	0,056	BEA+MFI
6	1,0	0,36	0,01	0,056	MFI
7	1,0	0,36	0,005	0,056	MFI
8	1,0	1,0	0,01	0,056	BEA+MFI+MTW
9	1,0	0,8	0,02	0,056	BEA+MTW
10	1,0	1,0	0,02	0,056	BEA+MTW
11	1,0	1,2	0,02	0,056	BEA
12	1,0	1,0	0,02	0,1	BEA
13	1,0	0,8	0,02	0,1	BEA+MTW
14	1,0	0,6	0,033	0,1	BEA+MTW
15	1,0	1,0	0,01	0,1	MFI
16	1,0	1,0	0,005	0,1	MTW
17	1,0	1,2	0,01	0,1	MFI
18	1,0	1,0	0,002	0,1	MTW

^a Síntese: temperatura, 175°C; Tempo, 72 horas. Fonte: Bandyopadhyay et al. (1999)

Os resultados apresentados na Tabela 06 mostram a influência da composição química na síntese das zeólitas Beta, ZSM-5 e ZSM-12. A zeólita ZSM-12 (MTW) é obtida em sua

fase pura a altas razões de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (amostras 16 e 18). Baixas razões de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ favorecem a formação de contaminantes (amostras 8, 9,10, 13 e 14). O aumento do teor de NaOH no gel de síntese de 0,056 para 0,1, juntamente com o aumento da razão de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ favoreceu a formação da zeólita ZSM-12 em sua forma pura (amostra 16, 18).

2.5.2.2 Influência da temperatura de cristalização no método conversão de gel seco

Matsukata et al. (1999) estudaram a síntese da zeólita Beta pelo método conversão de gel seco e indicaram que este método requer uma temperatura mais elevada para a cristalização do que pelo método hidrotérmico convencional. Estes autores sintetizaram a zeólita Beta utilizando uma temperatura de cristalização equivalente a 453 K, enquanto que pelo método hidrotérmico convencional conseguiu-se preparar a zeólita Beta a 413 K.

2.5.2.3 Influência da quantidade de água utilizada no fundo da autoclave no método conversão de gel seco

Matsukata et al. (1999) investigaram a influência da quantidade de água utilizada no fundo da autoclave na síntese da zeólita Beta através do método conversão assistido de vapor. Nesse estudo foi preparado um gel seco com composição $\text{SiO}_2 : 0,033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,036 \text{ Na}_2\text{O} : 0,37 \text{ TEAOH}$ e cristalizado a uma temperatura de 453 K durante 24 horas. Para cristalização da zeólita Beta foi utilizado apenas 1,5 gramas de gel seco em uma autoclave de 45 mL. Baseado na pressão de vapor da água a temperatura de 453 K, Matsukata e colaboradores estudaram o processo de cristalização da zeólita Beta a partir de 0,22 mL de água. Os difratogramas da Figura 04 mostram os materiais obtidos utilizando variadas quantidades de água.

Na ausência de água observou-se que nenhum material cristalino pôde ser obtido e que o material somente apresentou uma alta cristalinidade quando se utilizou 1,0 ml de água. Conclui-se que o volume necessário de água para iniciar a cristalização da zeólita Beta deve ser superior 0,22 mL.

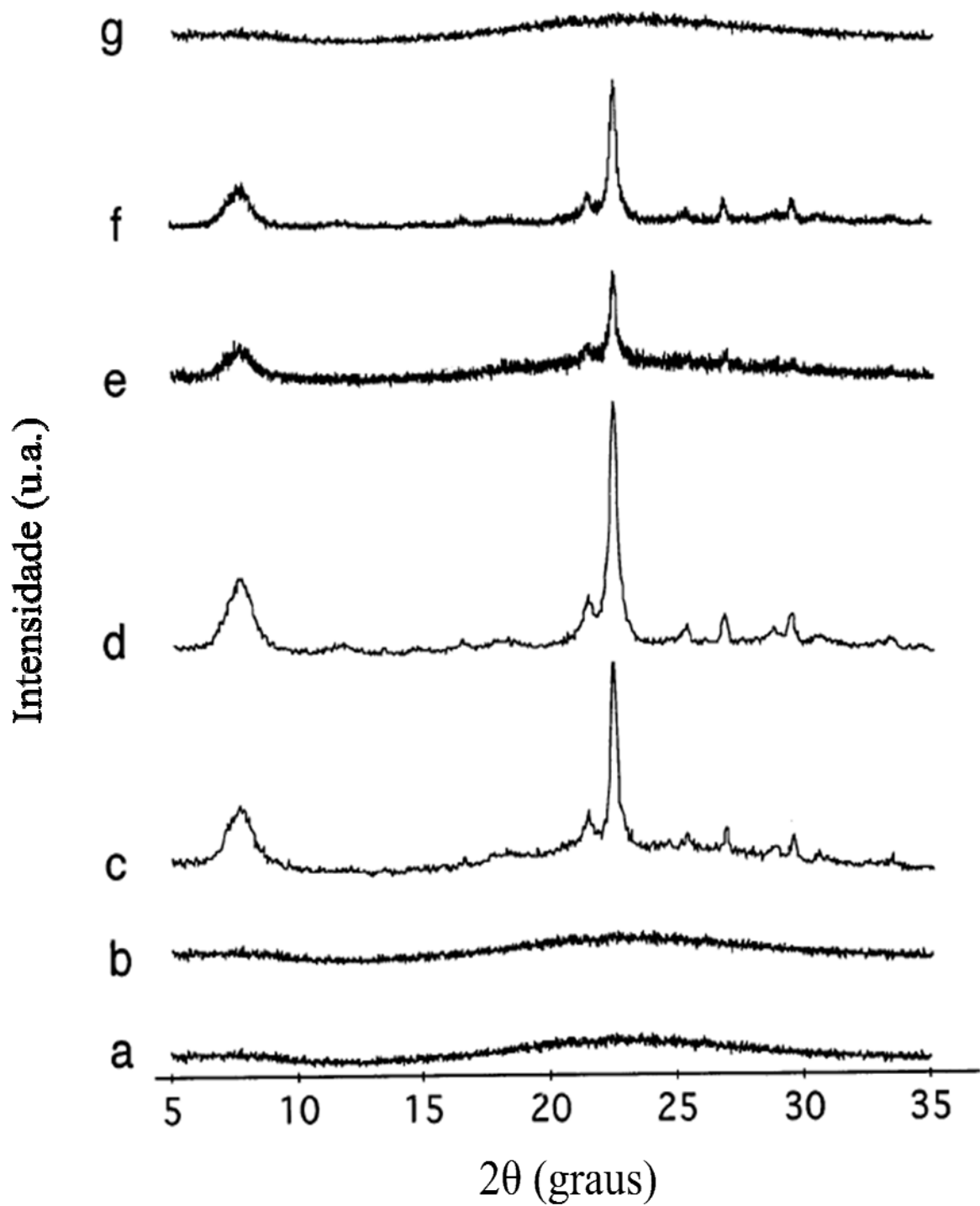


Figura 04 – Influência da quantidade de água no fundo da autoclave na síntese de BEA através do método conversão de gel seco. Composição do gel seco: SiO_2 : 0,033 Al_2O_3 : 0,036 Na_2O : 0,37 TEAOH, volume da autoclave: 45 mL; 453 K; 24 h. Volume de água para 1,5 g de gel seco: (a) 0 mL; (b) 0,22 mL; (c) 0,5 mL; (d) 1 mL; (e) 2 mL; (f) 2,5 mL. Fonte: Matsukata et al., 1999.

2.6 ZSM-12

A estrutura cristalina da ZSM-12 (identificada pelo código MTW) foi determinada por La Pierre et al. (1985), sendo formada por canais unidimensionais com anéis de 12 membros ($5,6 \text{ \AA} \times 7,7 \text{ \AA}$) na direção cristalográfica $[010]$ que se interseccionam perpendicularmente. A cela unitária da ZSM-12 possui simetria monoclinica, com parâmetros de rede $a_0=24,863 \text{ \AA}$, $b_0=5,012 \text{ \AA}$, $c_0=24,328 \text{ \AA}$, e $\beta = 107,7^\circ$ (Figura 05).

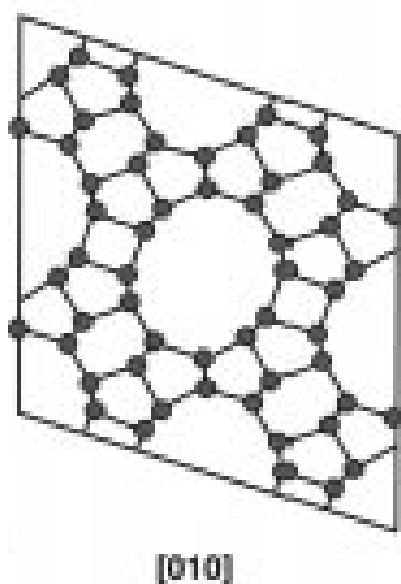


Figura 05 – Cela unitária da ZSM-12. Fonte: Ritsch et al. (1998)

Em sua forma ácida, a ZSM-12 tem sido utilizada como catalisador no craqueamento, hidrocrackeamento e em vários outros processos de refino. Na síntese da ZSM-12, vários cátions tetralquilamônio podem ser utilizados como direcionador orgânico, os mais comuns são: tetraetilamônio (TEA^+), metiltriethylamônio (MTEA^+), benziltrimetilamônio (BTMA^+) que são adicionados durante a síntese, na forma de hidróxidos, cloretos e brometos (Rosinski e Rubin, 1974; Chu e Kuehl, 1984 e Rubin, 1986).

Wu et al. (2010) estudaram a metilação do naftaleno utilizando como catalisador a zeólita ZSM-12. Para a síntese da zeólita ZSM-12 foi preparado um gel de composição $15 \text{ Na}_2\text{O} : 1,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 150 \text{ SiO}_2 : 30 \text{ MTEA} : 3000 \text{ H}_2\text{O}$, tratada termicamente a 160°C durante 120 horas, utilizando diferentes direcionadores estruturais, brometo de metiltriethylamônio (MTEABr) e brometo de tetraethylamônio (TEABr). Os resultados apresentados por esses

pesquisadores indicaram que as amostras sintetizadas com MTEABr apresentaram maiores cristalinidades quando comparadas com as obtidas com TEABr.

2.6.1 Síntese da zeólita ZSM-12

Gopal et al. (2001) estudaram a síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico, utilizando hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como direcionador orgânico. Esses autores observaram o progresso de cristalização da ZSM-12, a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 80 \text{SiO}_2 : 10 \text{TEAOH} : 1015 \text{H}_2\text{O}$ e indicaram que 5,5 dias é o tempo necessário para obtenção de um material cristalino, conforme ilustrado na Figura 06.

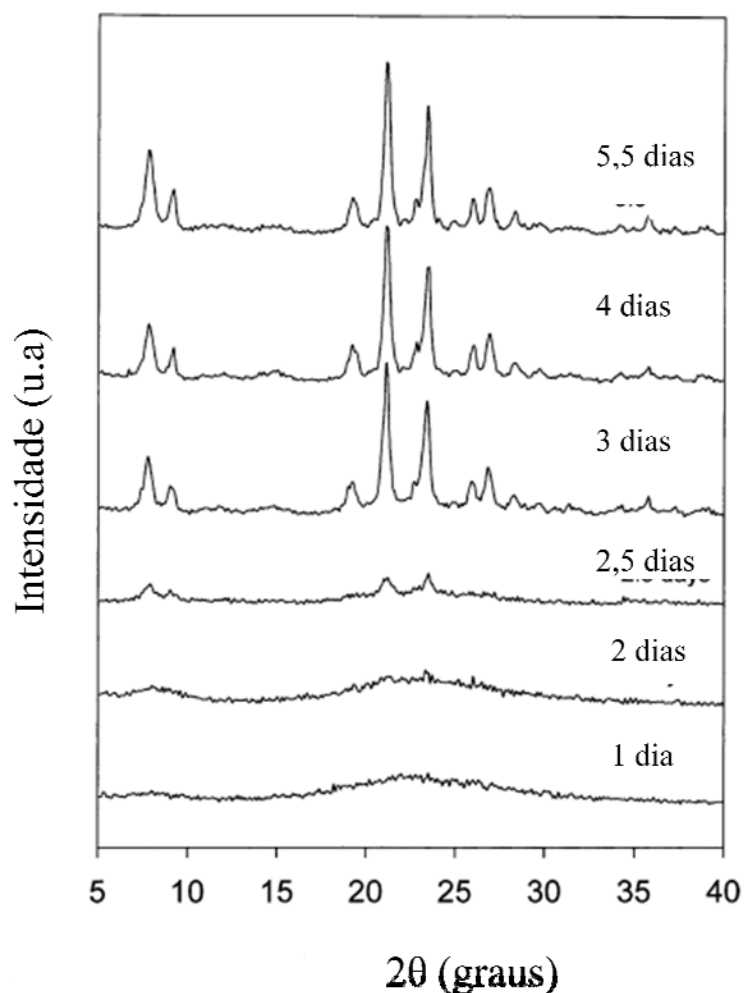


Figura 06 - Progresso da cristalização da ZSM-12 com o tempo, a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 80 \text{SiO}_2 : 10 \text{TEAOH} : 1015 \text{H}_2\text{O}$, 160°C . Fonte: Gopal et al. (2001)

Araujo et al. (2005) estudaram a cristalização da ZSM-12 com diferentes razões de Si/Al. A ZSM-12 foi sintetizada de acordo com o método proposto por Robin (2001) e adaptada para obter amostras com diferentes razões de Si/Al. As amostras foram sintetizadas usando sílica gel (Merck), hidróxido de sódio (Merck), pseudoboehmita (Catapal B – Vista) e como direcionador orgânico, cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl – Sigma). Os reagentes foram combinados para obter um gel com a seguinte proporção estequiométrica: 20 MTEA: 10 Na₂O: x Al₂O₃: 100 SiO₂: 2000 H₂O, onde x=0,50; 0,67; 1; 1,25 e 2, respectivamente. O gel foi tratado termicamente a 140°C sob pressão autógena durante 6 dias. Os valores de x foram escolhidos para obter uma mistura reacional com razão molar de Si/Al igual a 100, 75, 50, 40 e 25.

