



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

TIAGO PEREIRA MARTINS DA COSTA

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 COM UTILIZAÇÃO DE DUAS FONTES DE SÍLICA

Maceió

2012

TIAGO PEREIRA MARTINS DA COSTA

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-12 COM UTILIZAÇÃO DE DUAS FONTES DE SÍLICA

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar S. Silva.

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

Maceió

2012

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

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

- C837s Costa, Tiago Pereira Martins da.  
Síntese da zeólita ZSM-12 com utilização de duas fontes de sílica / Tiago Pereira Martins da Costa. – Maceió, 2012.  
80 f. : il.
- Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.  
Co-orientador: Maritza Montoya Urbina.  
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia: f. 77-80.
1. Zeólita-12. 2. Síntese – Método hidrotérmico. 3. Metassilicato – Reagente. 4. Catalisador. I. Título.

CDU: 66.097.3

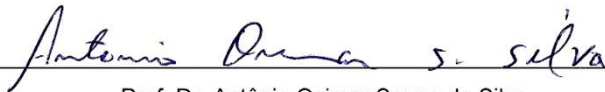
**Tiago Pereira Martins da Costa**

**SÍNTESE DA ZEÓLITA COM UTILIZAÇÃO DE DUAS FONTES DE SÍLICA**

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

Aprovada em: Maceió, 06 de novembro de 2012.


**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
(PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof.ª Dr.ª Maritza Montoya Urbina  
(PPGEQ/UFAL - Coorientadora)



Prof.ª Dr.ª Cristiane Holanda Sodré  
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Daniel Thiele  
(PPGQB/UFAL - Membro Externo)



*Aos meus pais, irmãos e todos  
os amigos que me ajudaram  
nessa nova conquista..*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fonte de inspiração, minha luz e meu guia.

Aos meus pais, Geraldo e Janete, aos meus irmãos Diego, Diogo e Germana, por toda a dedicação, amor e compreensão ao longo de toda minha vida.

A minha namorada Yasmin pela paciência e apoio.

Aos professores Antonio Osimar e Maritza Montoya, pela orientação, amizade, confiança, e por não me deixarem desanimar frente aos muitos obstáculos surgidos durante a realização deste trabalho.

Aos professores. Daniel Thiele e Cristiane Sodré por aceitarem fazer parte da banca.

A todos do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), por proporcionarem um ambiente agradável e familiar, no qual realmente me sinto em casa, especialmente ao Pedro Paulo e Bruno Barros (Brunauer), pelo auxílio nos experimentos, a Lívia, Jorge, Eduardo e Lenivaldo pela ajuda na caracterização das amostras. Agradeço também a meus amigos da graduação e mestrado por partilharem todas as alegrias e também as dificuldades do dia a dia.

Ao Grupo de Optica e Materiais (Optma) da UFAL, em especial ao Cássio pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Maria Helena pela grande ajuda na normalização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFAL, pela oportunidade e apoio na conclusão desta importante etapa da minha carreira profissional.

À CAPES, pelo suporte financeiro ao longo deste trabalho.

## RESUMO

A ZSM-12 é uma zeólita rica em sílica, com uma estrutura de poros unidimensionais que faz com que ela apresente um grande desempenho como catalisador em reações de hidroisomerização de hidrocarbonetos. Para a síntese da ZSM-12, na maioria das vezes, são necessários reagentes que encarecem o processo, como por exemplo, o uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura ou/e algumas fontes de um reagente possuir valores diversos, sendo o mais interessante usar o que tem o valor mais baixo para tornar a síntese mais viável em escala industrial. No presente trabalho foi desenvolvida uma rota de síntese da zeólita ZSM-12 utilizando uma fonte de sílica mais viável que a sílica gel, o metassilicato de sódio. As amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico à temperatura de 160°C, utilizando os seguintes reagentes: sílica gel, metassilicato de sódio, hidróxido de sódio, pseudobohemita, hidróxido de tetraetilamônio, ácido sulfúrico. Após as sínteses as amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA), determinação da área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Palavras-chaves:** ZSM-12. Método hidrotérmico. Metassilicato.

## ABSTRACT

The ZSM-12 zeolite is high silica material, with a one-dimensional pore structure that makes it presents a high performance as a catalyst in the hydroisomerization of hydrocarbons. For the synthesis of ZSM-12 in most cases, reagents are required that results in the process, for example, the use of organic agents drivers structure and / or a reactant to some sources have different values, the most interesting use which has the lowest value to make the synthesis more feasible in industrial scale. In this work we developed a synthesis route of zeolite ZSM-12 using a silica source more viable than the silica gel, sodium metasilicate. Samples were synthesized by the hydrothermal method at a temperature of 160 ° C using the following reagents: silica gel, sodium metasilicate, sodium hydroxide, pseudoboemita, tetraethylammonium hydroxide, sulfuric acid. After synthesis the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the infrared (FT-IR), thermal analysis (TG / DTA), determination of surface area (BET) and scanning electron microscopy (MEV).

**Keywords:** ZSM-12. Hydrothermal method. Metasilicate.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas	20
Figura 2	Unidades fundamentais de construção secundária	22
Figura 3	Caixa Sodalita e suas combinações para a formação das zeólitas Y, SOD, FAU, LTA.	23
Figura 4	Tipos de seletividade	26
Figura 5	Esquema simplificado da síntese de zeólitas	28
Figura 6	Autoclave utilizada no método conversão de gel seco.	29
Figura 7	Diagrama ternário que mostra os domínios de cristalização das zeólitas A, X, Y, GIS e GME sintetizados a 95°C, 24h.	31
Figura 8	Influencia do tempo de aquecimento durante a síntese de ZSM-5 realizada a 190°C na ausência de compostos orgânicos.	34
Figura 9	Estrutura da Zeólita ZSM-12 vista na direção cristalográfica [010], onde se observa os poros de forma elíptica.	35
Figura 10	Representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas.	35
Figura 11	Difratograma de raios-X das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.	36
Figura 12	Comparação entre uma amostra da ZSM-12 calcinada e uma contendo cátions TEA,	38
Figura 13	Difratograma de raios-X de síntese com a composição $1\text{Na}_2\text{SiO}_3 : 12.47\text{SiO}_2 : 6.25\text{TEAOH} : 131.36\text{H}_2\text{O}$ e tempo de cristalização 5-24h.	40
Figura 14	Etapas de preparação das amostras de ZSM-12	44
Figura 15	Tipo de isotermas de adsorção, adsorção isotérmica e dessorção para materiais micro e mesoporosos.	48
Figura 16	Difratograma de raios X das amostras obtidas sem a utilização do metassilicato de sódio.	50
Figura 17	Difratograma de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{Na}_2\text{O} : 0\text{Na}_2\text{SO}_4 : 140\text{SiO}_2 : 1606\text{H}_2\text{O}$ .	51
Figura 18	Difratograma de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 40\text{Na}_2\text{O} : 30\text{Na}_2\text{SO}_4 : 110\text{SiO}_2 : 1636\text{H}_2\text{O}$ .	52

Figura 19	Difratograma de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 70\text{Na}_2\text{O} : 60\text{Na}_2\text{SO}_4 : 80\text{SiO}_2 : 1666\text{H}_2\text{O}$ .	52
Figura 20	Difratograma de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{Na}_2\text{O} : 90\text{Na}_2\text{SO}_4 : 50\text{SiO}_2 : 1696\text{H}_2\text{O}$ .	53
Figura 21	Difratograma de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 150\text{Na}_2\text{O} : 140\text{Na}_2\text{SO}_4 : 0\text{SiO}_2 : 1746\text{H}_2\text{O}$ .	54
Figura 22	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X31.	56
Figura 23	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X32.	56
Figura 24	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X33.	57
Figura 25	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X34.	57
Figura 26	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X35.	58
Figura 27	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X36.	58
Figura 28	Espectros de infravermelho da amostra Z12X33	61
Figura 29	Espectros de infravermelho da amostra Z12X34	61
Figura 30	Análise de BET da amostra Z12X33.	62
Figura 31	Análise de BET da amostra Z12X34.	63
Figura 32	Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 1500 vezes.	64
Figura 33	Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 4500 vezes.	64
Figura 34	Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 5000 vezes, que mostra o tamanho de alguns cristais.	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais etapas do desenvolvimento das zeólitas sintéticas.	19
Tabela 2	Classificação das zeólitas minerais.	21
Tabela 3	Códigos de Tipos Estruturais de Zeólitas.	22
Tabela 4	Classificação das Zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.	24
Tabela 5	Composição e propriedades de zeólitas e análogos.	25
Tabela 6	Fontes de sílica utilizadas nas sínteses	38
Tabela 7	Efeito da segunda fonte de sílica na síntese de MTW, a 165°C.	38
Tabela 8	Composição da mistura reacional e parâmetros avaliados na síntese de ZSM-12.	42
Tabela 9	Cristalinidade das amostras sintetizadas.	54
Tabela 10	Quantificação das etapas de perda de massa das amostras	59
Tabela 11	Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região de 1400 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .	60
Tabela 12	Principais dados obtidos das análises de adsorção de $\text{N}_2$ .	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de Raios X
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
TG	Termogravimetria
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTW	Mobil twelve
SAR	Silica Alumina Ratio (Razão Sílica Alumina)
u.a.	Unidade arbitrária
ZSM	Zeolite Socony Mobil
SBU	Secondary Building Unit (Unidade de Construção Secundária)
SOD	Sodalita
FAU	Faujasita
LTA	Linde type A
MFI	Mobil Five
DGC	Dry Gel Conversion,
SAC	Steam Assisted Conversion (Conversão assistido de vapor)
VPT	Vapor Phase Transport (Transporte em fase vapor)
SDA	Structure directing agent (agente direcionador de estrutura)
ZSM	Zeolite Socony Mobil

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>1.1</b>	<b>Objetivos Geral</b> .....	16
<b>1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>Histórico</b> .....	17
<b>2.2</b>	<b>Estruturas das Zeólitas</b> .....	19
2.2.1	Classificação pela unidade secundária de construção.....	23
2.2.2	Classificação pela estrutura dos poros .....	23
<b>2.3</b>	<b>Propriedades das Zeólitas</b> .....	24
2.3.1	Composição .....	24
2.3.2	Capacidade de troca iônica .....	25
2.3.3	Capacidade de adsorção.....	26
2.3.4	Seletividade de forma .....	26
2.3.5	Acidez.....	27
<b>2.4</b>	<b>Métodos de Síntese</b> .....	27
2.4.1	Síntese hidrotérmica .....	27
2.4.2	Síntese em fase vapor .....	29
2.4.3	Principais parâmetros que influenciam a síntese das zeólitas .....	30
2.4.3.1	Natureza dos reagentes .....	30
2.4.3.2	Preparação e composição química do gel .....	30
2.4.3.3	Efeito do agente mineralizante .....	31
2.4.3.4	Efeito do agente estruturante (SDA).....	32
2.4.3.5	Natureza e fonte dos cátions ou moléculas de agente estruturante.....	32
2.4.3.6	Temperatura de cristalização. ....	33
2.4.3.7	Tempo de aquecimento. ....	33
<b>2.5</b>	<b>A Zeólita ZSM-12</b> .....	34
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	41
<b>3.1</b>	<b>Síntese das Amostras</b> .....	41
3.1.1	Reagentes .....	41
<b>3.2</b>	<b>Procedimento de Síntese da Zeólita ZSM-12.</b> ....	43
<b>3.3</b>	<b>Caracterização das Amostras</b> .....	45

3.3.1	Difratometria de raios-X.....	45
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	45
3.3.3	Análises térmicas .....	46
3.3.4	Determinação da área superficial pelo método BET .....	47
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Difratometria de Raios X.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Análises Termogravimétricas .....</b>	<b>55</b>
<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR).....</b>	<b>59</b>
<b>4.4</b>	<b>Determinação da Área Superficial pelo Método BET.....</b>	<b>61</b>
<b>4.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## INTRODUÇÃO

Com a descoberta da estilbite, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronstedt. São aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (CLARKE, 1980). Esse novo material foi estudado e descobriu-se que ele possuía propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: propriedades de troca catiônica, adsorção de gases e vapores, propriedades catalíticas, etc. (LUZ, 1995). As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis. As zeólitas naturais são formadas com base na precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, de pressão, de atividade das espécies iônicas e de pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólita (LUZ, 1995). De acordo com Virta (2009) a produção mundial anual de zeólitas naturais está entre 2,8 e 3,3 milhões de toneladas. Esses dados são baseados em relatos de alguns países produtores, tais como China (de 1,75 a 2,25 milhões de toneladas), Japão (140 a 160 mil toneladas), Coreia do Sul (175 mil toneladas), Estados Unidos (65 mil toneladas) e Cuba (35 a 45 mil toneladas). As zeólitas naturais mais exploradas no mundo são clinoptilolita, mordenita, heulandita e phillipsita.

No Brasil, não se tem notícia de exploração comercial de depósitos naturais de zeólitas. Existem apenas alguns estudos sobre ocorrência, os quais, entretanto não apresentaram a análise de aproveitamento econômico (LUZ, 1995).

Embora as zeólitas possuíssem um grande potencial em diversos processos industriais antes da sua utilização era necessário a sua purificação já que na natureza ela não era encontrada em sua forma pura e por não possuir uma composição química uniforme, podendo variar de forma significativa de um depósito para o outro. A partir daí as zeólitas passaram a ser produzidas em laboratório (zeólitas sintéticas), cujas propriedades podem ser ajustadas e otimizadas para cada aplicação específica.

Em 1962, as zeólitas sintéticas tiveram aplicação pioneira em processos de craqueamento de petróleo, e assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. Devido à sua acidez, estabilidade hidrotérmica, atividade e seletividade

(XIAOTONG; PANAGIOTIS 2006), esse material é utilizado em um grande número de reações químicas em refinarias e plantas petroquímicas como, por exemplo: isomerização de xileno, a alquilação de benzeno, a produção de gasolina a partir do metanol e o hidrocraqueamento, entre outros.

No entanto, o maior consumo de zeólitas sintéticas está relacionado à produção de detergentes, onde substituem o tripolifosfato de sódio, que anteriormente era empregado para promover o abrandamento da água (CEJKA et al.,2007). No início da década de 1980, descobriu-se que altas concentrações de fosfatos em efluentes promoviam o crescimento exagerado de algas, causando um desequilíbrio ecológico devido ao aumento do consumo do oxigênio dissolvido na água. Desde então, zeólita A vem sendo empregada de forma bem sucedida como alternativa ao tripolifosfatos. Atualmente, a indústria de detergentes é responsável por cerca de 70% da demanda mundial de zeólitas sintéticas (CEJKA et al.,2007).

Atualmente, segundo a IZA (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2012), existem mais de 190 tipos de zeólitas distintas, onde pouco mais de 50 tipos são encontrados na natureza.

O uso amplo das zeólitas em processos industriais pode ser limitado devido a custo de manufatura do catalisador, incluindo neste custo o método de síntese e o rendimento da síntese na formação da estrutura desejada. Devido a esse motivo, rotas de sínteses de zeólitas têm sido amplamente desenvolvidas examinando variáveis e condições de síntese, tais como fontes de silício e alumínio, condições hidrotérmicas, etc (ISHII; KIYOZUMI; MIZUKAMI, 2008).

A ZSM-12 é uma zeólita rica em sílica, possui uma estrutura com poros unidimensionais, formado por canais lineares e paralelos, compostos por 12 tetraedros  $TO_4$ . As aberturas dos canais têm valores mínimos e máximo de 5,7 Å e 6,1 Å (LAPIERRE et al., 1985), sendo considerada uma zeólita de poros grandes (MEIER; OLSON; BAERLOCHER, 1996). O fato de ela possuir canais e aberturas de poros um pouco maior do que a ZSM-5 faz com que ela seja um material interessante para a conversão seletiva de moléculas grandes (HECK; FARRAUTO, 2001).

As propriedades catalíticas da ZSM-12 possibilitam a sua aplicação em reações com hidrocarbonetos como a conversão de gás de síntese (SILVA, 2004).



Foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin (1974). Apresenta uma resistência excepcional à desativação por depósitos de carbono em reações de conversão de hidrocarbonetos (BIGOT; PEUCH, 1998).

Industrialmente a ZSM-12 pode ser empregada como trocador iônico e catalisador em reação de alquilação, graças à excelente seletividade de forma (BIGOT; PEUCH, 1998), e hidroisomerização. Sousa (2004) estudou a aplicação da zeólita ZSM-12 como suporte para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, num processo denominado de síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Em sua síntese, uma grande variedade de cátions orgânicos podem ser utilizados, tais como sais de tetraalquilamônio quaternários, benzil dimetil amônio (DIQ-6), cloreto de tetraetilamônio (TEACl), brometo de tetraetilamônio (TEABr), hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), brometo de metil-trietilamônio (MTEABr), tem sido frequentemente utilizados como direcionadores orgânicos (SZOSTAK 1989; ROSINSKI; RUBIN, 1974).

Neste trabalho é proposta a criação de uma rota de síntese da ZSM-12 mais econômica em relação às demais rotas utilizadas atualmente, utilizando-se uma fonte de silício mais barata para acelerar a sua cristalização. As amostras sintetizadas serão caracterizadas por difração de raios X (DRX), área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTA).

## **1 OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivos Geral:**

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver uma 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 Objetivos Específicos:**

- ✓ Sintetizar a ZSM-12 através do método hidrotérmico convencional;
- ✓ Estudar a influência de parâmetros de sínteses com agitação;
- ✓ Modificar a composição e características da mistura reacional; adição de metassilicato de sódio;
- ✓ Caracterização dos materiais sintetizados por diversas técnicas de análises (DRX, FT-IR, TG, BET, MEV);

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico

A história das zeólitas começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Crönstedt, a 257 anos atrás, de um mineral (a estilbita,  $NaCa_2Al_3Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$ ) que intumescia quando aquecido por uma chama (CRÖNSTEDT, 1756). Alguns exemplos de zeólitas são: faujasita, mordenita, ferrierita, erionita e chabazita, ZSM-12.

Em 1845 descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levinita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (CUNDY e COX, 2005).

Nas primeiras décadas do século XX, diversos relatos a respeito das propriedades e características das zeólitas despertaram o interesse na pesquisa destes materiais. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Tal observação serviu como base para que em 1932 McBain criasse o conceito de peneira molecular, para designar os sólidos porosos que apresentavam a capacidade de adsorver seletivamente moléculas de acordo com o tamanho e a forma das mesmas e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (FLANIGEN, 2001).

As zeólitas em estado bruto (encontradas na natureza) possuem um valor agregado limitado, devido a impurezas indesejáveis ao processo industrial e composição química variável de um depósito para outro e até mesmo no mesmo depósito (WEITKAMP, 2000).

Na década de 1940, Milton e colaboradores desenvolveu nos laboratórios da Union Carbide o método de síntese hidrotérmica, utilizando fontes solúveis de silício e alumínio em meio fortemente alcalino e condições mais brandas de temperatura (em torno de 100 °C) e pressão autógena (MILTON, 1989).

Utilizando uma mistura reacional contendo cátions tetrametilamônio ( $TMA^+$ ), Barrer e Denny (1961) sintetizaram um material similar à zeólita A, e observaram que a presença

destes íons aumentava a razão Si/Al na estrutura e direcionava a formação de unidades do tipo sodalita. Iniciava-se então a era dos direcionadores orgânicos, que rapidamente foram incorporados aos processos de síntese e permitiram a cristalização de zeólitas com alto teor de silício. É creditada a Barrer a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (GIANNETO, 1989).

O período entre o final dos anos 60 e o início da década seguinte foi marcado pelo surgimento de diversas zeólitas sintéticas de alta sílica, como a zeólita beta e a série ZSM (Zeolite Socony Mobil), que deu origem a materiais de ampla aplicação industrial, como a ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12. Este aumento na variedade de zeólitas foi resultado da aplicação de compostos orgânicos, como sais quaternários de amônio e aminas. Durante a década de 1970, a Mobil desenvolveu um processo para converter metanol em gasolina de alta octanagem utilizando a ZSM-5 como catalisador (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

À medida que as suas propriedades foram sendo compreendidas, foram-se desenvolvidas pesquisas para se avaliar as possíveis aplicações comerciais em larga escala das zeólitas. Esses estudos originaram as primeiras zeólitas sintéticas (X, Y e A), que têm a vantagem de serem monominerálicas e possuem apenas um tipo de cátion de troca iônica. Além disso, estas zeólitas apresentam poucas impurezas, tamanhos de cristal e dimensões de poros pré-estabelecidos tendo um alto valor agregado. Estes materiais encontram aplicações em três grandes áreas:

- ✓ **Adsorção:** Inicialmente utilizados na secagem de gases refrigerantes e de gás natural e, mais tarde na separação de n-isobutano sobre zeólita A (Processo ISOSIV, 1959);
- ✓ **Catálise:** Utilização das zeólitas X e Y na isomerização (1959) e craqueamento (1962);
- ✓ **Troca iônica:** Substituição, nos detergentes, de polifosfatos poluentes pela zeólita do tipo A (1974).

Na Tabela 1, estão indicados os principais eventos relacionados ao desenvolvimento das zeólitas sintéticas a partir dos trabalhos pioneiros de Barrer nas décadas de 30 e 40 (adaptada de Guisnet e Ribeiro, 2004).

**Tabela 1-Principais etapas do desenvolvimento das zeólitas sintéticas.**

Período	Etapa
1930 – 1940's	Trabalhos pioneiros de Barrer em síntese e adsorção
1949 – 1954	Descoberta e síntese das zeólitas A, X e Y (Union Carbide)
1967 - 1969	Síntese das zeólitas (MFI, BEA) ricas em silício (Mobil)
1980's	Síntese secundária (desaluminação, substituição isomórfica)
1982 - 1986	Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide)
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM41 (Mobil)
1994-1998	Zeólitas nanocristalinas, Delamination (CORMA A, 1998, 2000).

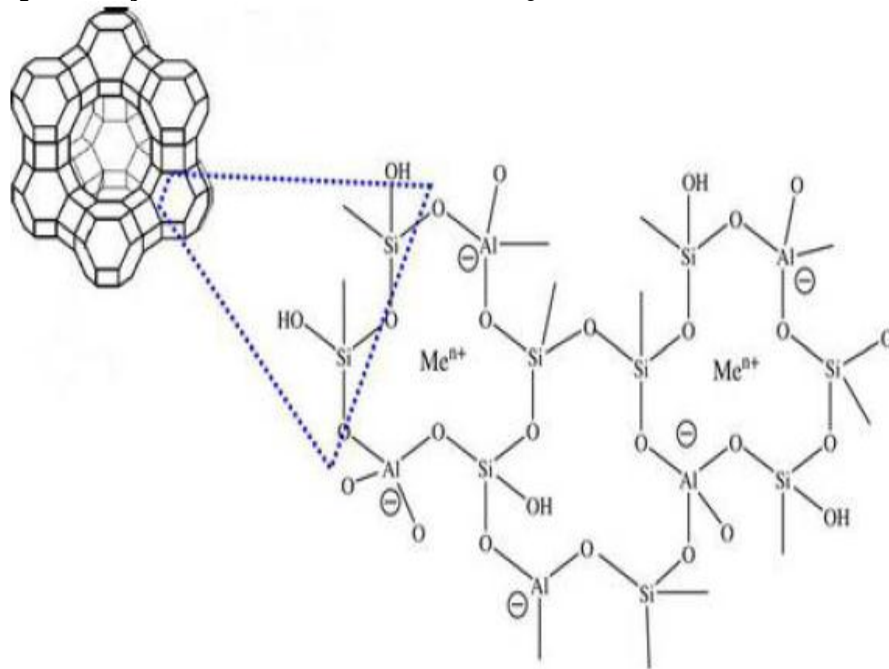
Fonte: Zeólitas – Um nanomundo a Serviço da Catálise, 2004.

Weisz e colaboradores (1962) estudou a seletividade de forma que conduziu ao desenvolvimento de novas zeólitas sintéticas com importantes aplicações industriais. Um processo que foi desenvolvido pela Mobil em 1968 permite aumentar a octanagem de frações leves através do craqueamento seletivo dos n-alcanos presentes na carga.

## 2.2 Estruturas das Zeólitas

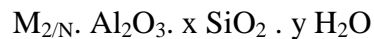
Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, cujo arranjo estrutural é composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , unidos entre si através de átomos de oxigênio (BRECK, 1974). A figura 2 mostra um exemplo dessa combinação. Os átomos de Si e de Al encontram-se no centro do tetraedro, a armação estrutural inclui cavidades ocupadas por cátions de tamanhos relativamente grandes ( $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ) e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversíveis (BRECK, 1974; GHOBARKAR; SCHÄF; GUTH, 1999). O processo de remoção das moléculas de água e substituição dos cátions na estrutura não altera a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 2001).

**Figura 1 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.**



Fonte: VALDES; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006.

Abaixo é apresentada uma equação que, de forma geral, mostra a composição de uma zeólita.



M representa um cátion permutável, geralmente, metais do grupo dos alcalinos e alcalinos terrosos, 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, 1989).