Os difratogramas das amostras sintetizadas por Araujo et al. (2005) estão representados na Figura 07. Todos os materiais mostram difratogramas característicos de uma zeólita com alta cristalinidade, exceto a amostra sintetizada a razão Si/Al=25 que apresenta pequenos traços de um contaminante não identificado.

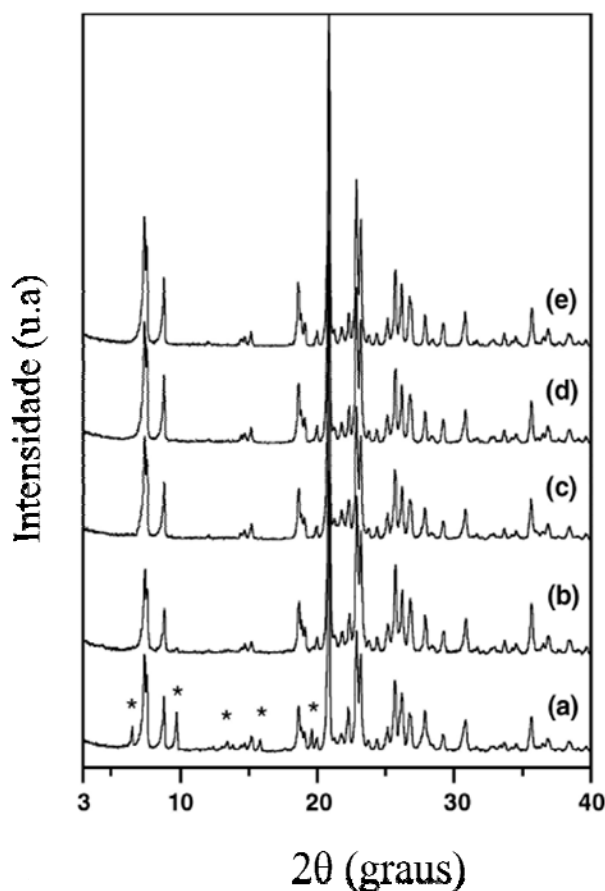


Figura 07 – Difração de raios-X das amostras da ZSM-12. Razões de Si/Al : (a) 25, (b) 40, (c) 50, (d) 75 e (e) 100. Fonte: Araujo et al. (2005)

Na Tabela 07 são indicadas as razões molares de Si/Al do gel de síntese e do sólido obtido após a cristalização e subseqüentes calcinações bem como o grau de cristalinidade das amostras da ZSM-12 calculadas a partir da análise da difração de raios-X.

Tabela 07 – Composição química e grau de cristalinidade das amostras da ZSM-12

Amostras (Si/Al)	Razão molar Si/Al		Grau de cristalinidade (%)
	Gel	Sólido	
ZSM-12(25)	25	24	82
ZSM-12(40)	40	33	90
ZSM-12(50)	50	43	88
ZSM-12(75)	75	65	99
ZSM-12(100)	100	88	100

Fonte: Araujo et al., 2005

Os dados representados na Tabela 07 mostram que o grau de cristalinidade dos materiais aumenta à medida que a razão de Si/Al também aumenta. Esses resultados indicam que a ZSM-12 cristaliza preferencialmente a baixas concentrações de alumínio.

A partir das micrografias representadas na Figura 08, Araujo et al.(2005) concluíram que o tamanho médio dos cristais formados apresentam pequenas reduções com o aumento da razão Si/Al dos materiais. É possível visualizar que todos os materiais produziram cristais com formas prismáticas muito bem definidas.

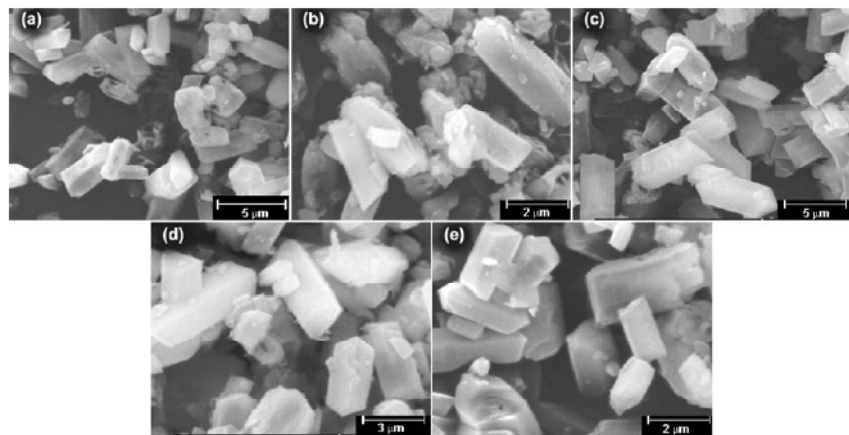


Figura 08 – Micrografias das amostras da ZSM-12. Razões de Si/Al : (a) 25, (b) 40, (c) 50, (d) 75 e (e) 100. Fonte: Araujo et al. (2005)

A variação da massa da amostra em função da temperatura foi analisada por Araujo et al.(2005) através da derivada termogravimétrica mostrada na Figura 09. As três principais alterações na massa das amostras provocadas pelo aquecimento são atribuídas a: (I) dessorção da água presente na estrutura intracristalina, (II) decomposição das moléculas MTEA-OH dentro dos poros da zeólita ZSM-12 e (III) decomposição dos cátions MTEA fortemente aderidos na superfície da zeólita ZSM-12.

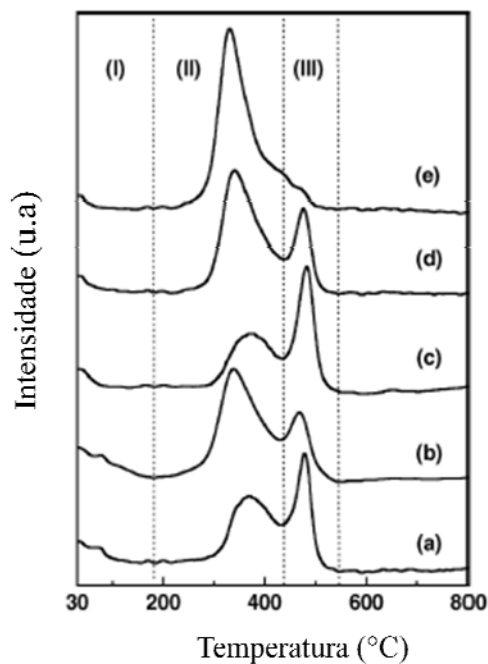


Figura 09 - Curvas DTG obtidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Razões de Si/Al : (a) 25, (b) 40, (c) 50, (d) 75 e (e) 100. Fonte: Araujo et al. (2005)

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido nesta dissertação foi realizado, utilizando-se dois métodos distintos de síntese da zeólita ZSM-12. Inicialmente serão descritos os reagentes utilizados nas sínteses. A continuação será apresentada o procedimento experimental para a síntese da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico convencional. Posteriormente será apresentado o procedimento utilizado para a síntese da zeólita ZSM-12 pelo método de conversão de gel seco. A última secção resume as condições operacionais e procedimentos utilizados para as várias técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

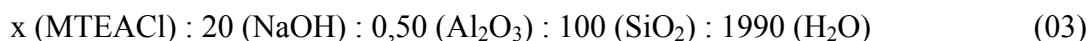
3.1 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes apresentados na Tabela 08.

Tabela 08 – Reagentes utilizados nas sínteses das amostras da ZSM-12

Reagentes:	Fabricante/Características:
Sílica-fumed	Sigma-aldrich, com área superficial de 175-225 m ² /g e teor de pureza de 95%
Sílica gel 60 Å	Merck, com área superficial de 480-540 m ² /g e teor de pureza de 95%
Pseudoboemita Catapal B	Sasol, com teor de pureza de 71,5%
Hidróxido de sódio	Vetec, com teor de pureza de 98%
Cloreto de metiltrietilamônio	Sigma-aldrich, com teor de pureza de 97%

No processo de síntese, os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma a se obter um gel de composição molar (Silva et al., 2005):



Onde $x = 20, 12$ e 6 .

3.2 Método hidrotérmico convencional

As sínteses das amostras foram baseadas no procedimento publicado por Silva et al. (2003) e adaptadas para a síntese da zeólita ZSM-12 para os dois métodos de sínteses utilizados neste trabalho.

A Tabela 09 mostra a composição dos géis utilizados na síntese da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico convencional.

Tabela 09 – Composição dos géis utilizados nas sínteses das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional

Amostras	Composição molar do gel de síntese					Fonte de sílica
	Al ₂ O ₃	NaOH	SiO ₂	H ₂ O	MTEACl	
SH1	0,5	20	100	1990	20	Gel 60
SH2	0,5	20	100	1990	20	Fumed
SH3	0,5	20	100	1990	12	Gel 60
SH4	0,5	20	100	1990	12	Fumed
SH5	0,5	20	100	1990	6	Gel 60
SH6	0,5	20	100	1990	6	Fumed

A adição dos reagentes e a obtenção dos géis de síntese estão descritos na Figura 10. Para seguimento do processo de preparação do gel, após cada etapa da mistura de reagentes e em intervalos de tempos pré-determinados foram feitas medições de pH.

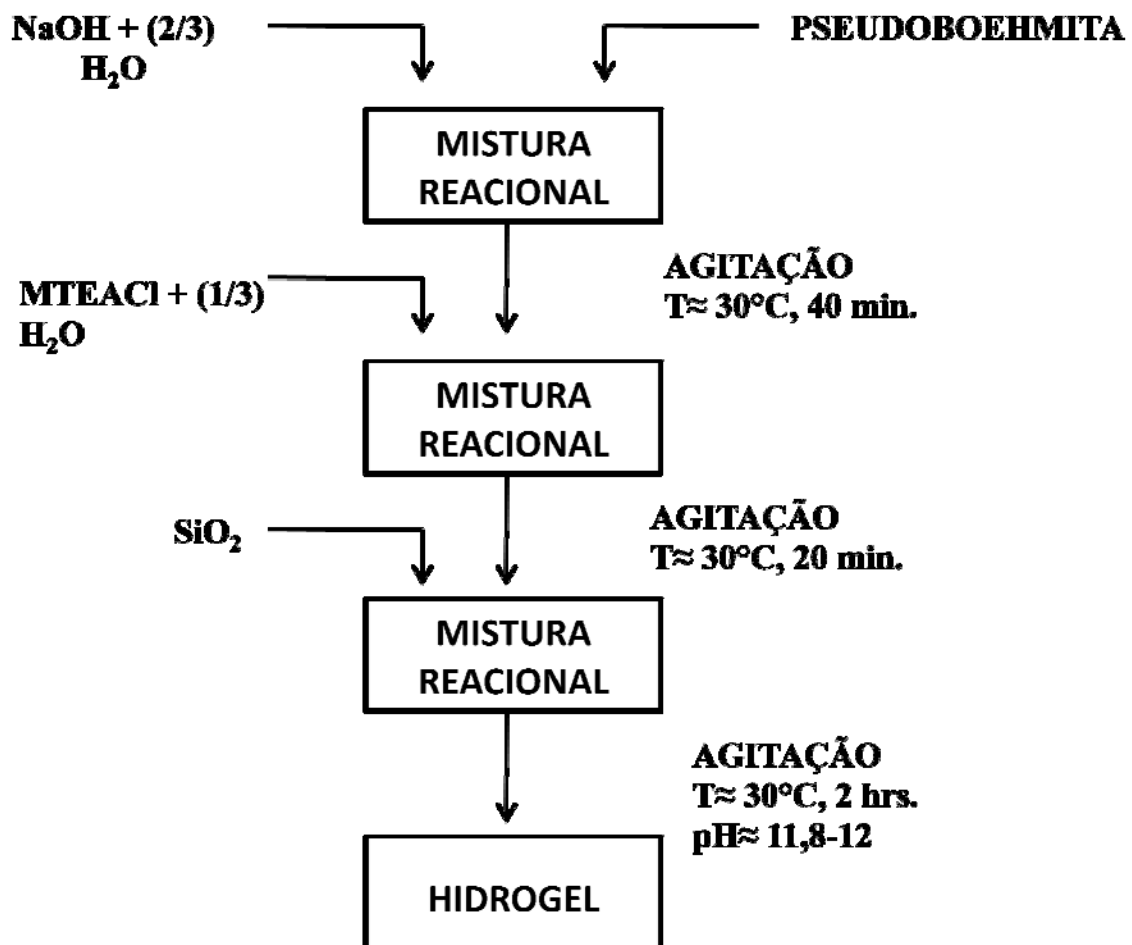
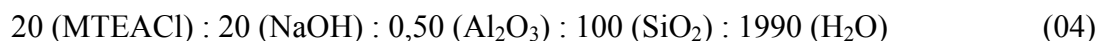


Figura 10 – Esquema de preparação do hidrogel para a síntese da zeólita ZSM-12

3.2.1 Síntese da amostra padrão

A amostra padrão deste trabalho foi obtida método hidrotérmico convencional através de um gel de síntese com a seguinte composição molar:



O gel de síntese foi preparado com a dissolução de 1,3444 gramas de NaOH em 39,2468 gramas de água destilada, em seguida, foi adicionado 0,1194 gramas de pseudoboehmita. A solução obtida foi mantida sob forte agitação a temperatura ambiente por 40 minutos, e denominada solução A. Logo em seguida, outra solução (solução B) obtida através da dissolução de 5,1350 gramas de cloreto de metiltrietilamônio em 19,6212 gramas de água destilada foi adicionada a solução A. As soluções A e B foram misturadas e mantidas

sob forte agitação a temperatura ambiente por 20 minutos. Decorrido esse tempo, adicionou-se a suspensão, 10,3869 gramas de sílica gel 60 (Merck) seguida de agitação por 2 horas.