A estrutura cristalina das zeólitas 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, 1989). 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 por exemplo: os alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), alcalinos-terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+$  e alguns cátions orgânicos contendo nitrogênio, íons de terras raras e metais nobres (SZOSTAK, 1989). Estes cátions conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions de compensação.

Uma vez que certas propriedades (seletividade, estabilidade, controle de sua composição química) das peneiras moleculares micro e mesoporosas podem ser ajustadas, as mesmas podem ser utilizadas em diversas reações de importância comercial (MARTINS; VIEIRA; RIOS; CARDOSO, 2008).

As diferentes formas de combinação dos tetraedros originam as unidades de construção secundárias (SBU's, Secondary Building Units), cuja forma pode variar desde um simples anel triangular até estruturas com anéis duplos de oito membros. De acordo com os trabalhos de BRECK (1974) as zeólitas naturais se classificam em 7 grupos que são observados na Tabela 2. Os grupos encontram-se distribuídos de acordo com as unidades fundamentais de construção secundária, ou seja, estruturas geradas pelas ligações de tetraedros, como mostrada na Figura 2.

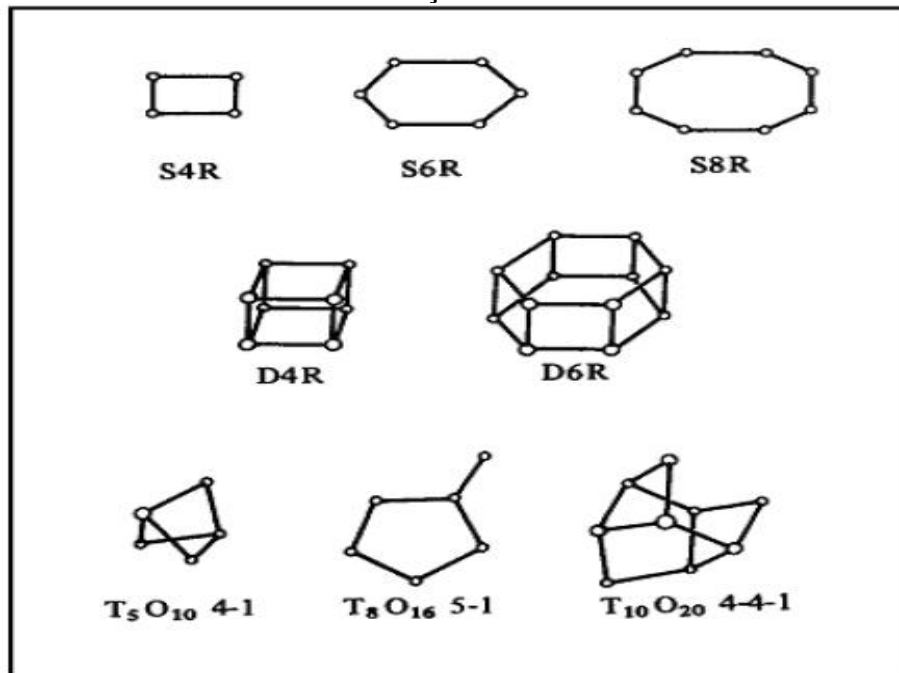
**Tabela 2 – Classificação das zeólitas minerais.**

GRUPO	CLASSE
1	S4R – Anel de 4 tetraedros
2	S6R – Anel simples de 4 tetraedros
3	D4R – Anel duplo de 4 tetraedros
4	D6R – Anel duplo de 6 tetraedros
5	$T_5O_{10}$
6	$T_8O_{16}$
7	$T_{10}O_{20}$

Fonte: BRECK (1974)

As SBU correspondem a estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros, que são as unidades primárias, gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais.

**Figura 2 – Unidades fundamentais de construção secundária.**



Fonte: BRECK, 1974.

As zeólitas são usualmente classificadas de acordo com seu esqueleto estrutural. A maioria das topologias das zeólitas é conhecida por um código de identificação de três letras pela International Zeolite Association. Abaixo a tabela 3 mostra alguns dos diferentes tipos de códigos estruturais descritos no Atlas de Tipos de estruturas Zeolíticas da IZA (MEIER; OLSON; BAERLOCHER, 1996).

**Tabela 3 – Códigos de Tipos Estruturais de Zeólitas**

CÓDIGO	ESTRUTURA
MER	Merlionita
MFI	ZSM-5
MFS	ZSM-57
MON	Montesomaita
MOR	Mordenita
MTN	ZSM-39
MTT	ZSM-23
MTW	ZSM-12

Fonte: MEIER; OLSON; BAERLOCHER, 1996.

Cada tipo de esqueleto pode ser descrito de acordo com suas unidades secundárias de crescimento, pela densidade de seu esqueleto (número de átomos tetraédricos) e pela estrutura dos poros.

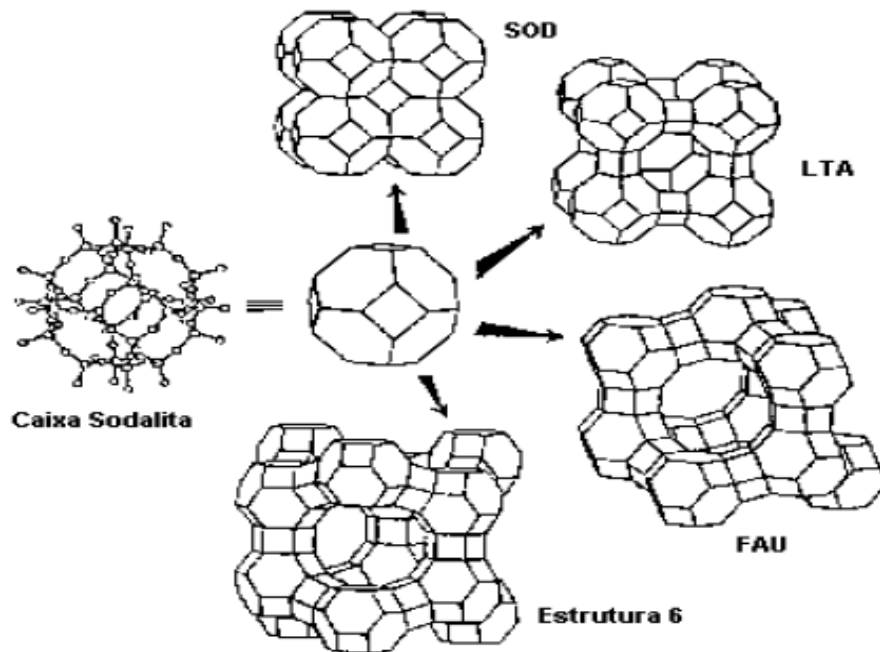


### 2.2.1 Classificação pela unidade secundária de construção.

Frequentemente, o esqueleto pode ser construído utilizando apenas uma SBU. Por exemplo, as estruturas da ferrierita, ZSM-11, ZSM-5 e mordenita podem todas ser construídas pela unidade secundária da construção 5-1, mas, no entanto em outros casos há necessidade de utilização de mais de uma unidade secundária, ex., ZSM-39 utilizando SBU, 5 e 5-1 (MEIER, 1996).

Além da SBU, a maioria das zeólitas compartilha outras unidades estruturais comuns. Um exemplo é a sodalita (SOD) que compartilha o mesmo poliedro, caixa sodalítica ou octaedro truncado, tais caixas estando reunidas em um arranjo cúbico através do compartilhamento das suas faces quadradas, como apresentado na Figura 3.

**Figura 3 – Caixa Sodalita e suas combinações para a formação das zeólitas Y, SOD, FAU, LTA.**



Fonte: MEIER, 1996.

### 2.2.2 Classificação pela estrutura dos poros

O arranjo das unidades estruturais no esqueleto das zeólitas resulta na geração de poros e cavidades de dimensões variadas, responsáveis pelo peneiramento molecular e os efeitos de confinamento durante a adsorção de moléculas. Geralmente, as zeólitas são classificadas como um material de poro pequeno, com abertura de poros que pode consistir de seis, oito ou nove tetraedros (anéis com 6-, 8-, 9-membros, MR), como materiais de poros

médios (10MR) ou materiais com poros grandes (12MR). Exemplos de cada tipo de materiais incluem a LTA (linde type A), MFI (ZSM-5) e FAU (faujasita). Tal classificação é mais bem ilustrada na tabela 4.

**Tabela 4 – Classificação das Zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.**

<b>Zeólita</b>	<b>Átomos de O que formam a abertura</b>	<b>Diâmetro do Poro (Å)</b>	<b>Exemplos</b>
Poros Extragrandes	>12	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$
Poros Medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros Pequenos	8	$3 < \theta < 5$	ERIONITA, A

Fonte: MEIER, 1996.

## 2.3 Propriedades das Zeólitas

Algumas propriedades físico-químicas que as zeólitas apresentam e que determinam sua aplicação industrial podem ser resumidas da seguinte forma:

### 2.3.1 Composição

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de  $TO_4$  são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si/Al que pode variar de 1:1 até  $\infty$ :1, de acordo com a regra de Löwenstein. Em aluminofosfatos, a razão Al/P é igual a 1, ou um pouco superior se houver defeitos na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al; sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Por outro lado, aluminofosfatos apresentam baixa acidez por causa de sua estrutura eletricamente neutra. Na Tabela 5, a composição e propriedades das principais classes de peneiras moleculares microporosas são comparadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

**Tabela 5 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.**

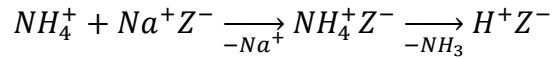
Peneira Molecular	Composição	Propriedades
Aluminossilicatos	$(\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{III}}\text{-O-Si}^{\text{IV}})^-$ $\text{H}^+$ ou $\text{M}^{\text{n+}}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica.
Silicalitas	$\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$	Baixa acidez, apresenta um mínimo de sítios ácidos devido a material amorfo, fases competitivas, defeitos cristalinos na estrutura, estrutura neutra, hidrofóbica
Aluminofosfatos	$\text{Al}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{V}}\text{-O-Al}^{\text{III}}$	Baixa acidez, apresenta um mínimo de sítios ácidos devido a material amorfo, fases competitivas, defeitos cristalinos na estrutura, estrutura neutra, hidrofílica
Silicaluminofosfatos (SAPO)	$(\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{V}})^-$ $\text{H}^+$ ou $\text{M}^{\text{n+}}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica

Fonte: Adaptada de: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

### 2.3.2 Capacidade de troca iônica

A operação de troca iônica consiste na troca entre íons presentes numa solução. Tal capacidade é determinada pela presença dos cátions de compensação da carga dos tetraedros de alumínio no interior da zeólita. Logo, a capacidade de troca pode ser modificada variando a relação Si/Al da zeólita, aumentando ao diminuir esta relação. Um exemplo da aplicação industrial da capacidade de troca iônica é o uso da zeólita A na formulação de detergentes, ela substitui o uso de fosfatos que são nocivos para o meio ambiente (BEKKUM; FLANIGEN; JANSEN, 1991).

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 reação, onde  $Z^-$  representa a estrutura negativamente carregada.



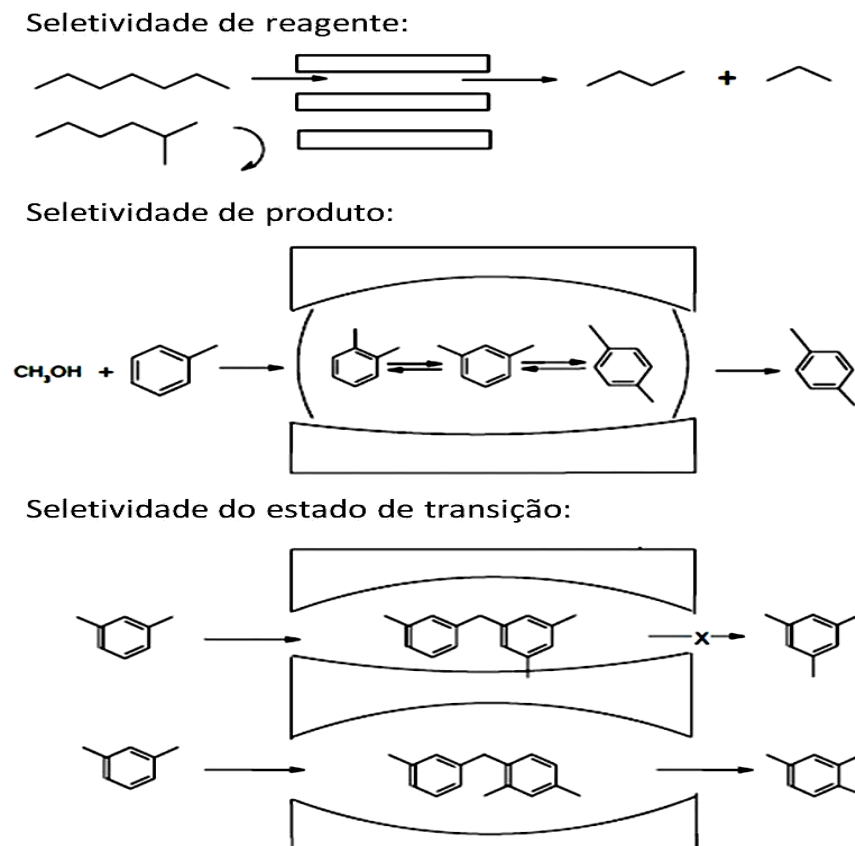
### 2.3.3 Capacidade de adsorção

A estrutura microporosa das zeólitas proporciona a estas uma grande área superficial, estando os canais e/ou cavidades distribuídas uniformemente, o que possibilita a adsorção seletiva de moléculas de diferentes tamanhos em função da dimensão dos canais. Como aplicação industrial da capacidade de adsorção pode-se dar como exemplo a purificação de gases industriais (adsorção de CO<sub>2</sub> e água) (NAGY et al., 1998).