Após a preparação do gel, o material obtido foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140°C sob pressão autógena, em condições estáticas, durante 144 horas (6 dias). Após a cristalização, a autoclave foi removida da estufa e resfriada a temperatura ambiente. O material sólido obtido foi separado do licor-mãe através de filtração à vácuo, lavado diversas vezes com água destilada até pH=7 e seco a 100°C por 1 hora.

3.3 Método de conversão de gel seco

A Tabela 10 mostra a composição dos géis utilizados na síntese das amostras da ZSM-12 pelo método de conversão de gel seco.

Tabela 10 – Composição dos géis das amostras sintetizadas pelo método de conversão de gel seco

Amostras	Composição molar do gel de síntese					Fonte de sílica
	Al ₂ O ₃	NaOH	SiO ₂	H ₂ O	MTEACl	
GS1 ^a	0,5	20	100	1990	20	Gel 60
GS2 ^b	0,5	20	100	1990	20	Fumed
GS3 ^a	0,5	20	100	1990	12	Gel 60
GS4 ^b	0,5	20	100	1990	12	Fumed
GS5 ^a	0,5	20	100	1990	6	Gel 60
GS6 ^b	0,5	20	100	1990	6	Fumed

Temperatura de cristalização: ^a160°C; ^b175°C.

O procedimento de preparação da mistura reacional para a obtenção do gel de síntese, pelo método de conversão de gel seco, adotado neste trabalho foi similar ao utilizado pelo método hidrotérmico convencional.

Após a preparação do gel, o material obtido foi seco em uma placa de aquecimento com agitação contínua a temperatura de 60°C até tornasse viscoso. Em seguida, o material obtido foi transferido para a estufa para evaporação de toda a água, a temperatura de 60°C por 1 hora. O material sólido obtido foi triturado em um almofariz e transferido para um suporte de teflon, conforme ilustrado na Figura 11. Baseado nos trabalhos de Matsukata et al. (1999),

no fundo da autoclave foi colocado apenas 4,5 mL de água destilada. A cristalização das amostras foi estudada sob duas temperaturas de cristalização, 160°C e 175°C, sob pressão autógena, em condições estáticas, durante 144 horas (6 dias). Após a cristalização, a autoclave foi removida da estufa e resfriada a temperatura ambiente. O material sólido obtido foi seco a 60°C por 1 hora.

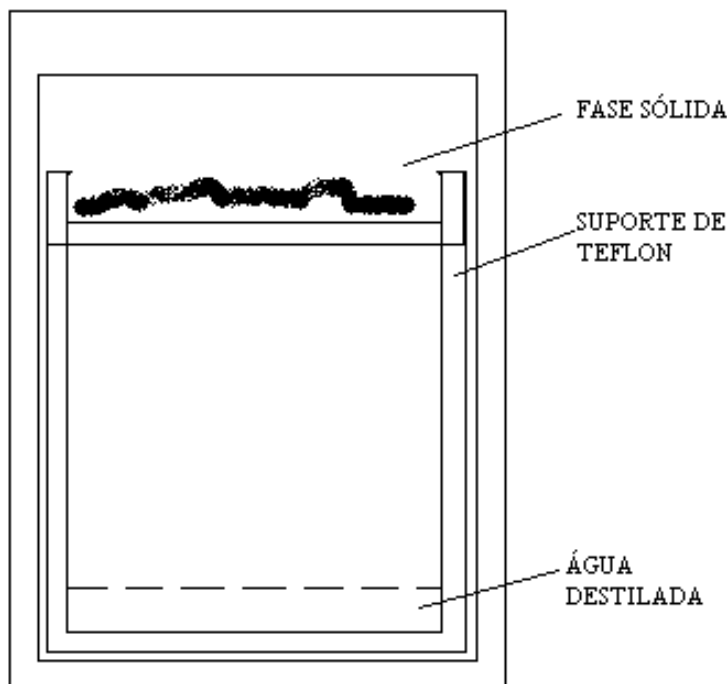


Figura 11 – Autoclave de aço inoxidável utilizada nas sínteses das amostras através do método de conversão de gel seco.

3.4 Técnicas de caracterização físico-química das amostras

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras sintetizadas foram difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura.

3.4.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X usada na caracterização das amostras foi o método de pó. Neste método as amostras pulverizadas foram expostas a uma radiação monocromática.

Os difratogramas de raios-X foram utilizados para a identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e também, na verificação da presença de fases contaminantes por comparação com dados publicados na literatura (Silva et al., 2003).

Outra propriedade que pôde ser obtida da difração de raios-X foi o grau de cristalinidade. Os valores de cristalinidade para a ZSM-12 foram determinadas dividindo-se a soma das áreas dos picos correspondentes aos ângulos $2\theta = 20,88^\circ$, $22,89^\circ$, $23,23^\circ$ e $25,67^\circ$ da amostra, pela soma das áreas dos picos da amostra padrão (Equação 05).

$$\%C = \frac{\sum \text{área dos picos das amostras}}{\sum \text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad (05)$$

O equipamento utilizado foi da Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$ com voltagem de 30 Kv e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-50 graus com velocidade de goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ com um passo de 0,02 graus.

3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises dos espectros na região do infravermelho foram correlacionadas com as análises de difração de raios-X com o intuito de se obter informações estruturais detalhadas das amostras das zeólitas ZSM-12.

No espectro do infravermelho, certos grupos de átomos dão origem a bandas de absorção que ocorrem próximos a uma frequência característica. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força, das ligações e da geometria dos átomos. A análise do espectro torna possível concluir que certos grupos funcionais ou metais encontram-se presentes ou ausentes na amostra (Urbina, 1997).

Segundo Lentz e Lercher (2001), um espectro de infravermelho típico de uma zeólita compreende essencialmente três zonas características. A primeira entre 500 e 650 cm^{-1} refere-se às vibrações do anel duplo. Entre 650 e 1200 cm^{-1} encontram-se as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T. As vibrações a frequências superiores a 3000 cm^{-1} são referentes aos grupos T-OH.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca VARIAN 660-IR. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , contudo os resultados apresentados no trabalho se restringem as regiões onde aparecem as bandas principais associadas às estruturas dos materiais em estudo.

3.4.3 Análises termogravimétricas

A termogravimetria é o ramo das técnicas térmicas que estuda a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. A técnica pode ser utilizada com varredura da temperatura (ensaio dinâmico) ou a temperatura constante (ensaio isotérmico) (Figueiredo, 1987).

A técnica adotada neste trabalho foi à análise com varredura de temperatura realizada em uma termobalança TG/SDTA 851 da Metler, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se atmosfera dinâmica de N_2 , na vazão de 25 mL/min. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 μL e uma massa de amostra de aproximadamente 4,5 mg.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinação da morfologia. As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS, modelo ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para a análise constituiu na deposição de uma porção das amostras sobre uma fita de carbono a qual foi fixada no porta-amostras. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. As superfícies das amostras foram rastreadas com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) foi projetado numa tela, originando imagens que posteriormente foram ampliadas e fotografadas.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais das diferentes rotas de síntese da zeólita ZSM-12. Este capítulo está dividido em duas secções. Na primeira, serão abordados os resultados das caracterizações das amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional. Na segunda secção, serão apresentados os resultados das caracterizações das amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas pelo método conversão de gel seco.

4.1 Método hidrotérmico convencional

Os resultados das análises de difração de raios-X, obtidos através do método hidrotérmico convencional, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Produtos obtidos pelo método hidrotérmico convencional

Amostras	Composição molar do gel de síntese					Fonte de sílica	Produto ^a
	Al ₂ O ₃	NaOH	SiO ₂	H ₂ O	MTEACl		
SH1	0,5	20	100	1990	20	Gel 60	ZSM-12
SH2	0,5	20	100	1990	20	Fumed	Amorfo
SH3	0,5	20	100	1990	12	Gel 60	ZSM-12
SH4	0,5	20	100	1990	12	Fumed	Amorfo
SH5	0,5	20	100	1990	6	Gel 60	ZSM-12
SH6	0,5	20	100	1990	6	Fumed	Amorfo

^aCondições de síntese: tempo de cristalização: 144 horas, temperatura de cristalização: 140°C.

4.1.2 Amostra Padrão

A Figura 12 mostra o difratograma de raios-X correspondente à amostra considerada 100% cristalina, a que apresentou o maior valor da somatória dos picos seleccionados (item

3.4.1), ou seja, esta foi selecionada como amostra padrão para referenciar os valores de cristalinidade das outras amostras. Esta amostra padrão foi sintetizada hidrotérmicamente utilizando a mistura reacional de composição: 20 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O) e cristalizada a 140°C durante 144 horas.

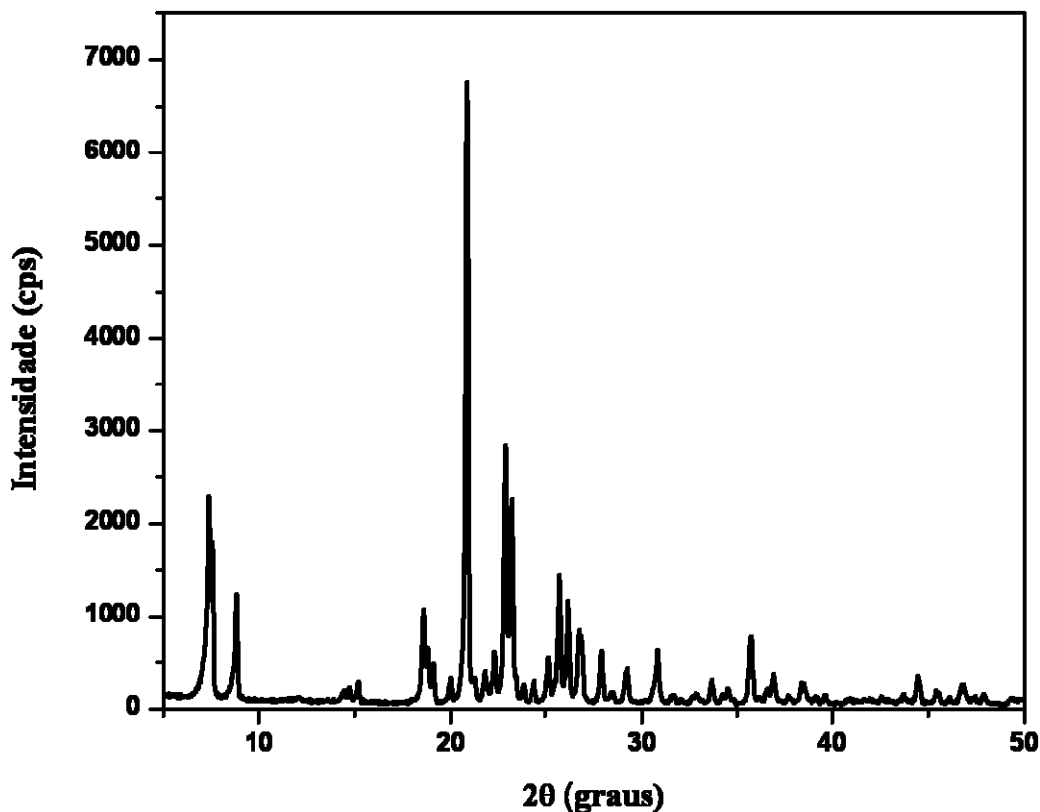


Figura 12 – Difratograma de raios-X da amostra padrão da ZSM-12, utilizando sílica gel 60.
20 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 140°C e 144 h

4.1.3 Estrutura obtida

De forma geral, os sólidos obtidos na etapa de cristalização apresentam nos difratogramas de raios-X os picos de difração característicos da zeólita ZSM-12, conforme pode ser visto na Figura 13 (Referência: [http:// www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/)).

Todos os materiais mostram difratogramas característicos de uma zeólita ZSM-12 com alta cristalinidade (Treacy et al., 1996), exceto na amostra sintetizada com o menor teor

de direcionador orgânico, na qual apresenta uma pequena quantidade de um contaminante não identificado, como indicado com uma seta na Figura 13.