### 2.3.4 Seletividade de forma

As zeólitas possuem uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma. Em função de tal característica estrutural, as zeólitas limitam, em tamanho, o acesso ao seu interior dos reagentes e, portanto o tipo de reações que podem produzir evitando assim reações paralelas indesejáveis como é mostrado na Figura 4.

**Figura 4 – Tipos de seletividade.**



Fonte: LUNA E SCHUCHARDT, 2001.

### 2.3.5 Acidez

A acidez nos aluminossilicatos encontra-se em seu interior, podendo ser controlada manipulando-se a razão Si/Al. O sítio ácido é capaz tanto de transferir próton do sólido para a molécula adsorvida (este tipo de centro ácido é chamado de sitio de Brönsted) ou um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (este tipo é chamada de sítio ácido de Lewis) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Em geral, as zeólitas possuem ambos em sua estrutura.

A atividade catalítica intrínseca das zeólitas foi inicialmente relacionada com a presença de sítios ácidos em seus canais. Tais sítios ácidos, por exemplo, são responsáveis pela atividade no craqueamento (processo FCC).

## 2.4 Métodos de Síntese

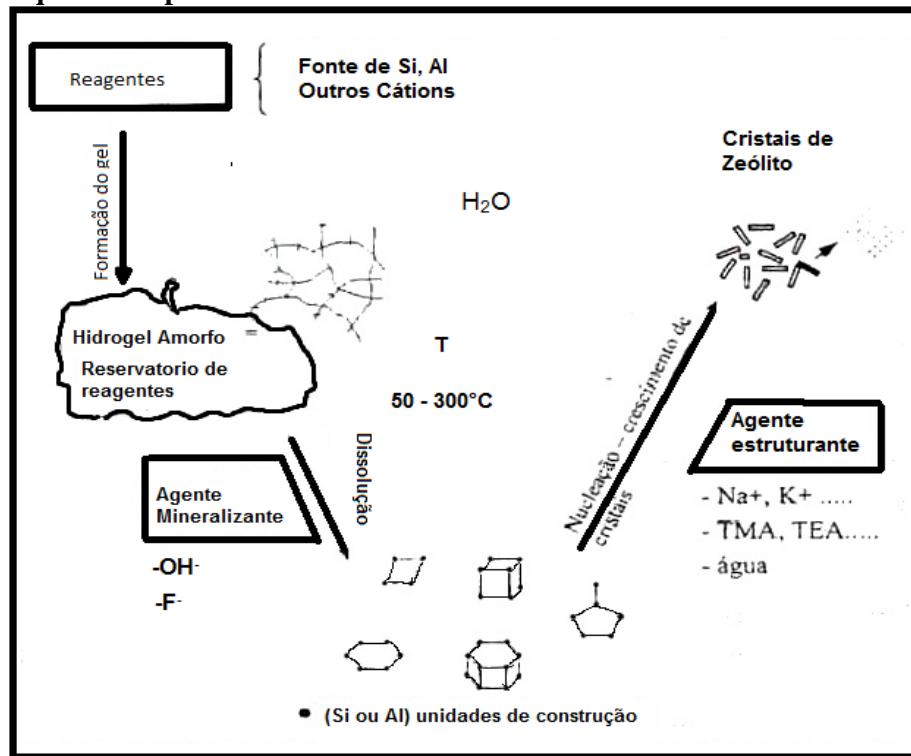
### 2.4.1 Síntese hidrotérmica.

As zeólitas e outros materiais similares são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, que envolve o aquecimento de uma mistura reacional aquosa e sob pressão.

De uma forma genérica, a síntese hidrotérmica das zeólitas (aluminossilicatos), também designada por zeolitização, consiste na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, cátions alcalinos ou moléculas orgânicas e água, num aluminossilicato cristalino microporoso, via uma solução supersaturada.

A figura 5 mostra uma representação esquemática da formação de uma zeólita, partindo dos reagentes até chegar ao produto final cristalino.

Figura 5 – Esquema simplificado da síntese de zeólitas.



Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

1 – Os reagentes, geralmente não cristalino, contendo os elementos estruturais (Si e Al no caso dos zeólitos) são misturados com um reagente fornecedor de cátions, normalmente num meio básico (pH elevado). Esta mistura dá origem à formação de um gel por dissolução dos reagentes de partida em espécies monoméricas e oligoméricas de silicato e aluminato.

2 – A mistura reacional, ou gel é aquecida, geralmente a temperaturas entre 50°C e 300°C, numa autoclave selada. Deste modo a pressão de trabalho é a pressão autogerada.

3 – Os reagentes permanecem “amorfo” durante algum tempo (período de indução), mesmo depois do aumento de temperatura. Neste período são formados os primeiros núcleos cristalinos que devido ao reduzido tamanho não são detectados por difração de raios X. Estes núcleos são formados a partir de espécies oligoméricas aluminossilicato precursoras específicas da estrutura zeolítica a preparar.

4 – Após o período de indução, é possível detectar os primeiros cristais de zeólita.

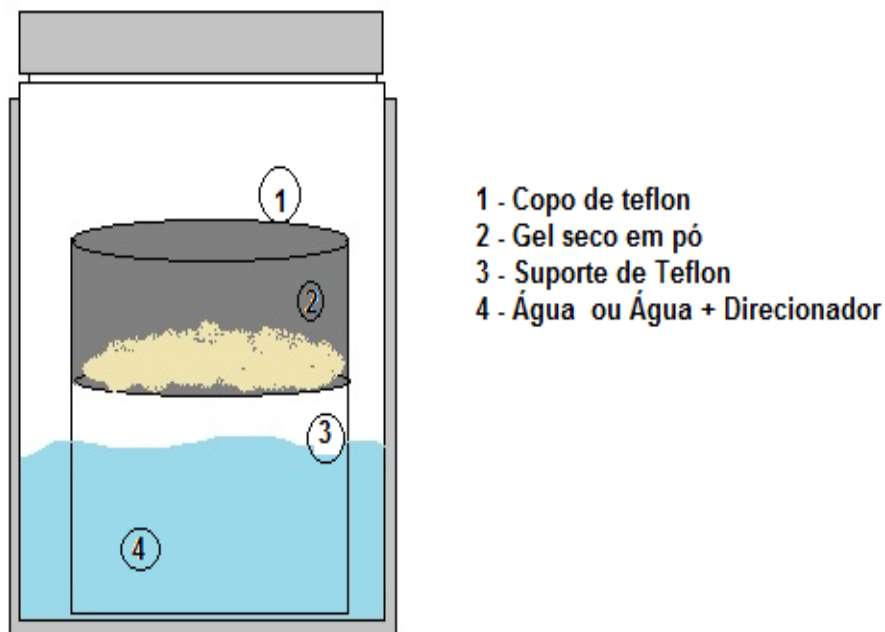
5 – Gradualmente todo o material amorfo dá origem a cristais de zeólita, os quais são posteriormente recuperados por filtração, lavagem e secagem.

### 2.4.2 Síntese em fase vapor

Nos últimos anos pesquisadores vem estudando um novo método de síntese de zeólitas, denominado conversão de gel seco (Dry Gel Conversion, DGC). Esta nova metodologia se divide em duas partes:

- ✓ **Método conversão assistido de vapor (Steam Assisted Conversion, SAC):** 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.
- ✓ **Método transporte em fase vapor (Vapor Phase Transport, VPT):** 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 6) (CHEN e HUANG, 2009).

**Figura 6 – Autoclave utilizada no método conversão de gel seco.**



Fonte: Autor, 2012.

Quando esse processo estiver completamente desenvolvido, terá diversas vantagens em relação ao método convencional tais como (KOEGLER; DAUTZENBERG; PUIL, 2000, MURRELL et al. 1999):

- ✓ Redução do tempo total de síntese por batelada;

- ✓ Eliminação da etapa de filtração.

### 2.4.3 Principais parâmetros que influenciam a síntese das zeólitas

O processo de síntese de zeólita, ou de outro tipo de peneira molecular (em que os átomos de Si ou de Al da rede são substituídos por átomos de outros elementos), é uma tarefa que envolve certo grau de dificuldade e que pode tornar-se extremamente exigente, principalmente quando se requer um material com uma determinada estrutura e composição química, com elevado grau de pureza, i.e. sem fase amorfa ou impurezas cristalinas referentes a outras estruturas.

O processo de síntese de zeólitas depende de numerosos fatores de natureza química e física.

#### 2.4.3.1 Natureza dos reagentes

Para o fornecimento de elementos estruturais (Al, Si), podem ser utilizados diversos tipos de compostos de silício e alumínio. No entanto, as diferenças em termos de propriedades físicas e impurezas químicas podem influenciar fortemente a cinética de cristalização e mesmo as propriedades catalíticas dos materiais preparados. No que se refere à fonte de silício, os compostos de partida mais utilizados são a sílica pirogênica, sílica coloidal, alcóxidos de Si e outros silicatos. Dependendo das condições restantes, um tipo específico de sílica pode favorecer ou não uma determinada estrutura. A velocidade de dissolução de espécies silicatos monoméricas e oligoméricas e, conseqüentemente, a concentração dessas espécies, depende muito do agente mineralizador em solução, mas também do tamanho das partículas iniciais de sílica. Assim a sílica pirogênica, que apresenta um diâmetro de partícula de 12nm será mais rapidamente hidrolisada do que uma sílica do tipo *Optipur* (Aldrich) que apresenta um diâmetro de partícula de 200nm.

As fontes de alumínio mais utilizadas são o aluminato de sódio, a pseudobohemita, o nitrato de alumínio e óxido de alumínio. A facilidade de hidrólise da fonte de alumínio e/ou as impurezas que conte, podem influenciar a cinética da cristalização e as características (FIGUEIREDO, 2007).

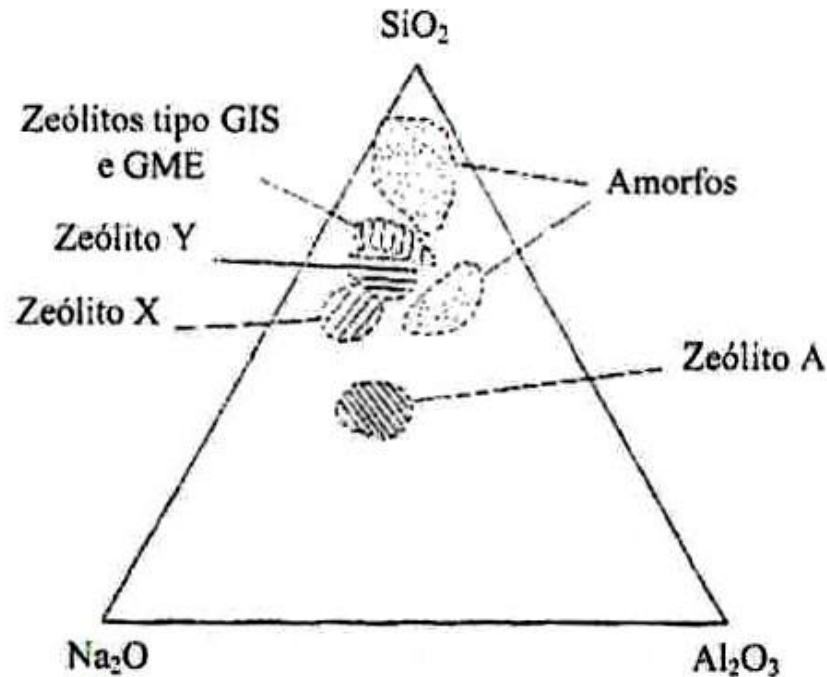
#### 2.4.3.2 Preparação e composição química do gel.

Cada zeólita tem um domínio de composição bem definido, algumas vezes mais vasto, outras vezes mais estreito.



Em geral, o domínio de composição química para a cristalização de um dado material, realizada a uma dada temperatura e com um determinado tempo de aquecimento, pode ser expresso por um diagrama ternário. Como exemplo, apresenta-se na Figura 7 o diagrama que mostra os domínios de cristalização das zeólitas A, X e Y.

**Figura 7 – Diagrama ternário que mostra os domínios de cristalização das zeólitas A, X, Y, GIS e GME sintetizados a 95°C, 24h.**



Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

As condições de preparação da mistura reacional também podem influenciar o resultado final da síntese, na medida em que a velocidade de dissolução das espécies sólidas podem determinar a natureza e a concentração das espécies presentes em solução num dado momento. Esta etapa pode ser influenciada pela natureza e reatividade química dos reagentes usados, a metodologia e a ordem por que são adicionados, a eficiência da homogeneização da mistura, etc. Estes tipos de fatores são de difícil controle e estão normalmente na origem da falta de reprodutibilidade ou dificuldades encontradas quando se pretende fazer sínteses para a produção de maiores quantidades de material (FIGUEIREDO, 2007).

#### 2.4.3.3 Efeito do agente mineralizante

Os agentes mineralizantes são indispensáveis para a nucleação e crescimento dos cristais. O papel de agente mineralizante é atribuído a algumas espécies, na maioria dos casos os íons OH<sup>-</sup>, que permitem a formação de uma fase sólida mais estável a partir de fases

sólidas menos estáveis, via dissolução e cristalização. Mais recentemente há sínteses que utilizam íons  $F^-$  como substitutos dos íons  $OH^-$ . Ambos nos íons são os contra íons dos cátions orgânicos e inorgânicos utilizados na síntese (FIGUEIREDO, 2007).

Na realidade, o pH entre 8 e 12 tem uma enorme importância, pois os íons  $OH^-$  permitem aumentar a solubilidade da sílica por despolimerização das partículas amorfas de sílica, o que facilita a condensação das espécies aluminossilicato. Geralmente, o aumento do pH conduz ao aumento da concentração de precursores em solução, o que encurta o período de nucleação e acelera igualmente o crescimento dos cristais. No entanto deve se levar em conta que a concentração de íons  $OH^-$  em solução podem também influenciar a morfologia dos cristais, o rendimento em cristais e a estrutura final da zeólita, assim como a sua composição (normalmente a razão Si/Al da zeólita diminui quando o pH aumenta) (FIGUEIREDO, 2007).

#### 2.4.3.4 Efeito do agente estruturante (SDA)

Os agentes estruturantes (templates) contribuem, em termos cinéticos e termodinâmicos para orientar a formação da rede cristalina da zeólita pretendida. Estes agentes influenciam a formação do gel e/ou o processo de nucleação na medida em que os tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si, Al..$ ) e oligômeros aluminossilicato se organizam com uma dada geometria em torno das moléculas do agente estruturante, criando espécies precursoras adequadas para posterior nucleação e crescimentos dos cristais (FIGUEIREDO, 2007).

#### 2.4.3.5 Natureza e fonte dos cátions ou moléculas de agente estruturante

Os compostos orgânicos usados para sintetizar zeólitas ricos em Si e os materiais com fósforo (AIPOs e SAPOS) são usualmente íons amônio quaternário [ex.: Tetrametilamônio ( $TMA^+$ ), tetraetilamônio ( $TEA^+$ ), tetrapropilamônio ( $TPA^+$ )], aminas (dialquil ou trialquil aminas) que podem ou não ser protonadas, dependendo das condições de síntese. As primeiras sínteses de zeólita ZSM-5 foram realizadas na presença de  $Na^+$  e moléculas orgânicas, mas os cátions tetrapropilamônio ( $TEA^+$ ) são os que apresentam maior eficiência para direcionar a estrutura MFI (FIGUEIREDO, 2007).

#### 2.4.3.6 Temperatura de cristalização

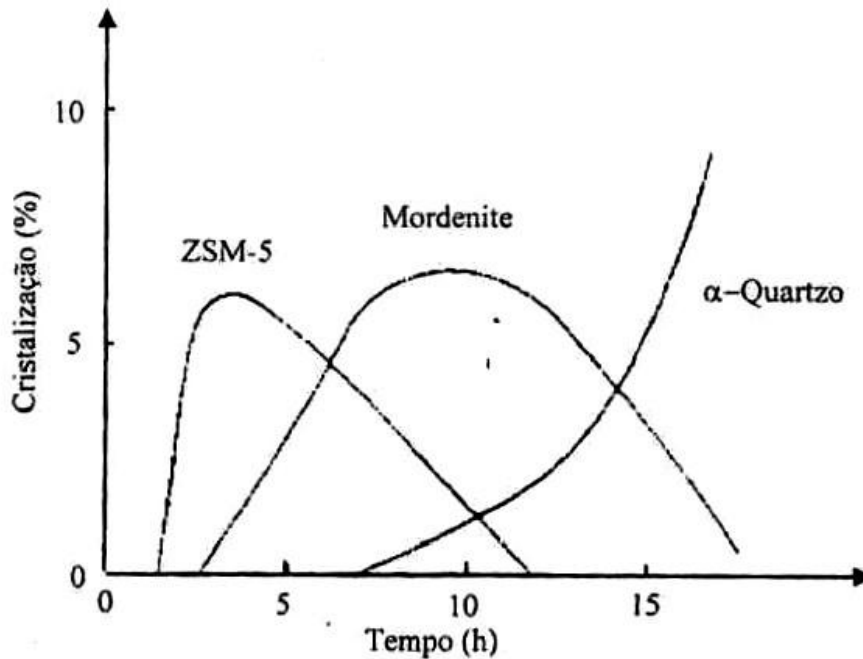
A gama de temperaturas de cristalização usadas para materiais micro e mesoporosos é relativamente larga e pode ir desde a temperatura ambiente até cerca 300°C. Alguns materiais podem cristalizar num intervalo de temperaturas que podem ir até 150°C, mas existem outros materiais que só podem ser sintetizados num intervalo de temperaturas muito estreito, por exemplo, 20°C. Os materiais de maior porosidade são normalmente obtidos a mais baixas temperaturas e as fases mais densas, tais como o quartzo (fase SiO<sub>2</sub>), AlPO<sub>4</sub> ou GaPO<sub>4</sub>, são obtidas preferencialmente a temperaturas mais elevadas. Em geral, tem-se observado que quanto maior é a razão Si/Al da zeólita que se pretende sintetizar, maior é a temperatura de reação. As zeólitas ricas em Al sintetizam-se entre 25°C e 125°C; as zeólitas com razões Si/Al intermediárias, entre 100°C e 150°C e as zeólitas mais ricas em Si, cristalizam entre 125°C e 200°C (FIGUEIREDO, 2007).

#### 2.4.3.7 Tempo de aquecimento

A cristalização pode ocorrer em poucos minutos, ou demorar vários meses, dependendo das condições operatórias escolhidas para a síntese de um determinado material. Quando o tempo de aquecimento é muito prolongado, pode ocorrer a formação de outras fases, as quais de acordo com a regra de Ostwald evoluem no sentido das menos estáveis para as mais estáveis. Como resultado torna-se difícil obter produtos puros, pois os produtos aparecem contaminados com uma segunda ou mesmo uma terceira fase formada antes que se complete a cristalização da primeira fase (FIGUEIREDO, 2007).

A Figura 8 ilustra uma situação relativa à influencia do tempo de aquecimento durante a síntese de ZSM-5 realizada a 190°C na ausência de compostos orgânicos. Com o aumento do tempo de aquecimento, a ZSM-5 transforma-se em mordenita, a qual por sua vez é convertida em quartzo.

**Figura 8 – Influencia do tempo de aquecimento durante a síntese de ZSM-5 realizada a 190°C na ausência de compostos orgânicos.**



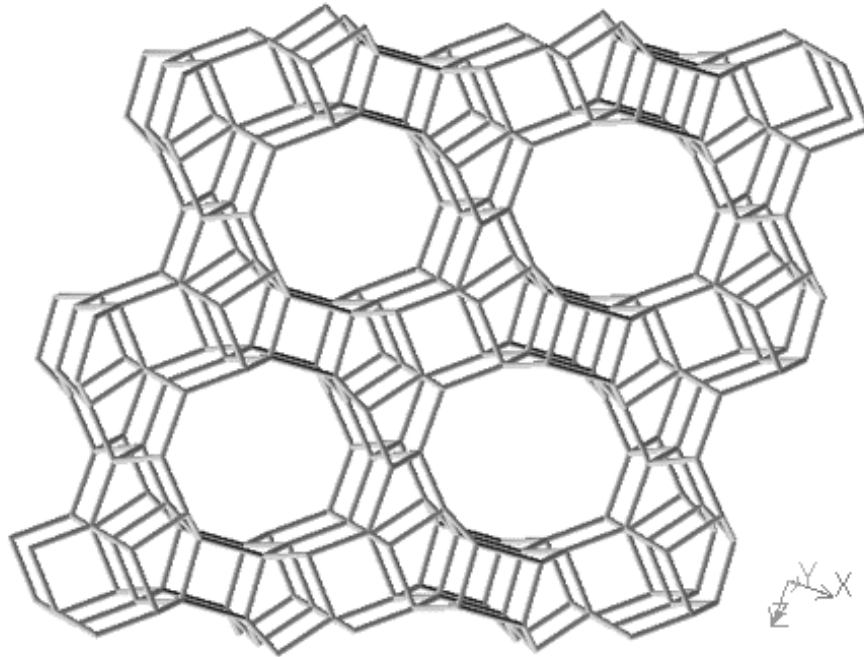
Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

## 2.5 A Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 (identificada pelo código MTW) é um membro da família pentasil, um tipo de zeólita sintética desenvolvida pela Mobil Co, sendo as primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (SZOSTAK, 1989).

Possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica formada por anéis de 12 tetraedros  $TO_4$ , com diâmetro de  $5,7 \times 6,1 \text{ \AA}$  (Figura 7) sendo considerada uma zeólita de poros grandes (MEIER; OLSON; BAERLOCHER, 1996).

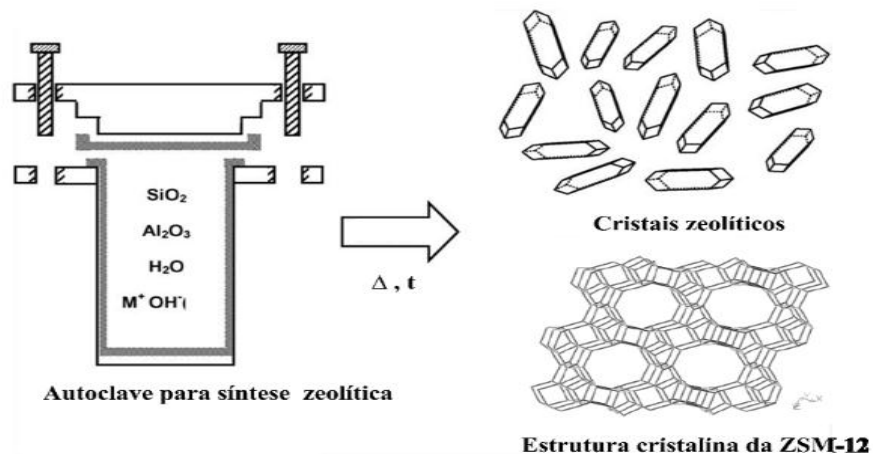
**Figura 9 – Estrutura da Zeólita ZSM-12 vista na direção cristalográfica [010], onde se observa os poros de forma elíptica.**



Fonte: IZA

A síntese hidrotérmica é bastante utilizada na obtenção de materiais cristalinos. Este processo de cristalização ocorre, no caso de zeólitas, a temperaturas na faixa de 100 - 200°C, em meio aquoso e a pressão equivalente a pressão de vapor saturado da água na temperatura da síntese (BRECK, 1974). Sendo que, a maioria das fases cristalinas obtidas nestas condições é metaestável e se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de maior estabilidade relativa. Um esquema da síntese hidrotérmica é observado na figura10.

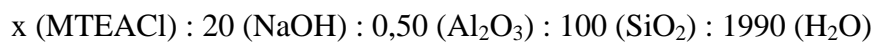
**Figura 10 – Representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas.**



Fonte: Modificado de Cundy e Cox, 2005.