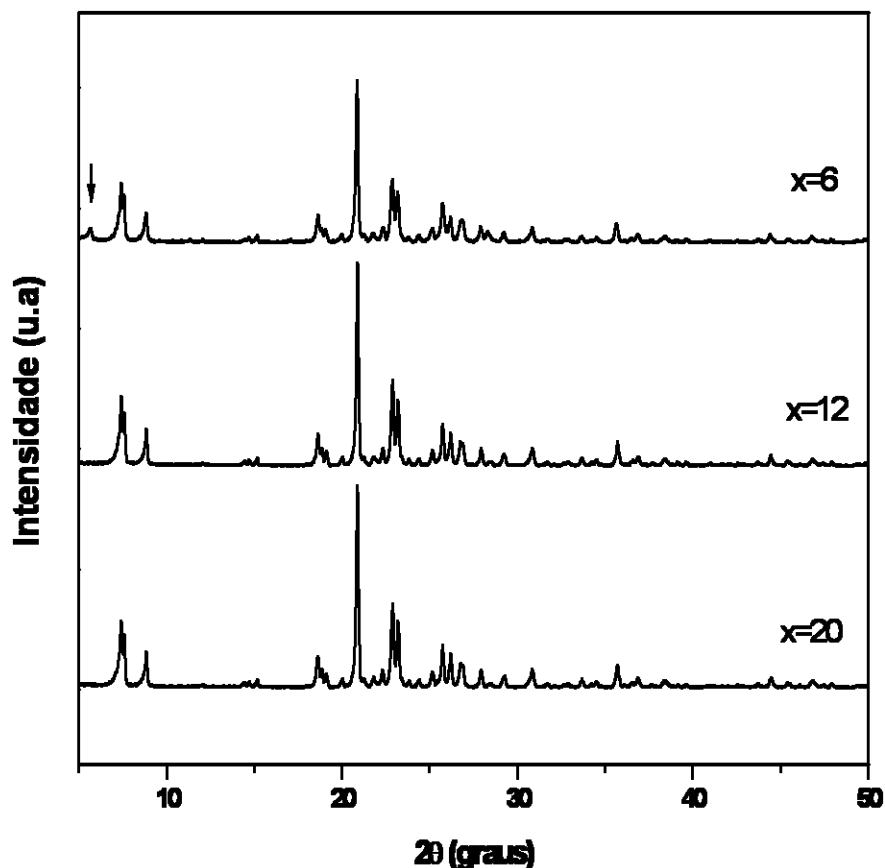


Figura 13 – Difratoformas de raios-X das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 140°C e 144 h

4.1.3.1 Influência da fonte de sílica

Dos resultados apresentados na Tabela 11, é possível observar que a cristalização da ZSM-12 depende da fonte de sílica selecionada. Diante das mesmas condições de síntese, a ZSM-12 formou-se apenas quando sílica gel, da fabricante Merck, foi utilizada no processo de cristalização.

Esses resultados estão de acordo com os estudos realizados por Ione e Toktarev (1997) que examinaram a influência da natureza da fonte de sílica na preparação da zeólita ZSM-12,

utilizando metassilicato de sódio, sílica sol, sílica fumed, ácido sílico e sílica gel. A mistura reacional cuja composição foi determinada através de um planejamento experimental foi cristalizada a 430 K durante 2 dias e verificou-se que a zeólita ZSM-12 foi obtida em sua fase pura apenas quando sílica gel foi utilizada como fonte de sílica.

Estudos similares foram feitos por Fajula et al. (1989) que investigaram a cinética da cristalização da zeólita ômega (MAS) utilizando sílica gel com diferentes áreas superficiais. Os resultados indicaram que a sílica gel que apresentava uma maior área superficial favoreceu a formação da zeólita ômega, diminuindo satisfatoriamente o período de indução.

4.1.3.2 Influência do direcionador orgânico

A Figura 14 mostra a influência do teor de direcionador orgânico na cristalização da zeólita ZSM-12. Observa-se que um aumento no teor de direcionador orgânico produz um material com maior cristalinidade. Além disso, verifica-se que a zeólita ZSM-12 foi formada com o mínimo de direcionador orgânico a uma razão molar de $MTEA^+/SiO_2$ equivalente a 0,06.

Esses resultados estão em concordância com os apresentados por Yoo et al. (2003) que estudaram a síntese da zeólita ZSM-12 variando a razão de TEA^+/SiO_2 . Os pesquisadores investigaram os produtos obtidos diante de três razões de TEA^+/SiO_2 equivalentes a 0,245; 0,16 e 0,125 e concluíram que a zeólita ZSM-12 apresentou uma maior cristalinidade na amostra sintetizada a razão molar TEA^+/SiO_2 igual a 0,245.

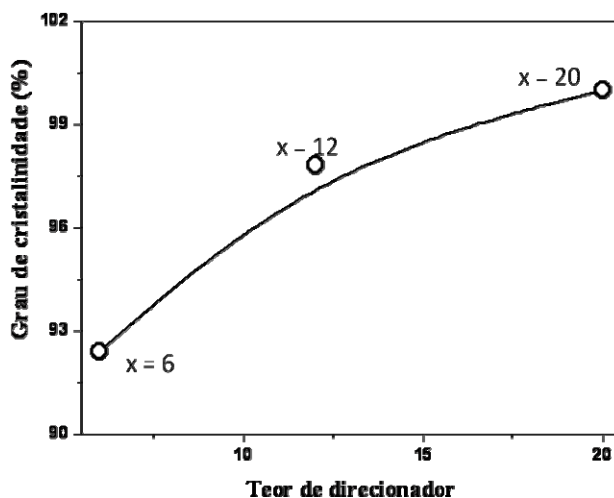


Figura 14 – Influência do teor de direcionador no método hidrotérmico convencional

4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de FT-IR das amostras da zeólita ZSM-12, sintetizadas hidrotermicamente, são apresentados na Figura 15.

Em zeólitas, aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos, são identificados dois tipos de bandas de absorção na região do infravermelho entre 1400 a 400 cm^{-1} , uma devido às vibrações internas dos tetraedros TO_4 (T=Si, Al), os quais não são sensíveis ao tipo de estrutura, e as outras devidas às vibrações internas nas ligações externas dos tetraedros que ao contrário das anteriores, são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina, sendo que este último tipo de vibração pode ser usado como uma propriedade indicativa da cristalinidade do material (Araujo et al., 1998).

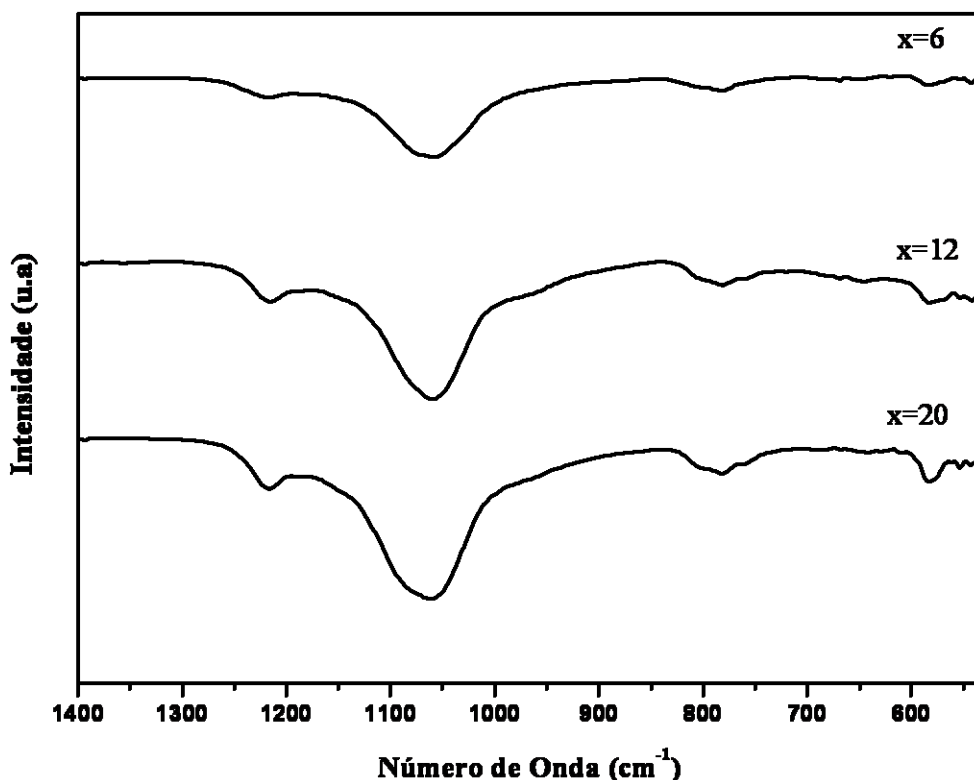


Figura 15 – Espectros de absorção de IV das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al_2O_3) : 20 (NaOH) : 100 (SiO_2) : 1990 (H_2O), onde x=20, 12 e 6; 140°C e 144 h

De acordo com os resultados foram observados vibrações correspondentes às unidades TO_4 da estrutura das zeólitas. Observa-se como principal efeito do teor de direcionador orgânico que as frequências de vibrações diminuem à medida que se reduz o teor de direcionador.

As atribuições para as principais bandas de absorção na região $1400-532\text{ cm}^{-1}$ dos espectros do infravermelho estão indicadas na Tabela 08. Estas atribuições foram feitas com base em dados de aluminossilicatos (Flaningen, 1976).

Esses resultados estão em concordância com os trabalhos realizados por Lima (2009) ao sintetizar hidrotermicamente a zeólita ZSM-12 com diferentes razões de Si/Al. Entretanto, os espectros obtidos por este pesquisador apresentou uma banda adicional, na região próxima a 540 cm^{-1} , que é atribuída a vibrações dos anéis duplos de 5 membros (Szostak, 1998).

Tabela 12 – Atribuições para as principais bandas de absorção no IV das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional

Atribuições para as bandas	Amostras		
	SH1	SH3	SH5
Tipo de Vibração:	Número de Onda (cm^{-1})		
Interna aos tetraedros:			
Estiramento assimétrico	1062	1058	1060
Estiramento simétrico	644	642	644
Externas aos tetraedros:			
Estiramento assimétrico	1216	1214	1214
Estiramento simétrico	777	783	782
Anel duplo de 5 membros	582	584	580

4.1.5 Análise Termogravimétrica

As curvas das análises termogravimétricas e das derivadas termogravimétricas das amostras da zeólita ZSM-12, sintetizadas hidrotermicamente, são apresentadas nas Figuras 16 e 17.

Os dados de perda de massa obtidos a partir das curvas termogravimétricas foram convertidos em percentual de perda de massa. Assumindo que a perda de massa total corresponde a 100%, assim, a massa perdida na menor temperatura é normalizada em relação à perda de massa total originado das curvas termogravimétricas.

As curvas TG das zeólitas ZSM-12 apresentam três etapas principais de perda de massa. Com base nos dados da literatura para a remoção TEA^+ de zeólitas ZSM-12 (Gopal et al. , 2001) e beta (Perez-Pariente et al. , 1987; Vaudry et al. , 1997) foram feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- Região (i): Dessorção da água intracristalina;
- Região (ii): Decomposição das moléculas de MTEACl ocluídas nos poros da zeólita ZSM-12;
- Região (iii): Decomposição dos cátions MTEA^+ fortemente aderidos à superfície do material cristalino.
-

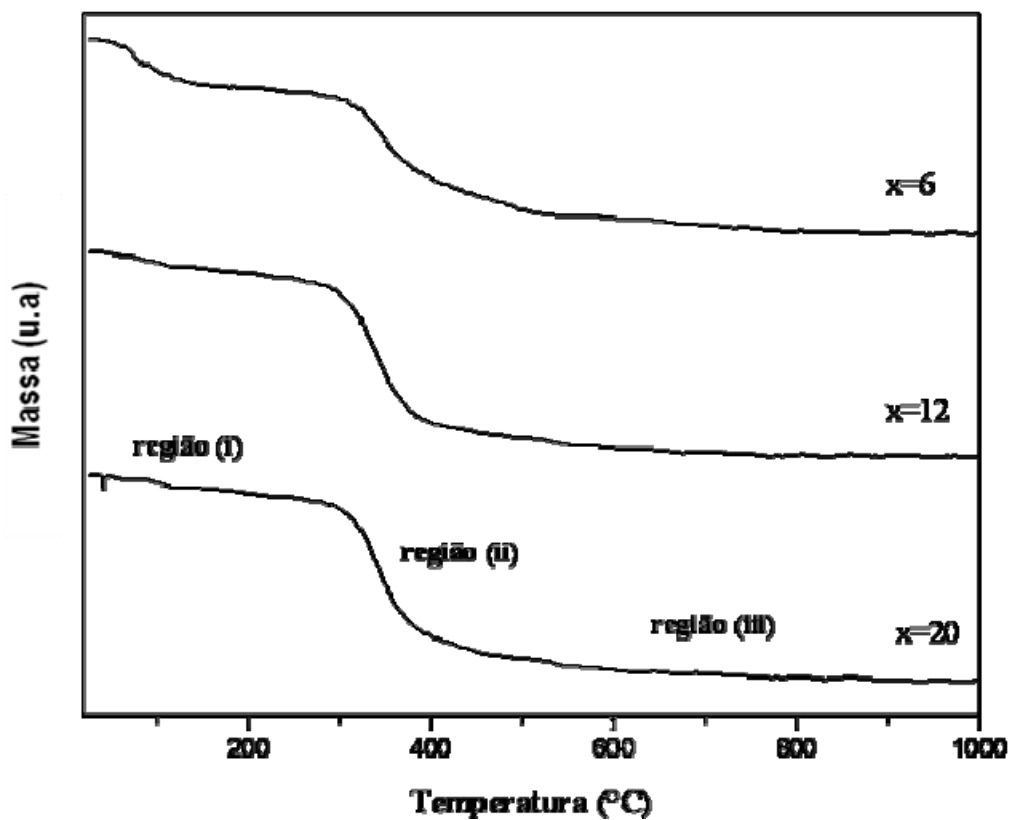


Figura 16 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 140°C e 144 h

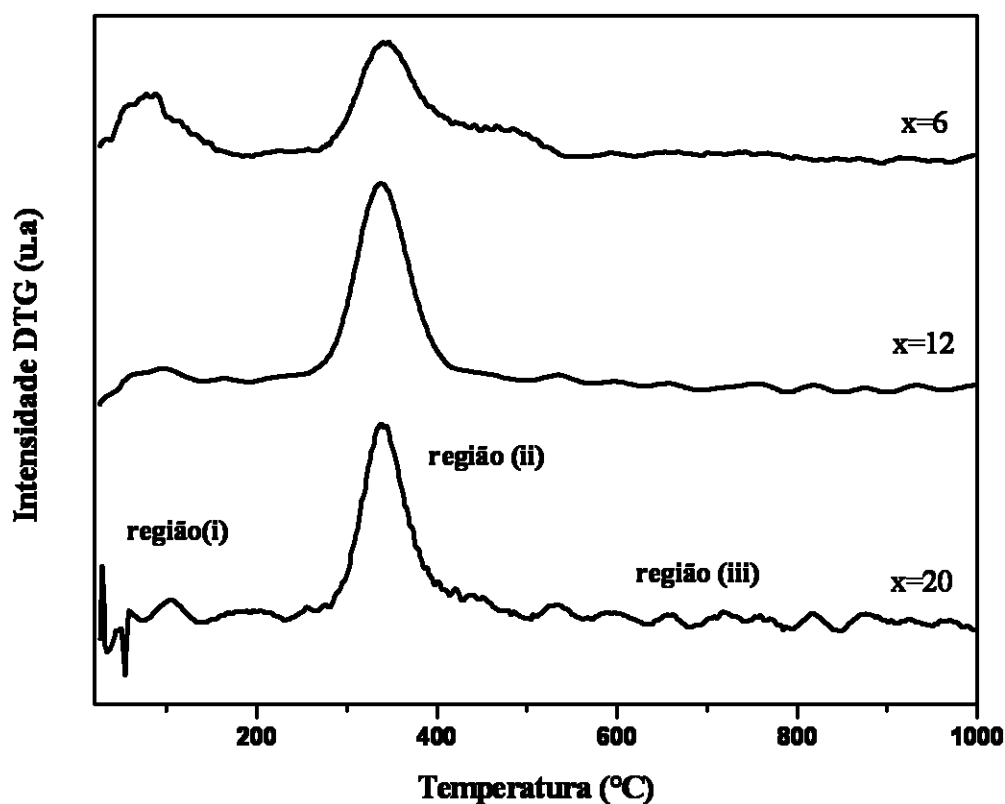


Figura 17 – Curvas DTG das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 140°C e 144 h

Gopal et al. (2001) estudaram a decomposição térmica de uma série de amostras de ZSM-12 sintetizadas hidrotermicamente usando TEAOH como direcionador. Esses pesquisadores atribuíram que a perda de massa na faixa de temperatura de 430-550°C deve-se a decomposição dos íons de compensação TEA⁺ presentes na estrutura.

Baseado nos estudos realizados por Gopal et al. pode-se considerar que a etapa III de perda de massa mostradas nas curvas TG/DTG da Figura 16 e 17 é devido a presença de MTEA⁺ na superfície dos cristais. Esses cátions agem como contra-íons na estrutura.

A Tabela 13 apresenta os resultados das perdas de massa associadas à remoção de água (região i) e de moléculas orgânicas (região ii e iii) dos poros da zeólita ZSM-12, onde se comprovou que a perda de peso aumenta com o teor de direcionador orgânico na mistura

reacional, isto ocorre devido a uma maior incorporação do material orgânico nos cristais da ZSM-12.

Tabela 13 – Perdas de Massa das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional

Amostras	ΔT por regiões (°C)			Perda de Massa por regiões (%)			Σ
	(i)	(ii)	(iii)	(i)	(ii)	(iii)	
SH1	30-233	233-432	432-679	1,11	8,12	1,47	10,70
SH3	30-242	242-417	417-643	1,41	8,00	1,25	10,66
SH5	30-202	202-408	408-625	2,67	4,97	2,14	9,78

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 18, 19 e 20 apresentam-se as micrografias das amostras SH1, SH3 e SH5 sintetizadas hidrotérmicamente com teores decrescentes de direcionador orgânico.

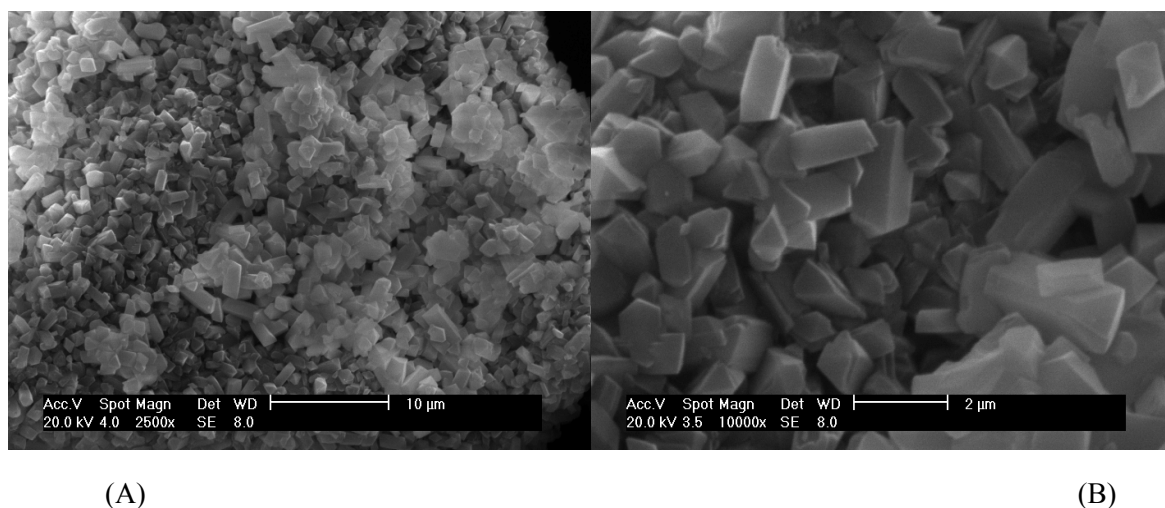
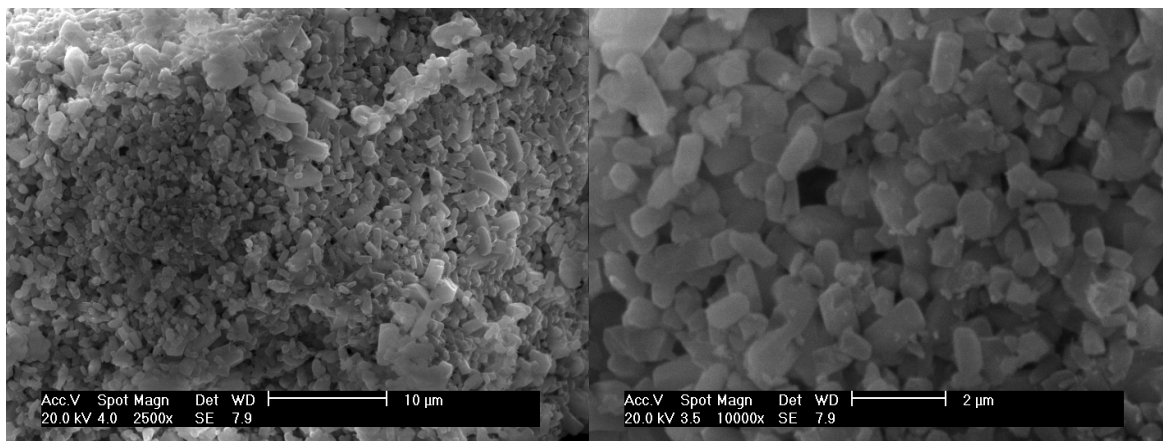


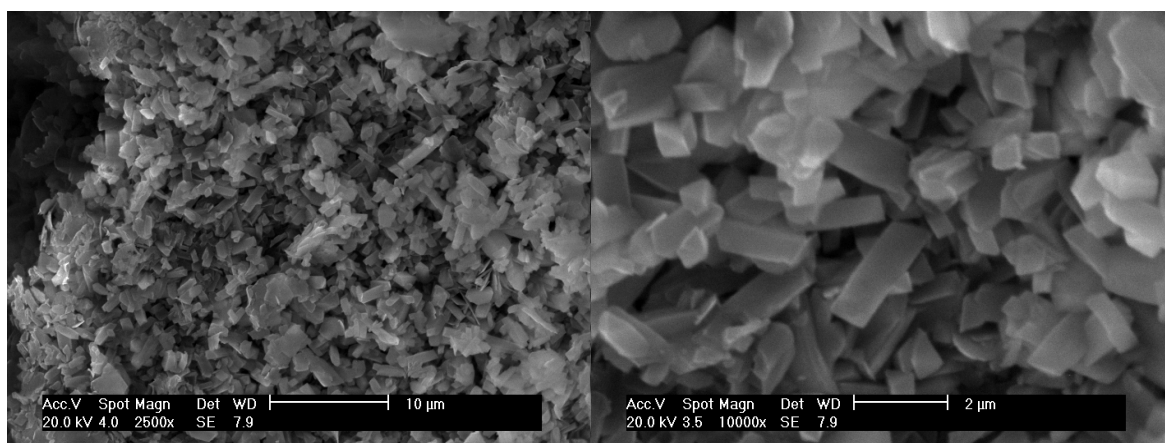
Figura 18 – Micrografias da amostra SH1. Composição do gel de síntese: 20 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 140°C e 144 h. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.



(A)

(B)

Figura 19 – Micrografias da amostra SH3. Composição do gel de síntese: 12 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 140°C e 144 h. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.



(A)

(B)

Figura 20 – Micrografias da amostra SH5. Composição do gel de síntese: 6 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 140°C e 144 h. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.

Embora as micrografias mostrem aglomerados, verifica-se que os cristais obtidos apresentam formas prismáticas bem definidas e de comprimentos regulares. Ernst et al. (1987) examinaram a morfologia dos cristais da ZSM-12 usando MTEABr e identificaram cristais prismáticos, de comprimento 4-6 µm com aproximadamente 1 µm de diâmetro. Resultados similares foram obtidos por Silva et al. (2005) ao estudarem a síntese da zeólita ZSM-12 a partir de um gel de composição molar 20 MTEACl : 10 Na₂O : x Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, onde x= 0,5; 0,67; 1, 1,25 e 2.

4.2 Método Conversão de Gel Seco

Os resultados das análises de difração de raios-X, obtidos pelo método conversão de gel seco, são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Produtos obtidos pelo método conversão de gel seco

Amostras	Composição molar do gel de síntese					Fonte de sílica	Produto
	Al ₂ O ₃	NaOH	SiO ₂	H ₂ O	MTEACl		
GS1 ^a	0,5	20	100	1990	20	Gel 60	Amorfo
GS2 ^b	0,5	20	100	1990	20	Fumed	ZSM-12
GS3 ^a	0,5	20	100	1990	12	Gel 60	Amorfo
GS4 ^b	0,5	20	100	1990	12	Fumed	ZSM-12
GS5 ^a	0,5	20	100	1990	6	Gel 60	Amorfo
GS6 ^b	0,5	20	100	1990	6	Fumed	ZSM-12

Temperatura de cristalização= ^a160°C; ^b175°C.

4.2.1 Estrutura Obtida

De forma geral, os sólidos obtidos nesta etapa de cristalização apresentam nos difratogramas de raios-X somente picos característicos da zeólita ZSM-12 (Referência: <http://www.iza-structure.org/databases/>).

Neste método de síntese, a amostra que apresentou maior cristalinidade foi sintetizada utilizando sílica fumed com composição: 12 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), cristalizada a 175°C durante 144 horas.

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra padrão obtida pelo método hidrotérmico convencional e a amostra mais cristalina sintetizada pelo método conversão de gel seco. É possível observar que os picos característicos da zeólita ZSM-12 apresentam menores intensidades no difratograma da amostra sintetizada pelo método conversão de gel seco, indicando a formação de um material de menor cristalinidade.