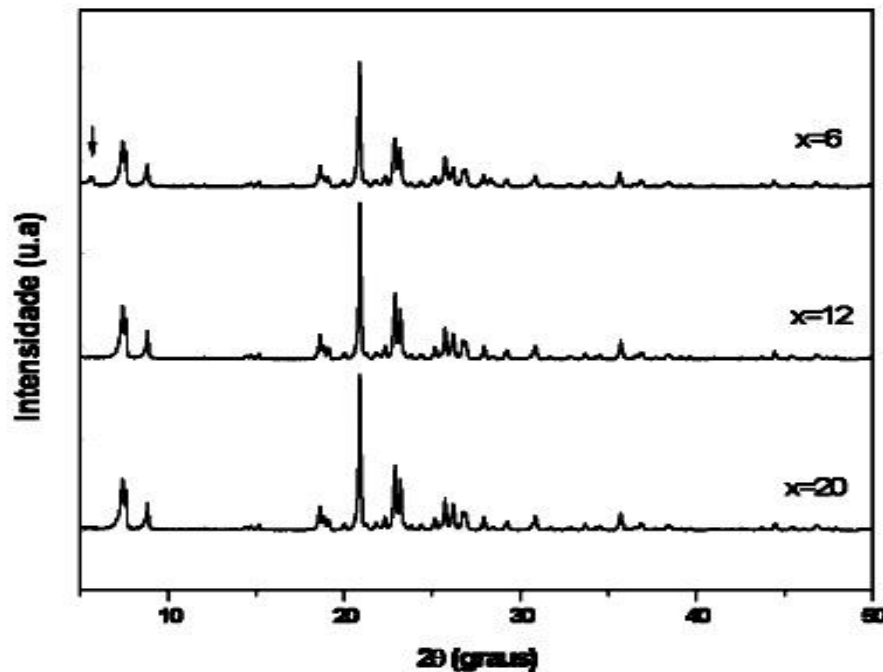
A Zeólita ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotermalmente a partir de um hidrogel contendo sílica e alumina em meio muito básico ( $\text{pH} > 12$ ) e um metal alcalino (geralmente Na) na presença de um direcionador orgânico específico (tetraetilamônio ou metiltriethylamônio) na faixa de temperatura de 130 a 160°C por um período de 120-180 horas (Chu et al., 1985; ERNST, et al., 1987).

Silva (2010) estudou a síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico (convencional) utilizando hidróxido de metiltriethylamonio na forma de cloreto (MTEACl) como direcionador orgânico. O gel utilizado na síntese tinha a seguinte composição:



Onde o material cristalino foi obtido após 144 horas (6 dias) conforme ilustrado na Figura 11.

**Figura 11 - Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas através do método hidrotérmico convencional.**



Fonte: SILVA, 2010.

A Composição do gel de síntese usada foi a seguinte:  $x \text{ (MTEACl)} : 0,5 \text{ (Al}_2\text{O}_3) : 20 \text{ (NaOH)} : 100 \text{ (SiO}_2) : 1990 \text{ (H}_2\text{O)}$ , onde  $x=20, 12$  e  $6$ ; 140°C e 144 h.

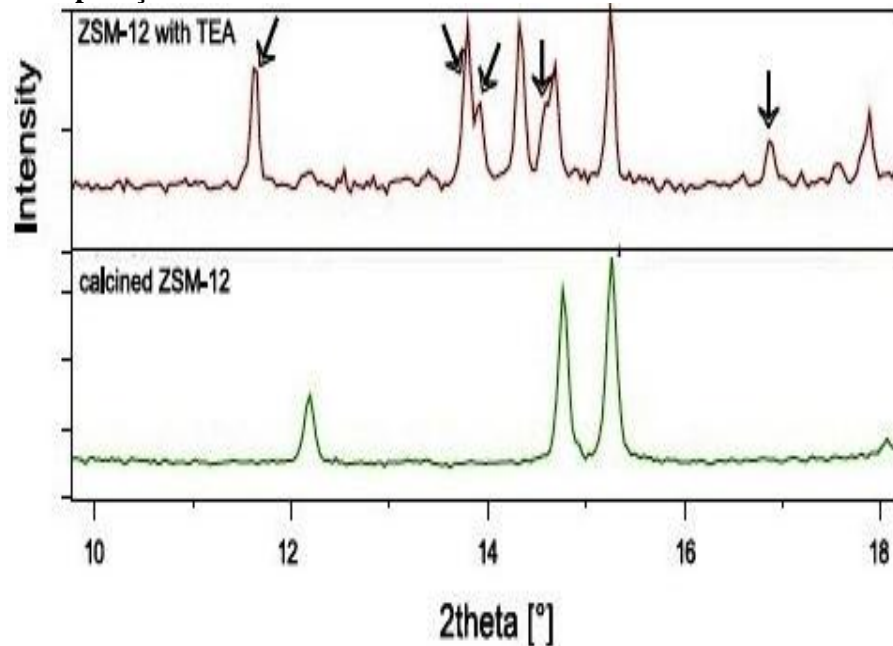
Iyoki et al. (2010) afirmou em seu trabalho que a síntese da ZSM-12 foi alcançada através da adição de sementes e do cátion de lítio. As sementes foram preparadas usando o TEOH como direcionador orgânico.

A síntese de sílica pura MTW é efetuada, principalmente, com grandes moléculas de SDA. O tempo de cristalização relatada para pura sílica MTW varia de alguns dias a várias semanas a temperaturas de cristalização 150-175°C (FYFE et al. 1990; CAMBLOR; VILLAESCUSA; DÍAZ-CABANAS 1999). TSUJI e DAVIS. (1997) conseguiram sintetizar sílica pura MTW dentro de 2,5 dias a 165°C em meio básico numa mistura contendo o cátion 4,4'-trimetileno bis (N-benzil, N-metilpiperidínio) e tetraetilortossilicato (TEOS). Este tempo de cristalização parece ser o menor já registrado para sílica pura MTW.

Cambor e colaboradores sintetizaram sílica pura MTW em meio fluorado usando um grande número de moléculas orgânicas (SDA) e TEOS. Síntese a partir de meios fluorados produz sílica pura MTW altamente hidrofóbica, mas a utilização de fluoreto pode limitar a sua aplicação. Além disso, o uso de moléculas grandes de SDA é uma preocupação porque são, normalmente, caras e requer longos tempos de calcinação (KESSLER, 1994). Síntese de sílica pura MTW foi também alcançada usando pequenas moléculas de SDA tais como cátions tetraetilamonio ( $\text{TEA}^+$ ). Toktarev e Ione (1997) verificaram que a síntese de MTW com TEA como SDA foi sensível à natureza da fonte de sílica e a MTW pura pode ser obtida só com a sílica gel enquanto metassilicato de sódio produz analcima. Outras fontes de sílica, tais como sílica sol, sílica pirogênica e ácido silícico produzem MFI.

Kasunic et al. (2009) sintetizou ZSM-12 sem a presença de alumínio utilizando duas fontes de sílica e TEOH como direcionador orgânico, onde afirmou em seu trabalho que a estrutura porosa da ZSM-12 está diretamente conectada com a conformação dos cátions da  $\text{TEA}^+$ . A Figura 12 mostra essa ligação.

Figura 12 – Comparação entre uma amostra da ZSM-12 calcinada e uma contendo cátions TEA.



Fonte: KASUNIC et al., 2009.

Em 2002 Mitra e colaboradores estudaram a influencia de do uso de duas fontes de silício numa mesma síntese. As fontes de sílica utilizadas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6 – Fontes de sílica utilizadas nas sínteses.

1º FONTE DE SÍLICA	2º FONTE DE SÍLICA
Metassilicato de Sódio	Sílica Gel
Metassilicato de Sódio	Sílica pirogênica
Metassilicato de Sódio	Ácido silícico
Metassilicato de Sódio	Sílica coloidal
Metassilicato de Sódio	TEOS

Fonte: Mitra et al. 2002.

Quando o metassilicato de sódio não foi utilizado, outra fonte de sódio era usada (acetato de sódio, cloreto de sódio e hidróxido de sódio). A tabela 7 mostra as composições dos géis de algumas das sínteses realizadas.

Tabela 7 - Efeito da segunda fonte de sílica na síntese de MTW, a 165 °C (A – Amorfo, C – sem material sólido produzido).

Nº	Composição	Tempo	(Continua)	
			2ª Fonte de sílica	Produto
1	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :12.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O:0NaOH	12-24	Sílica Pirogênic	MTW
2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :12.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O	5-24	Sílica Gel	MTW



**Tabela 7 - Efeito da segunda fonte de sílica na síntese de MTW, a 165 °C (A – Amorfo, C – sem material sólido produzido).**

(Conclusão)

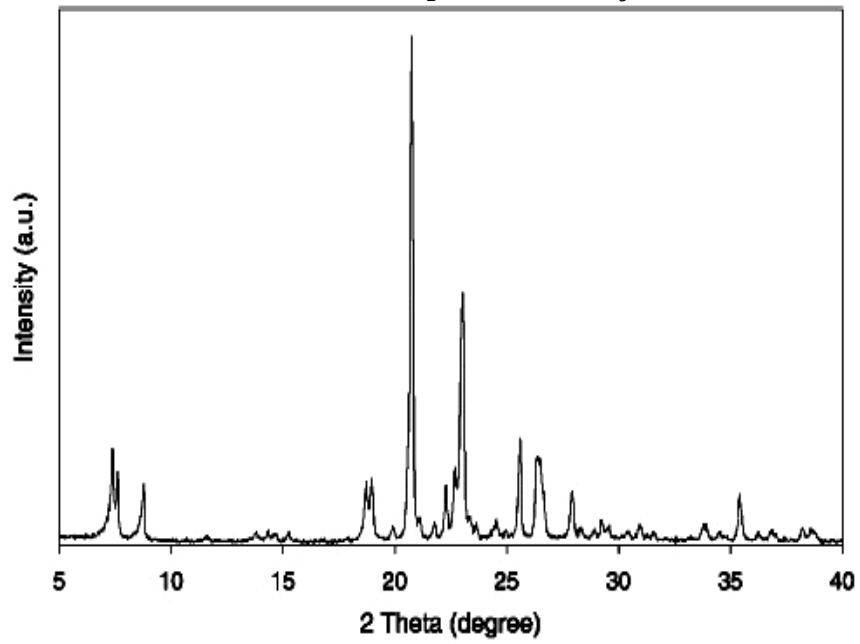
Nº	Composição	Tempo	2ª Fonte de sílica	Produto
3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :12.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O	24, 96	TEOS	C, A
4	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :12.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O	24, 48	Ácido Silícico	A, A+MFI
5	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :12.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O	24	Sílica Coloidal	MTW
6	3.1NaOH:13.47SiO <sub>2</sub> :6.25TEAOH:131.36H <sub>2</sub> O	15-36	Sílica Gel	MTW

Fonte: Adaptada de Mitra et al. 2002.

A combinação de metassilicato de sódio e a sílica pirogênica / sílica gel / sílica coloidal possibilitou a formação de MTW em um curto período de tempo de cristalização. TOKTAREV e IONE (1997) mostraram que a síntese de MTW é extremamente sensível a natureza da fonte de sílica. Utilizando uma única fonte de sílica, a MTW só pode ser produzida em composições contendo sílica gel enquanto que sílica coloidal, pirogênica, coloidal, ácido silícico e TEOS falharam. Esse trabalho mostra que a adição do metassilicato de sódio junto com uma segunda fonte de sílica, foi capaz de ultrapassar essa incapacidade da sílica pirogênica e coloidal de produzir MTW, mas não a do TEOS e o ácido silícico. Esse resultado é observado na tabela 7.

A Figura 13 mostra o DRX da amostra utilizando metassilicato de sódio + sílica gel.

Figura 13 – Difratoograma de raios-X de síntese com a composição  $1\text{Na}_2\text{SiO}_3 : 12.47\text{SiO}_2 : 6.25\text{TEAOH} : 131.36\text{H}_2\text{O}$  e tempo de cristalização 5-24h.

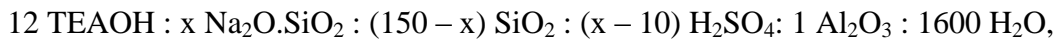


Fonte: Mitra et al. 2002.

### 3 METODOLOGIA

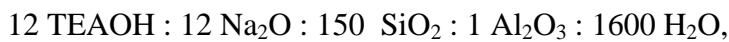
#### 3.1 Síntese das Amostras

De acordo com Mitra et al. (2002) a síntese da fase MTW (ZSM-12) isenta de Al, foi possível em tempos de cristalização bastante reduzidos empregando-se misturas reacionais formadas pela combinação de metassilicato de sódio e sílica gel e. Portanto, nesta parte do trabalho será avaliada o efeito destas duas fontes de sílica sobre a velocidade de cristalização da ZSM-12 com razão Si/Al = 75, partindo-se de um gel com a seguinte composição molar:



Com  $x = 10, 40, 70, 100$  e  $150$ ;

Será feita também uma síntese utilizando somente sílica gel como fonte de sílica para fins de comparação seguindo a composição molar abaixo.