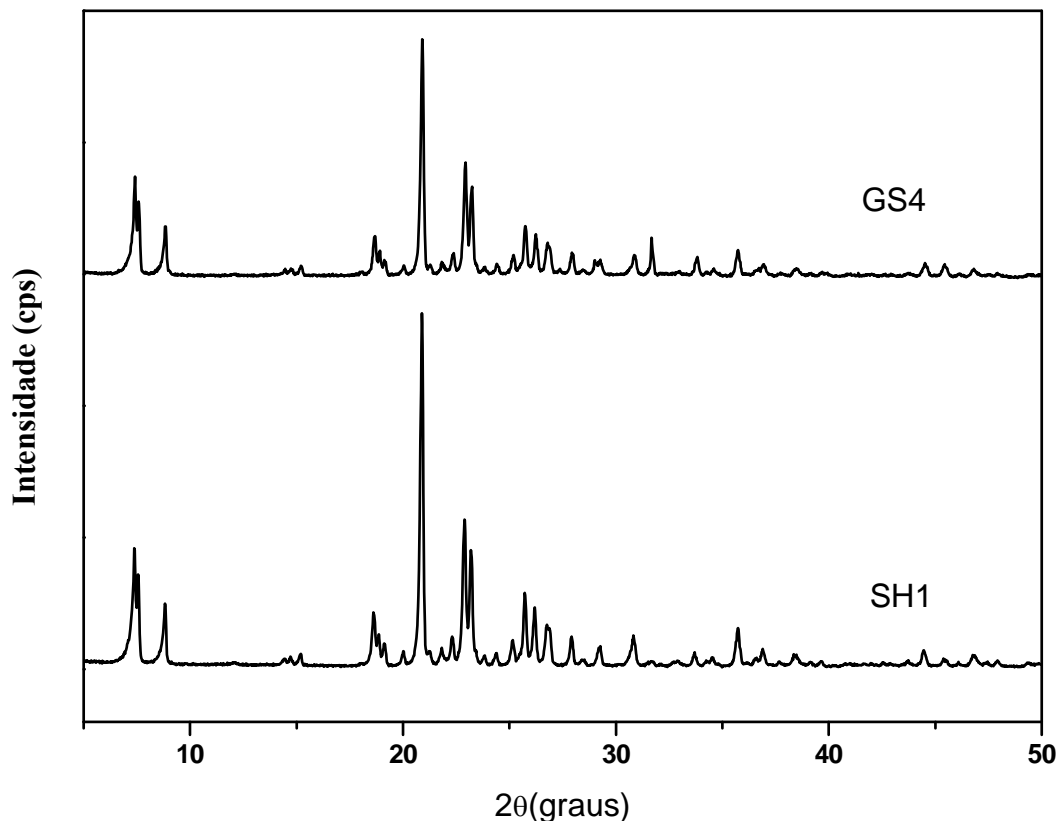


Figura 21 – Difratomogramas de raios-X das amostras SH1 e GS4 sintetizadas através dos métodos: hidrotérmico convencional e conversão de gel seco

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios-X correspondentes às amostras GS2, GS4 e GS6 sintetizadas através do método conversão de gel seco. A partir desses difratogramas, observa-se a presença de picos bem definidos em todas as amostras sintetizadas, indicando que o método de preparação utilizado foi satisfatório para obtenção da zeólita ZSM-12. Entretanto, ao se comparar os difratogramas de raios-X das amostras da zeólita ZSM-12 obtidas pelo método hidrotérmico convencional (Figura 13), conclui-se que utilizando o método conversão de gel seco, materiais de baixa cristalinidade foram formados.

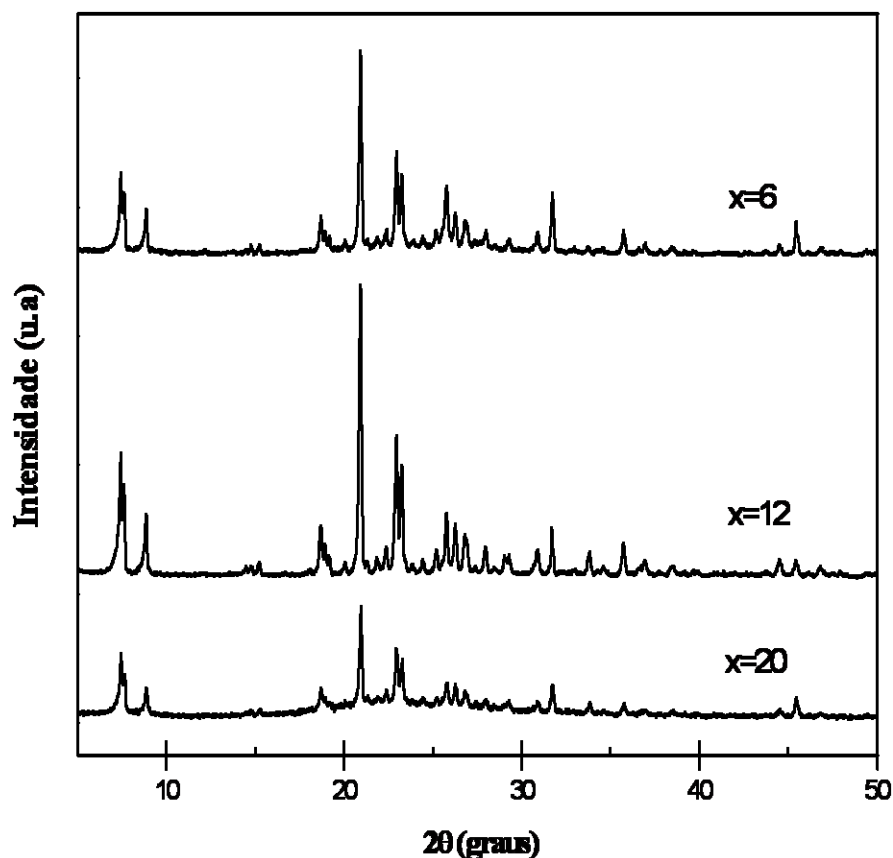


Figura 22 – Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al_2O_3) : 20 (NaOH) : 100 (SiO_2) : 1990 (H_2O), onde $x=20, 12$ e 6 ; 175°C e 144 h

4.2.1.1 Influência da fonte de sílica

Os resultados apresentados na Tabela 14 indicam que a cristalização da ZSM-12 através do método conversão de gel seco foi alcançada quando sílica fumed, da fabricante Sigma-Aldrich, foi utilizada. Neste método de síntese, a sílica fumed apresentou características mais satisfatórias para a obtenção de um material cristalino. Apenas materiais amorfos foram obtidos quando sílica gel (Merck) foi utilizada na síntese da ZSM-12.

Baseado em dados da literatura (Matsukata et al., 2002) pode-se atribuir que a sílica fumed apresentou um comportamento diferenciado no método conversão de gel seco, por

possuir propriedades variáveis diante de diferentes parâmetros, tais como o procedimento da mistura reacional e da temperatura utilizados na síntese da zeólita ZSM-12.

4.2.1.2 Influência da temperatura de cristalização

Os resultados obtidos neste método de síntese indicam que elevada temperatura (175°C) favoreceu a formação da zeólita ZSM-12. Esses resultados estão em concordância com os trabalhos publicados por vários pesquisadores (Xu et al., 1990; Kim et al., 1993 e Matsukata et al., 1993) que utilizaram elevadas temperaturas de cristalização (175°C-200°) na preparação da ZSM-5, ferrierita e mordenita.

4.2.1.3 Influência do direcionador orgânico

A Figura 23 mostra a influência do teor de direcionador orgânico na cristalização da zeólita ZSM-12 sintetizada pelo método conversão de gel seco. Comparando-se as amostras GS2, GS4 e GS6 com a amostra padrão obtida pelo método hidrotérmico convencional, verifica-se que a as amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas pelo método conversão de gel seco apresentam baixas cristalinidades.

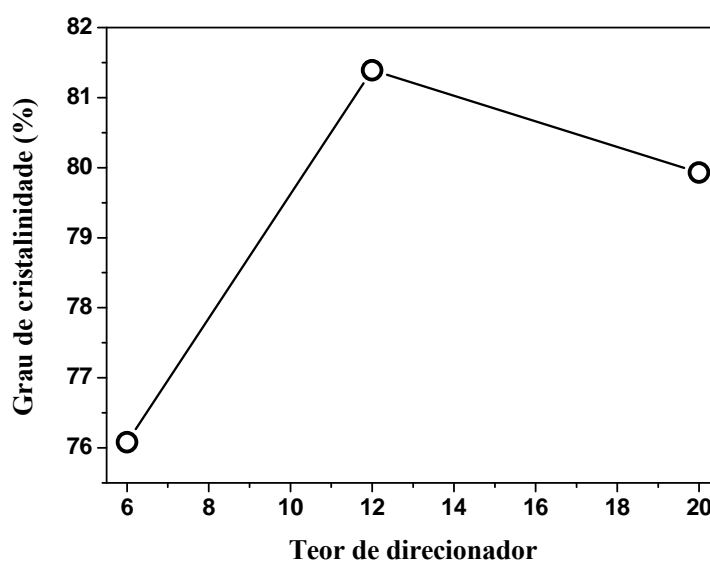


Figura 23 – Influência do teor de direcionador no método conversão de gel seco

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de $2000-567\text{ cm}^{-1}$, das amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas pelo método conversão de gel seco, são apresentados na Figuras 24.

Observa-se que os espectros das amostras GS2, GS4 e GS6 apresentam bandas de absorção similares, exceto na região de 1639 cm^{-1} que não aparece apenas na amostra GS6, sintetizada com menor teor de direcionador. Conforme Mozgawa (2000), a presença característica da água na estrutura zeolítica origina uma banda de absorção na região $1600-1650\text{ cm}^{-1}$.

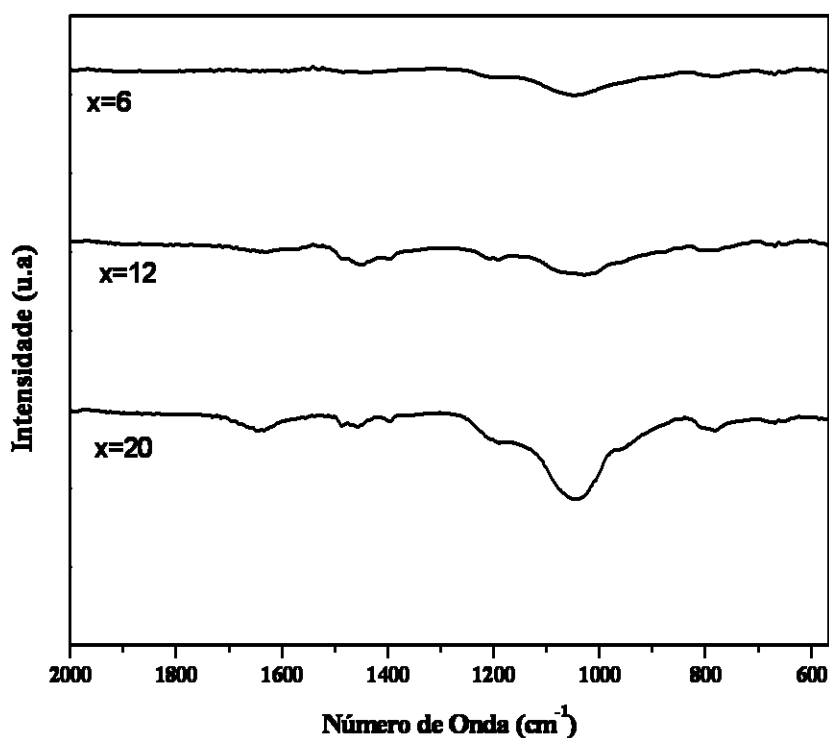


Figura 24 - Espectros de absorção de IV das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 175°C e 144 h

A influência do teor de direcionador é notável, pois as amostras sintetizadas com um baixo teor de direcionador apresentam baixas frequências de vibrações. Percebe-se que a

banda de absorção na região de 650-500 cm^{-1} , a qual é associada à vibração de um anel duplo, não apareceu nos espectros de nenhuma das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco.

Segundo Giannetto (1990), a redução das intensidades das bandas típicas de uma zeólita indica destruição estrutural, decomposição e alto grau de defeitos. Os espectros de absorção da amostra padrão obtida pelo método hidrotérmico convencional e da amostra mais cristalina obtidas no método conversão de gel seco mostrados na Figura 25, indicam que as zeólitas ZSM-12 sintetizadas pelo método conversão de gel seco apresentam baixo grau de cristalinidade.

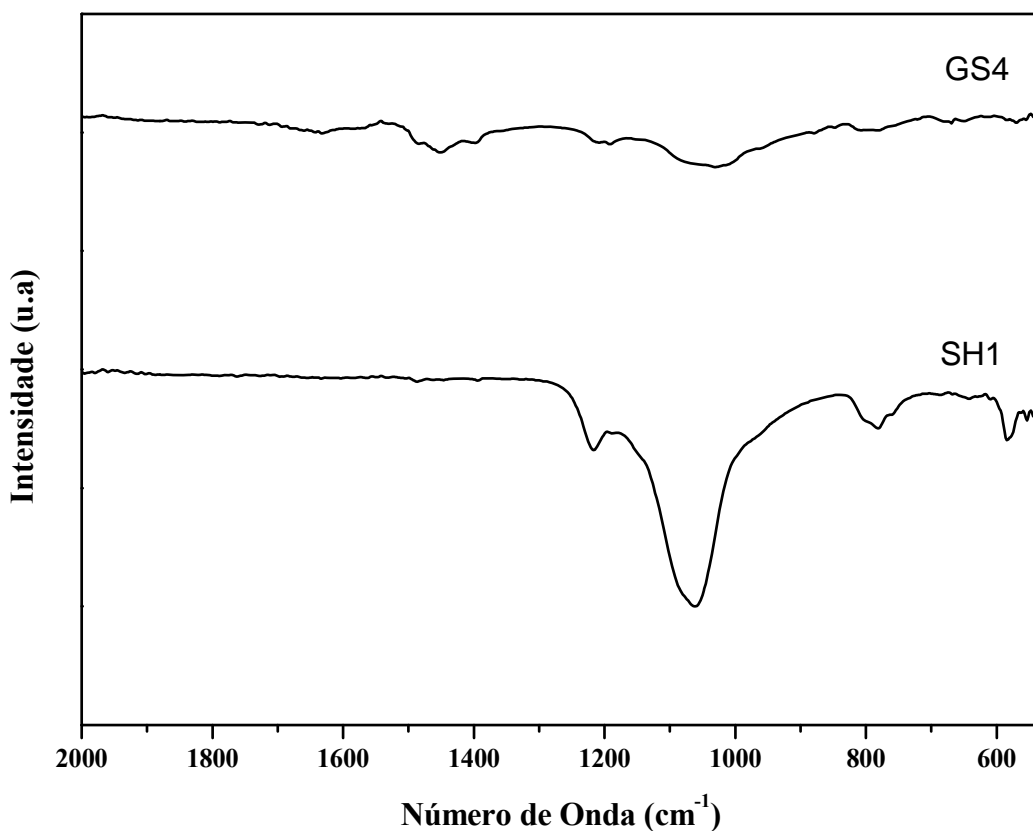


Figura 25 – Espectros de absorção de IV das amostras SH1 e GS4 sintetizadas através dos métodos: hidrotérmico convencional e conversão de gel seco

A Tabela 15 mostra as atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das amostras das zeólitas ZSM-12.

Tabela 15 – Atribuições para as principais bandas de absorção no IV das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco

Atribuições para as bandas	Amostras		
	GS2	GS4	GS6
Tipo de Vibração:	Número de Ondas (cm ⁻¹)		
Interna aos tetraedros:			
Estiramento assimétrico	1043	1035	1043
Estiramento simétrico	665	667	663
Externas aos tetraedros:			
Estiramento assimétrico	1195	1193	1199
Estiramento simétrico	788	773	779

4.2.5 Análises Termogravimétricas

As curvas das análises termogravimétricas e das derivadas termogravimétricas das amostras da zeólita ZSM-12, sintetizadas hidrotêrmicamente, são apresentadas nas Figuras 26 e 27.

Similarmente ao método hidrotérmico convencional, os dados de perda de massa obtidos a partir das curvas termogravimétricas foram convertidos em percentual de perda de massa originado das curvas termogravimétricas.

Neste método de síntese, observa-se através das curvas TG/DTG à presença de uma etapa adicional de perda de massa em uma região acima de 670°C que não foi verificada quando se utilizou o método hidrotérmico convencional (Figura 16 e 17).

Com base nos dados da literatura (Chou et al., 2006 e Gopal et al., 2001) foram feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- Região (i): Dessorção da água intracristalina;
- Região (ii): Decomposição das moléculas de MTEACl ocluídas nos poros da zeólita ZSM-12;
- Região (iii): Decomposição dos cátions $MTEA^+$ fortemente aderidos à superfície do material cristalino;
- Região (iv): Provável remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico ou outros materiais resultantes de processos de alteração da estrutura do sólido.

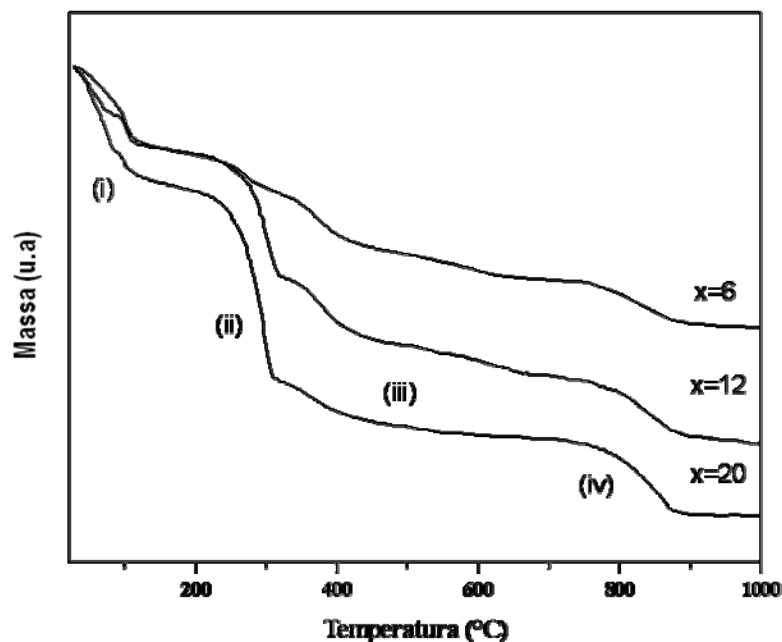


Figura 26 - Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 175°C e 144 h

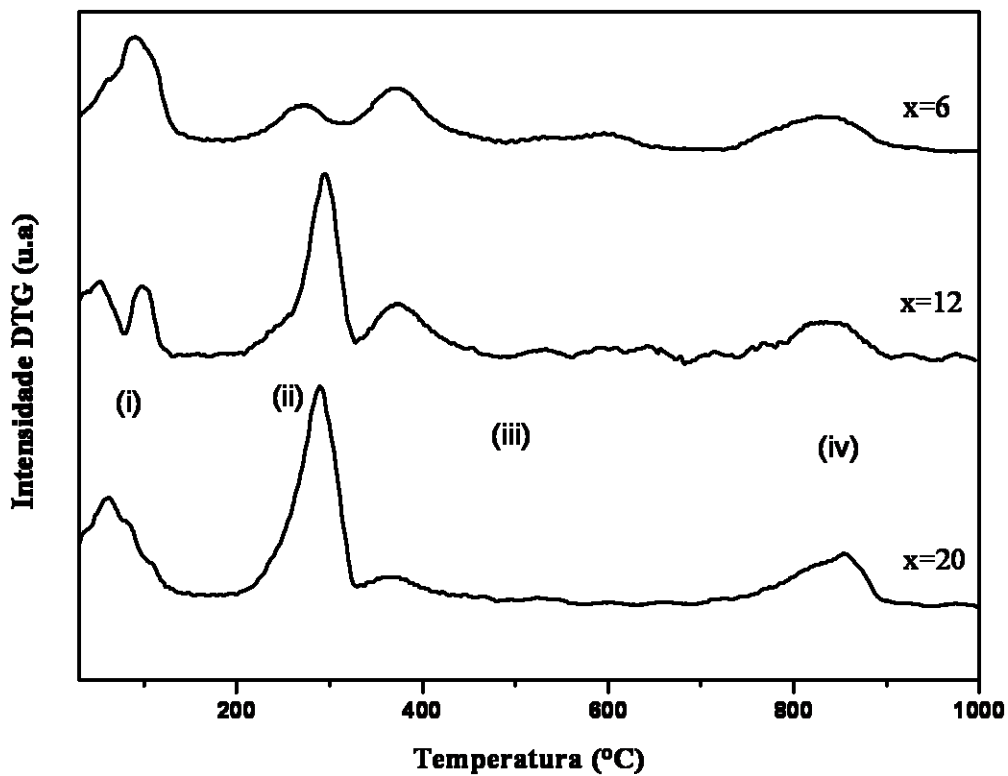


Figura 27 – Curvas DTG das amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco. Composição do gel de síntese: x (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), onde x=20, 12 e 6; 175°C e 144 h

As variações das massas e a faixa de temperatura associada aos diversos eventos de decomposição das amostras da ZSM-12 estão indicadas na Tabela 16. Os valores totais de perda de massa indicam que a perda de massa nas amostras de ZSM-12 diminuem à medida que se reduz o teor de direcionador.

Tabela 16 - Perdas de Massa para as amostras sintetizadas através do método conversão de gel seco

Amostras	ΔT por regiões (°C)				Perda de Massa por regiões (%)				
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	Σ
GS2	30- 207	207- 334	334- 670	670- 925	11,41	17,47	4,81	6,99	40,68
GS4	30- 203	203- 327	327- 685	685- 905	7,93	11,26	8,78	5,56	33,53
GS6	30- 193	193- 310	310- 731	731- 944	7,88	3,36	8,22	4,09	23,55

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 28, 29 e 30 apresentam-se as micrografias das amostras GS2, GS4 e GS6 sintetizadas através do método conversão de gel seco com teores decrescentes de direcionador orgânico.

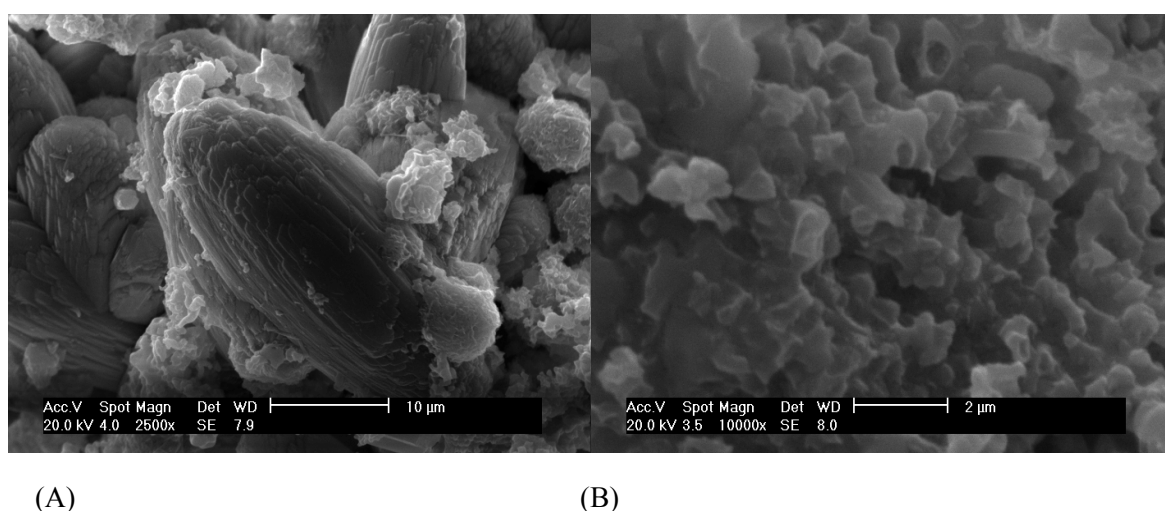
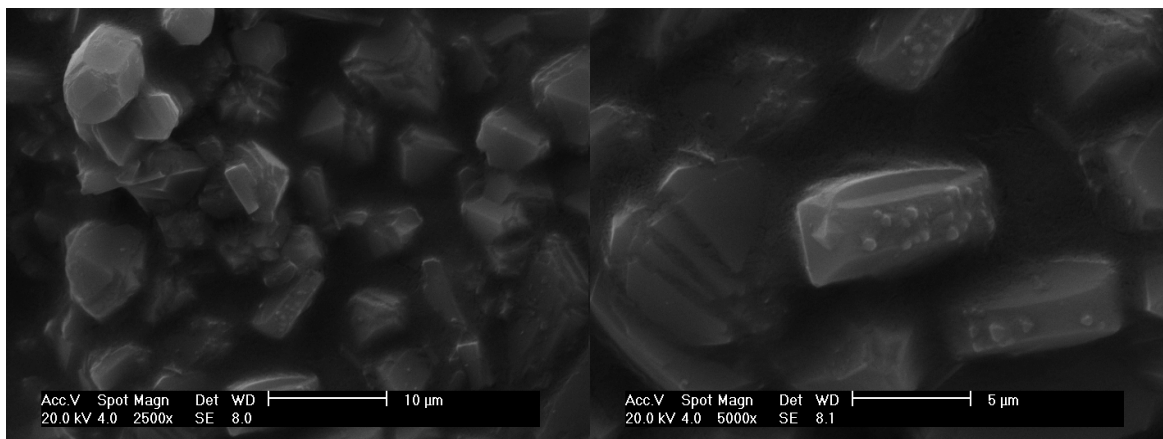


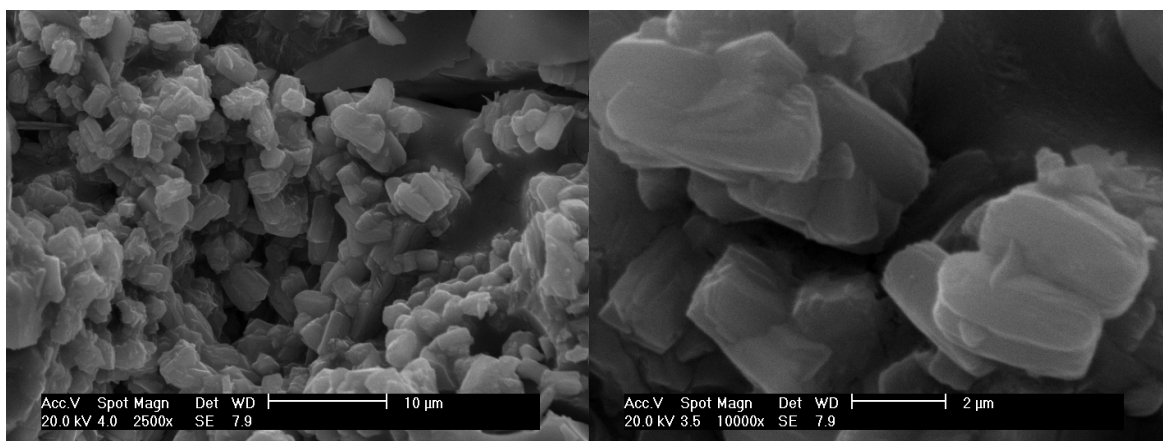
Figura 28 – Micrografias da amostra GS2. Composição do gel de síntese: 6 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 175°C e 144 h. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes.



(A)

(B)

Figura 29 – Micrografias da amostra GS4. Composição do gel de síntese: 12 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 175°C e 144 h. Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 5000 vezes.