##### 3.1.1 Reagentes

- ✓ **Fonte de silício:** sílica gel (93%  $\text{SiO}_2$  e 7%  $\text{H}_2\text{O}$ , Merck) e metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , 99% Riedel).
- ✓ **Fonte de sódio:** hidróxido de sódio (98%, Merck).
- ✓ **Fonte de alumínio:** pseudobohemita Catapal B (SASOL Chemical, 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 30%  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- ✓ **Direcionador estrutural:** o hidróxido de tetraetilamônio - TEAOH (solução a 30%, Sigma).
- ✓ **Solvente:** água destilada como solvente.
- ✓ **Ácido sulfúrico (98%, Sigma):** será empregado na neutralização do excesso de alcalinidade gerado pela adição de maiores quantidades de metassilicato de sódio.

A Tabela 8 apresenta a composição molar das amostras e parâmetros de síntese avaliados.

Tabela 8 - Composição da mistura reacional e parâmetros avaliados na síntese de ZSM-12.

Amostra	Composição molar da mistura reacional						Valor de X	Tempo (h)
	(TEA) <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
Z12X13	6	1	10	0	140	1606	10	24
Z12X14	6	1	10	0	140	1606	10	48
Z12X15	6	1	10	0	140	1606	10	72
Z12X16	6	1	10	0	140	1606	10	96
Z12X17	6	1	10	0	140	1606	10	120
Z12X18	6	1	10	0	140	1606	10	144
Z12X43	6	1	40	30	110	1636	40	24
Z12X44	6	1	40	30	110	1636	40	48
Z12X45	6	1	40	30	110	1636	40	72
Z12X46	6	1	40	30	110	1636	40	96
Z12X47	6	1	40	30	110	1636	40	120
Z12X48	6	1	40	30	110	1636	40	144
Z12X49	6	1	70	60	80	1666	70	24
Z12X50	6	1	70	60	80	1666	70	48
Z12X51	6	1	70	60	80	1666	70	72
Z12X52	6	1	70	60	80	1666	70	96
Z12X53	6	1	70	60	80	1666	70	120
Z12X54	6	1	70	60	80	1666	70	144
Z12X31	6	1	100	90	50	1696	100	24
Z12X32	6	1	100	90	50	1696	100	48
Z12X33	6	1	100	90	50	1696	100	72
Z12X34	6	1	100	90	50	1696	100	96
Z12X35	6	1	100	90	50	1696	100	120
Z12X36	6	1	100	90	50	1696	100	144
Z12X37	6	1	150	140	0	1746	150	24
Z12X38	6	1	150	140	0	1746	150	48
Z12X39	6	1	150	140	0	1746	150	72
Z12X40	6	1	150	140	0	1746	150	96
Z12X41	6	1	150	140	0	1746	150	120
Z12X42	6	1	150	140	0	1746	150	144
Z12X55	6	1	12	0	150	1600	0	24
Z12X56	6	1	12	0	150	1600	0	48
Z12X57	6	1	12	0	150	1600	0	72
Z12X58	6	1	12	0	150	1600	0	96
Z12X59	6	1	12	0	150	1600	0	120
Z12X60	6	1	12	0	150	1600	0	144

Fonte: Autor, 2012.

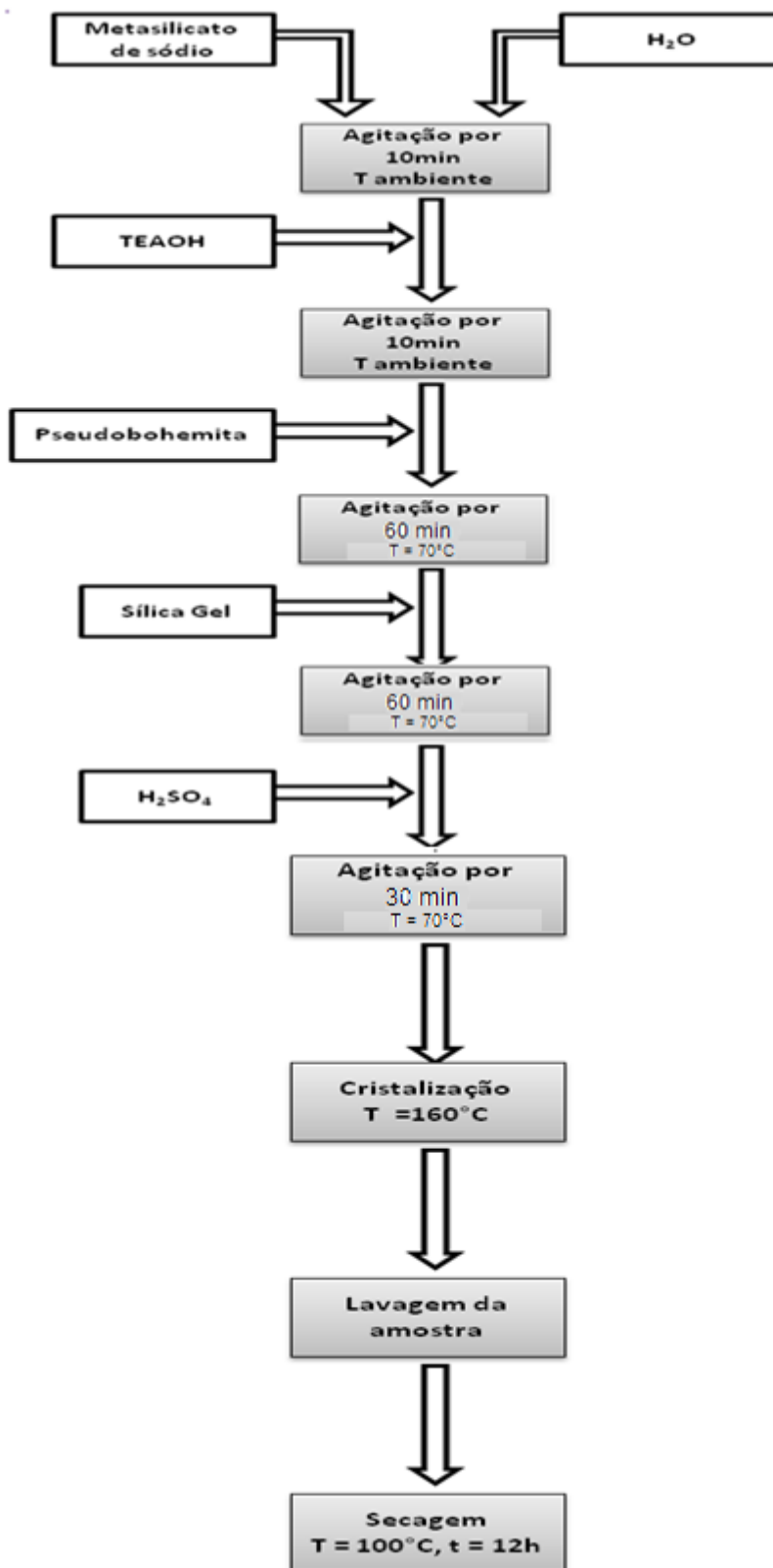
### 3.2 Procedimento de Síntese da Zeólita ZSM-12

O procedimento para a obtenção do gel para a síntese da ZSM-12 consiste das seguintes etapas:

- 1) Dissolução do metassilicato de sódio em toda a água requerida na síntese;
- 2) Adição da solução de TEAOH;
- 3) Adição da pseudoboheimita, seguida de aquecimento a 70°C, sob agitação por 1 hora;
- 4) Adição da sílica gel, quando necessária, seguida de agitação por mais 1 hora;
- 5) Adição do ácido sulfúrico lentamente e agitação mecânica por 30 minutos;

Após o preparo do gel, este foi transferido para vasos de teflon de 70 ml, revestido com autoclaves de aço inoxidável e aquecido a 160°C onde uma amostra era retirada de 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas. Após a cristalização, a autoclave será retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O seu conteúdo será transferido para um Becker contendo 100 mL de água destilada. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização será separado do líquido sobrenadante centrifugação, lavado diversas vezes com água destilada (até o pH do filtrado atingir o valor de 7) e seco em estufa a 100 °C por 12 horas. As etapas de preparação das amostras de ZSM-12 estão resumidas no fluxograma exibido na Figura 14.

Figura 14 - Etapas de preparação das amostras de ZSM-12



Fonte: Autor, 2012.

### 3.3 Caracterização das Amostras

#### 3.3.1 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Quando um feixe de raios X definido difrata em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Para que ocorra a difração de raios X é necessário que o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e que os centros espalhados devem estar distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Com essa análise é possível descobrir se a amostra é cristalina ou amorfa, identificar o material cristalino, verificar a presença de fases contaminantes e relacionar a porcentagem de cristalinidade da amostra em relação à uma amostra padrão.

O equipamento utilizado é 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  $2\theta$  de 3-50 graus com velocidade de goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$  com um passo de 0,02 graus.

#### 3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnicas de caracterização, que permite caracterizar uma ampla faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta análise se baseia, fundamentalmente, em medir absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 100  $\mu\text{m}$  e números de onda variando de 13000 a  $10\text{cm}^{-1}$ . Dentre as principais aplicações para essa técnica pode-se citar: (i) identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos, (ii) determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas, (iii) quanto à natureza de rede cristalina de um sólido: o tipo de estrutura, mudanças estruturais devido a tratamento térmico, acompanhamento e cristalização.

Dentre as técnicas de transmissão, a utilização de pastilha de KBr é a mais recomendada para análise de sólidos, especialmente sob a forma de pó.

### 3.3.3 Análises térmicas.

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subsequentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas as abreviaturas são aceitas pela IUPAC.

Numa termobalança, uma variação na massa da amostra causa uma deflexão do braço, o qual interpõe um obturador de luz entre uma lâmpada e um dos dois fotodiodos. A corrente de desbalanceamento do fotodiodo é amplificada e alimenta uma bobina, que está situada entre os polos de um ímã permanente. O campo magnético gerado pela corrente na bobina restaura o feixe para sua posição original. A corrente amplificada do fotodiodo é monitorada e transformada em informação sobre a massa ou perda de massa pelo sistema de aquisição de dados. Nitrogênio ou argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra. Em algumas análises, é desejável variar os gases de purga à medida que a análise desenvolve. A temperatura registrada em um termograma é idealmente a temperatura real da amostra. Em princípio, essa temperatura pode ser obtida através da imersão de um pequeno termopar diretamente na amostra. Entretanto, tal procedimento raramente é seguido, porque existe a possibilidade de ocorrer decomposição catalítica das amostras, contaminação potencial das amostras e erros na massa resultante nas pontas do termopar. Como consequência desses problemas, as temperaturas registradas geralmente são medidas com um



pequeno termopar localizado tão perto quanto possível do recipiente para a amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

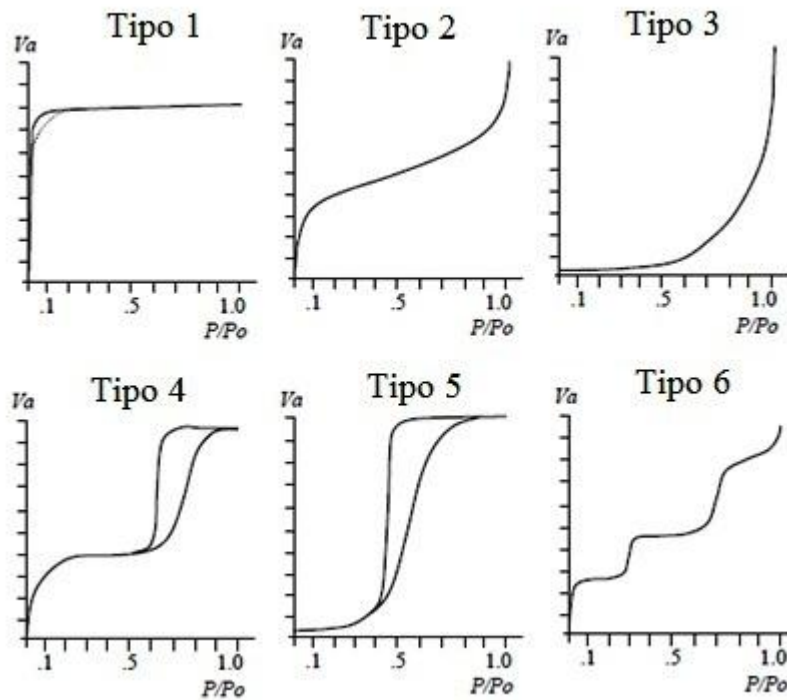
### 3.3.4 Determinação da área superficial pelo método BET

O método de adsorção gasosa é baseado na determinação da quantidade de um gás inerte, requerido para formar uma camada mono molecular sobre a superfície do catalisador a uma temperatura constante.