(A)

(B)

Figura 30 – Micrografias da amostra GS6. Composição do gel de síntese: 6 (MTEACl) : 0,5 (Al₂O₃) : 20 (NaOH) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), 175°C e 144 h Ampliação: (A): 2500 vezes; (B): 10000 vezes

Essas micrografias indicam que as amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco apresentam morfologias diferenciadas daquelas obtidas pelo método hidrotérmico convencional. É possível observar que a ZSM-12 é formada por um agregado policristalino, emparelhados um ao outro. Resultados similares foram obtidos por Bandyopadhyay et al. (1999) ao estudar a morfologia da ZSM-12 sintetizada através do método conversão de gel seco.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Do levantamento dos resultados obtidos com os diferentes métodos de sínteses foi possível concluir que:

- As análises de difração de raios-X indicaram que tanto o método hidrotérmico convencional, como o método de conversão de gel seco empregados foram adequados para a cristalização da zeólita ZSM-12.
- A formação da zeólita ZSM-12 apenas foi possível quando se utilizou sílica gel 60 (Merck) no método hidrotérmico e sílica fumed (Sigma-Aldrich) no método de conversão de gel seco.
- Os dois conjuntos de amostras (sintetizadas pelo método hidrotérmico e conversão de gel seco) apresentaram uma diferença substancial nos difratogramas de raios-X. Observou-se que as amostras da zeólita ZSM-12 obtidas pelo método hidrotérmico apresentaram picos com maiores intensidades em comparação com as amostras obtidas pelo método de conversão de gel seco, indicando que essas amostras são mais cristalinas.
- Nas amostras sintetizadas tanto pelo método hidrotérmico como pelo método de conversão de gel seco, constatou-se que a formação da ZSM-12 com o mínimo teor de direcionador ocorre a partir de um gel de composição molar equivalente a 6 (MTEACl) : 20 (NaOH) : 0,50 (Al₂O₃) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O). Contudo, identificou-se uma pequena contaminação, por uma fase não identificada, no material sintetizado pelo método hidrotérmico convencional.
- Os espectros de absorção no infravermelho das amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas hidrotermicamente apresentaram bandas de absorção de maiores intensidades do que as amostras obtidas pelo método de conversão de gel seco. Segundo a literatura, a redução das intensidades das bandas típicas de uma zeólita indica destruição estrutural (menor cristalinidade), decomposição e certo grau de defeitos.
- Nos espectros de absorção do infravermelho é notável a influência do direcionador nas amostras sintetizadas nos dois métodos, pois as amostras da zeólita ZSM-12 sintetizadas com baixo teor de direcionador apresentaram bandas de absorção com

menores frequências de vibrações do que amostras sintetizadas com maiores concentrações de direcionadores.

- A região de $650-500\text{ cm}^{-1}$, a qual é associada à vibração de um anel duplo, não apareceu nos espectros de nenhuma das amostras sintetizadas pelo método de conversão de gel seco.
- Observou-se através das curvas TG/DTG das amostras sintetizadas pelo método de conversão de gel seco, à presença de uma etapa adicional de perda de massa, acima de 650°C , que não foi verificada quando se utilizou o método hidrotérmico convencional. Provavelmente isto estar relacionado à instabilidade térmica das amostras sintetizadas através deste método de síntese.
- As amostras sintetizadas pelo método de conversão de gel seco apresentam morfologias diferenciadas daquelas obtidas pelo método hidrotérmico convencional. No caso dos materiais sintetizados através do método de conversão de gel seco foram observados agregados policristalinos, enquanto que as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional apresentaram cristais regulares de formato prismático bem definido.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre os principais estudos necessários para dar sequência a este trabalho podemos destacar:

- Avaliar as propriedades catalíticas dos materiais sintetizados neste trabalho para a utilização destes catalisadores na indústria;
- Utilizar parâmetros de síntese próximos aos utilizados neste estudo, na preparação da zeólita ZSM-12, através do método de conversão de gel seco com a finalidade de se obter materiais mais cristalinos do que as obtidas neste trabalho;
- Otimizar a composição dos materiais (razão Si/Al) nos dois métodos de síntese utilizados neste trabalho com a finalidade de maximizar as propriedades ácidas dos materiais;
- Estudar as propriedades morfológicas dos materiais através de adsorção de diferentes moléculas, tais como: N₂, CO₂, hidrocarbonetos, entre outras;
- Realizar a síntese da zeólita ZSM-12 por metodologia similar (método hidrotérmico convencional e gel seco) utilizando-se outros direcionadores orgânicos, tais como: brometo de tetraetilamônio, hidróxido de tetraetilamônio, cloreto de benziltrimetilamônio, etc;
- Avaliar um método de cristalização onde se adicionam pequenas quantidades de uma solução aquosa de direcionador ao gel seco com a composição desejada diretamente sobre o material na forma de pó dentro da autoclave de síntese. Num método similar a impregnação seca utilizado na preparação de catalisadores metálicos;
- Realizar sínteses por ambos os métodos empregados neste trabalho, mas utilizando-se outras fontes de silício, tais como: silicato de sódio, sílica coloidal, tetraetilortosilicato, etc;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, A.S.; SILVA, O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, v. 11, 159-165, 2005.
- ARAUJO, A. S. A.; JÚNIOR, V. J. F.; SILVA, A. O. S; DINIZ, J. C. Determinação da acidez de silicoaluminofosfatos por dessorção de amina via TG. **Anais Assoc. Bras. Quím.** , v. 47(4), 352-357, 1998.
- ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1997, 36, 1144. In: LUNA, F. J. ; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quím. Nova**, v.4, nº 6, 885-892, 2001.
- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. **Crystalline zeolite ZSM-5 and Method of preparing the same**. U.S. Patent 3 702 886, 14 de nov, 1972.
- BANDYOPADHAY, R.; KUBOTA, Y.; SUGIMOTO, N.; FUKUSHIMA, Y.; SUGI, Y. Synthesis of borosilicate zeolites by the dry gel conversion method and their characterization. **Micropor. Mater.**, v. 32, 81-91, 1999.
- BARRER, R. M.; DENNY, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates . Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **J. Chem. Soc.**, 971-982, 1961.
- BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e o processo de dessorção. **Ecl. Quím.**, v. 29, 47-56, 2004.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. John Willey & Sons, New York, 771. , 1984.
- CHEN, B.; HUANG, Y. Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO- based molecular sieves by using structurally related preformed ALPO precursors as the starting materials. **Micropor. Mater.**, v. 123, 71-77, 2009.
- CHOU, Y. H.; CUNDY, C. S.; GARFORTH, A. A.; ZHOLOBENKO, V. L. Mesoporous ZSM-5 catalysts: preparation, characterization and catalytic properties. Part I: Comparison of different synthesis routes. **Micropor. Mater.** , v. 89, 78-87, 2006.
- CHU, P.; KUEHL, H. **Method of preparing crystalline zeolite**. U. S. Patent 4 452 769, 1984.
- CISMEK, J. (1997). In: WEITKAMP, J.; SING, K. **Handbook of Porous**. Wiley-VCH, v.1, p. 758-762, Alemanha, 2002.
- COLELLA, C. Ion Exchange equilibria in zeolite minerals. **Miner. Deposita**, v.31, 554-562, 1996.
- CORMA, A.; GARCIA, H. Supramolecular host-guest system in zeolites prepared by ship-in-a bottle synthesis. **Eur. J. Inorg. Chem**, 1143-1164, 2004.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites precursors, intermediates and reaction mechanism. **Micropor. Mater.**, v. 82, 1-78, 2005.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chem. Mater.**, v.4, 756-768, 1992.

ERNST, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system $(\text{MTEA})_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, **Zeolites**, v.7, 458-462, 1987.

FAJULA, F.; NICOLAS, S.; DI RENZO, F.; GUEGUEN, C.; FIGUERÁS, F. Kinetics and mechanism of crystal growth of zeolite omega. **Am. Chem. Soc.**, v. 398, 493-505, 1989.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 1ª Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FLANIGEN, E. M., 1980; In: REES, L. V.C. **Proceedings of the fifth international conference on zeolites**. London, p. 760-780, 1980.

FLANIGEN, E. M. **Structural analysis by infrared spectroscopy**, In: RABO, J. A. (Eds.). Zeolites chemistry and catalysis. ACS Monograph Series, v.71, Washington – DC: Am. Chem. Soc., 1976. p. 80.

FYFE, C. A.; GIES, H; KOKOTAILO, G. T. ; MARLER, B. COX, D. E. Crystal structure of silica ZSM-12 by the combined use of high resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and x-ray powder diffraction. **J. Phys. Chem.**, v. 94, 3718-3721, 1990.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas** – Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990. 170.

GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template. **Micropor. Mater.**, v.49, 149-156, 2001.

<<http://www.iza-online.org>> Acesso: 10 de set. 2010.

IONE, K. G.; TOKTAREV, A. V. Studies on crystallization of ZSM-12 type zeolite. Progress in zeolite and Microporous and Mesoporous Materials. **Stud. Surf. Scienc. Catal.**, v.105, 333-340, 1997.

JASEN, J. C. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Eds) Introduction to zeolite science and practice. Stud. Surf. Scienc. Catal. ; Amsterdam: Elsevier, v. 58, 77-92, 1991.

JOSHI, P. N.; NIPHADKAR, P. S.; DESAI, P. A.; PATIL, R.; BOKADE, V. V. Toluene alkylation to selective formation of p-xylene over co-crystalline ZSM-12/ZSM-5 catalyst. **J. Nat. Gas Chem.**, v. 16, 37-41, 2007.

KERR, G. T.; KOKOTAILO, G. T. Sodium zeolite ZK-4, a new synthetic crystalline aluminosilicate. **J. Am. Chem. Soc.** , v. 83, 4675, 1961.

KERR, G. T. In: 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.

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

KOEGLER, J. H.; DAUTZENBERG, F.; PUIL, N. V. Zeolite synthesis technology offers great promise for petrochemicals. Membrane Technology, **ABB Review**, v. 2000, 5-9, 2000.

LENTYS, A.; LERCHER, J. A. **Tecnicas of zeolites characterization**. In: BEKKUM, V. ; FLANIGEN, H.; JACOBS, J. C. (2001). Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, Amsterdam.

LIMA, S. H. **Degradação catalítica de polietileno de alta densidade sobre a zeólita HZSM-12**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quím. Nova**, v.4, 885-892, 2001.

MATSUKATA, M. ; NISHIYAMA, N. ; UEYAMA, N. **Micropor. Mater.**, v.1, 219, 1993.

MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI E. Conversion of dry gel to microporous crystal in gas phase. **Top. Catal.**, v. 9, 77-92, 1999.

MEIER, W.; OLSON, D. H. BAERLOCHER, C. **Atlas of zeolite structure types**. 5. Ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. In: Preprint, **Second International Conference on Molecular Sieves**, v. 386, 1970.

MOZGAWA, M. **J. Molecul. Struct.**. Elsevier, v.555, 299-304, 2000.

MURREL, L. L.; OVERBEEK, R. A.; CHANG, Y. ; PUIL, N. V.; YEH, C. H. **Method for making molecular sieves and novel molecular sieve compositions**. U. S. Patent 6 004 527, 1999.

OCCELLI, M. L. ROBSON, H. E. **Zeolite Synthesis**. ACS. Sym. Ser. Los Angeles, 650, 1989.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. **Zeolites: a primer**. In: AUERBACH, S. M. ; CARRADO, K. A. ; DUTTA, P. K. (Eds.). Handbook of zeolite science and technology. New York, Marcel Dekker, 1-17, 2003.

PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)₂O : Na₂O : K₂O containing aluminosilicate gels. **Appl. Catal.** , v.31, 35-64, 1987.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. **Zeólitas naturais** - Rochas e minerais naturais. CETEM, Rio de Janeiro, 699-720, 2005.

RITSCH, S.; OHNISHI, N.; OHSUNA, K. H.; TERASAKI, O.; KUBOTA, Y.; SUGI, Y. High resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW). **Chem. Mater**, v. 10, 3958-3965, 1998.

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. New York. U.S. Patent 3 832 449. 27 de Agosto, 1974.

RUBIN, M. K. **Synthesis of crystalline silicate ZSM-12**. U. S. Patent 4 586 637, 1986.

SILVA, A. O.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAUJO, A. S. **Estudo da síntese da zeólita ZSM-12 com diferentes razões de Si/Al**. In: 12^a CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Trabalhos técnicos, Rio de Janeiro, IBP, v.1, p. 63-68, 2003.

SMIRNIOTIS, P. G.; ZHANG, W.; GOPAL, S. Comparison of hydroisomerization and hydrocracking reactions of normal and branched octanes over USY and ZSM-12 catalysts. **Ind. Eng. Chem. Cinnati**, v. 43, 2950-2956, 2004.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves - principles of synthesis and identification**. Blackie Academic & Professional. 2^a Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 60, 1998.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B.; VON BALLMOOS, R. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Elsevier. 3. Ed. New York, 1996.

URBINA, M. M. **Síntese do silicoaluminofosfato SAPO-5 em meio aquoso e bifásico, sua caracterização e avaliação catalítica**. 1997. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos.

VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; BECK, J. S. Mc CULLEN, S. B.; KRESGE, C. T. **The synthesis and properties of M41S and related mesoporous materials**. In: KARGE, H. G. WEITKAMP, J. (Eds.). *Molecular Sieves : Science and technology*, v. 1. Berlin: Springer Verlag, New York Heildeberg, 1998. 97-119.

VAUDRY, F.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F. Aluminum-rich zeolite beta. **Zeolites**, v.9, 253-258, 1997.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI, E. J.; ONEONTA, N. Y.; TOWNSHIP, L.; COUNTY, M. **Composition of a Crystalline Zeolite**. U.S. Patent 3 308 069. 1967

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

WU, W.; WU, W.; KIKHTYANIN, O. V.; LI, L.; TOKTAREV, A. V.; AYUPOV, A. B. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga. **Appl. Catal. A: General**, v.375, 279-288, 2010.

XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F. **J. Chem. Soc. Chem. Commun**, v.755, 1990.

YOO, K.; TSEKOV, R.; SMIRNIOTIS, G. Experimental proof for resonant diffusion on normal alkanes in LTL and ZSM-12 zeolites. **J. Physic. Chem. B**, v.107, 13593-13596, 2003.

YU, J. **Synthesis of zeolites**. In: Introduction to zeolite science and practice, 3 rd (Eds). CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. Stud. Surf. Sci. Catal. , v.168, Elsevier, Amsterdam, 39-103, 2007.