Vários modelos são propostos na literatura para determinar o volume de gás adsorvido ( $V_m$ ) em função da pressão relativa. O método de BET (Braunauer, Emmet e Teller) determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção. Neste método as medições necessárias são levadas a cabo como o catalisador encerrado numa câmara (enfreada num banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso.

Existem seis tipos de isoterma de adsorção, que são mostradas na figura 10, que foi classificada por Brunauer, Emmet e Teller (BET). O tipo I é característico de materiais microporosos como zeólitas. Tipo I: isotermas típicas sempre mostram alta capacidade de adsorção e reação de saturação muito rápida, seguido por adsorção consistente ao longo de um vasto leque de  $P/P_0$ . Materiais não porosos apresentam a isoterma de adsorção do tipo II e do tipo III são de materiais macroporosos. Isoterma de adsorção para materiais não porosos mostram alta capacidade de adsorção a baixa pressão relativa ( $P/P_0$ ), moderada capacidade de adsorção entre média e alta para  $P/P_0$  próximo a um. A característica mais marcante da isoterma do tipo IV é o laço de histerese e do planalto de elevado  $P/P_0$ . Isotermas deste tipo são típicas de adsorventes mesoporosos como géis de sílica e família M41S. Isoterma do tipo V apresenta uma baixa adsorção de nitrogênio a uma pressão relativamente baixa. Estes explicam que a interação entre adsorvente e materiais é fraca. O raro tipo de isoterma VI é mostrado por nitrogênio adsorvido em carbono especial (BAHRUJI, 2005).

**Figura 15 – Tipo de isotermas de adsorção, adsorção isotérmica e dessorção para materiais micro e mesoporosos.**



Fonte: BAHRUJI, 2005

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma análise muito versátil e usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

Neste tipo de análise, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1 a 30 kV e dirigido na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas. Essas lentes obrigam o feixe de elétrons colimados a atingir a superfície da amostra, tendo a sua extremidade um diâmetro extremamente pequeno, de cerca de 5nm. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra e os sinais emitidos a partir desta atingem um detector. No circuito eletrônico do microscópio, os sinais são amplificados, sendo então utilizados para formar uma ou mais imagens em um tubo de raios catódicos.

O limite de resolução de um MEV é muito menor (ou seja, muito melhor) do que o do microscópio óptico, sendo que a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos

crecentes no MEV, mas é ainda muito maior que no microscópio óptico. Qualquer superfície de boa condução elétrica e estável em vácuo pode ser analisada, com razoável profundidade de foco (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

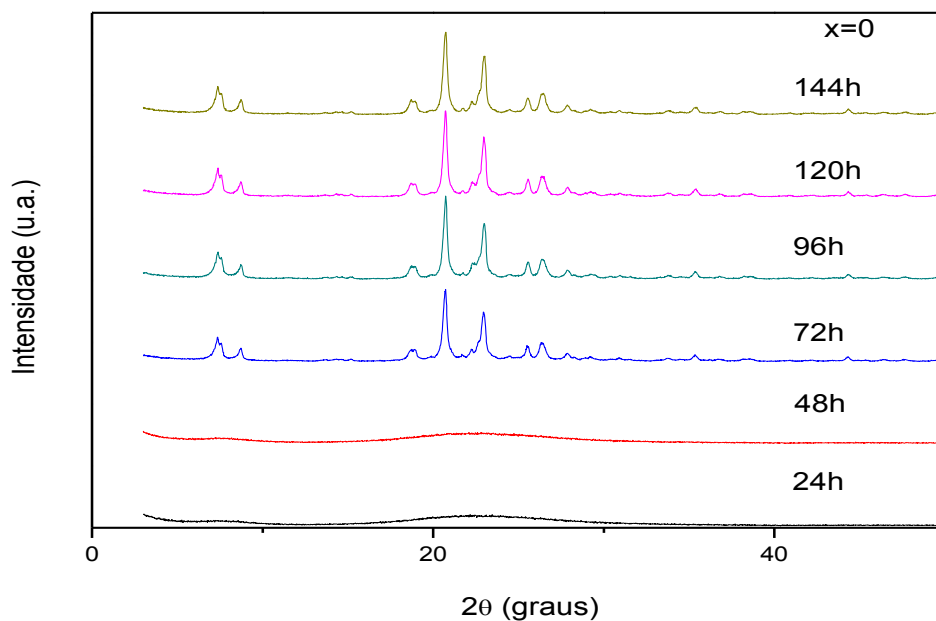
No presente capítulo serão discutidos os resultados de síntese da zeólita ZSM-12, obtidos com o emprego das técnicas de difratometria de raios X, análises térmicas, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, determinação da área superficial pelo método BET e Microscopia Eletrônica de Varredura.

### 4.1 Difratometria de Raios X.

A difratometria de raios X foi a principal técnica utilizada para caracterização das amostras sintetizadas. A partir da análise de DRX, foi possível obter informações sobre a formação ou não de fases cristalinas, o grau de cristalinidade e a presença de contaminantes.

Na figura 16 é possível observar as amostras da síntese realizada sem a presença de metassilicato de sódio. Foi utilizado hidróxido de sódio como fonte de sódio e sílica gel como fonte de sílica. O surgimento dos picos característicos da MTW só ocorreu após 72 horas de cristalização. Tal comportamento foi observado por GOPAL e colaboradores (2001) em seu trabalho utilizando TEAOH como direcionador orgânico.

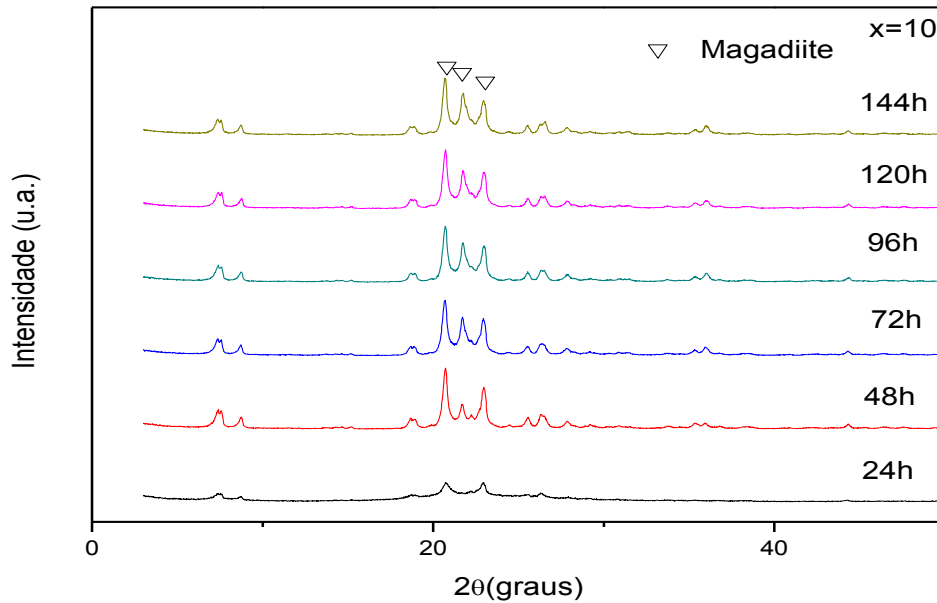
**Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras obtidas sem a utilização do metassilicato sódio**



Fonte: Autor, 2012.

Com base na figura 17 verificou-se que a baixa quantidade de sódio na mistura reacional favoreceu o aparecimento da fase cristalina magadiite, indicada pelas setas na figura. Tal resultado também foi observado por Guillon e colaboradores (2011).

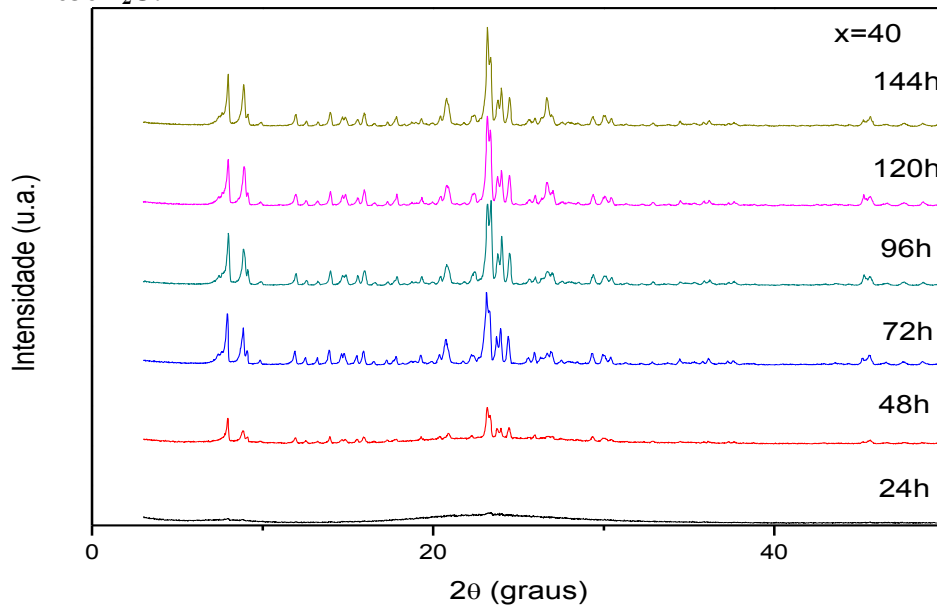
**Figura 17 – Difratogramas de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição  $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 : 0 \text{H}_2\text{SO}_4 : 140 \text{SiO}_2 : 1606\text{H}_2\text{O}$ .**



Fonte: Autor, 2012.

Nas sínteses em que a quantidade utilizada de metassilicato de sódio (X) foi igual a 40 (Figura 18), o surgimento de picos que são característicos da ZSM-12, teve início em cerca de 48h de síntese, concomitantemente houve o aparecimento de picos na faixa de  $10$  a  $24^\circ$  que foram atribuídos a fases concorrentes.

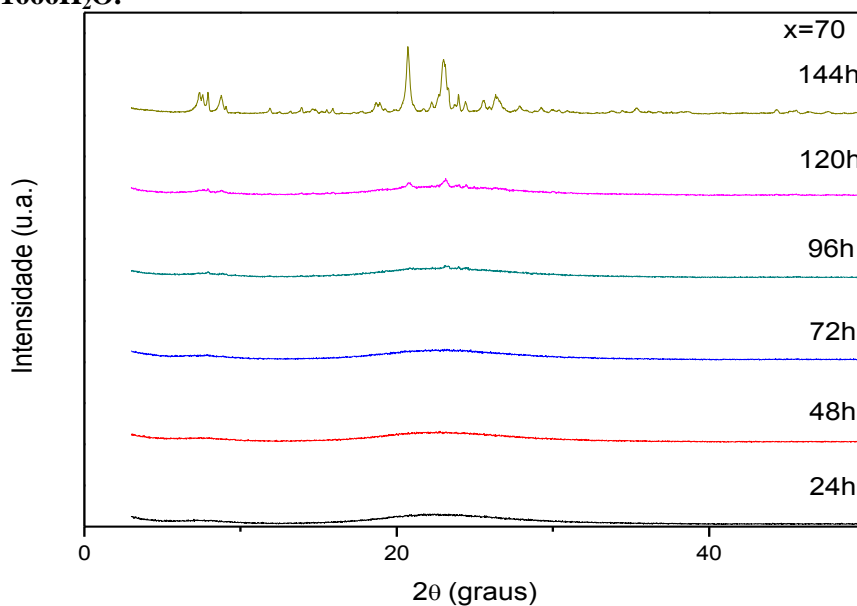
**Figura 18 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição  $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 40\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 : 30\text{H}_2\text{SO}_4 : 110 \text{SiO}_2 : 1636\text{H}_2\text{O}$ .**



Fonte: Autor, 2012.

A figura 19 mostra as amostras feitas com  $x = 70$ . Nela é possível observar que até 120h de cristalização, praticamente não existe fase cristalina formada. Após 144h houve o aparecimento de fases cristalinas semelhantes às encontradas na amostra Z12X33 e Z12X34 com a adição de fases concorrentes na faixa de 10 a 18° e em 24°.

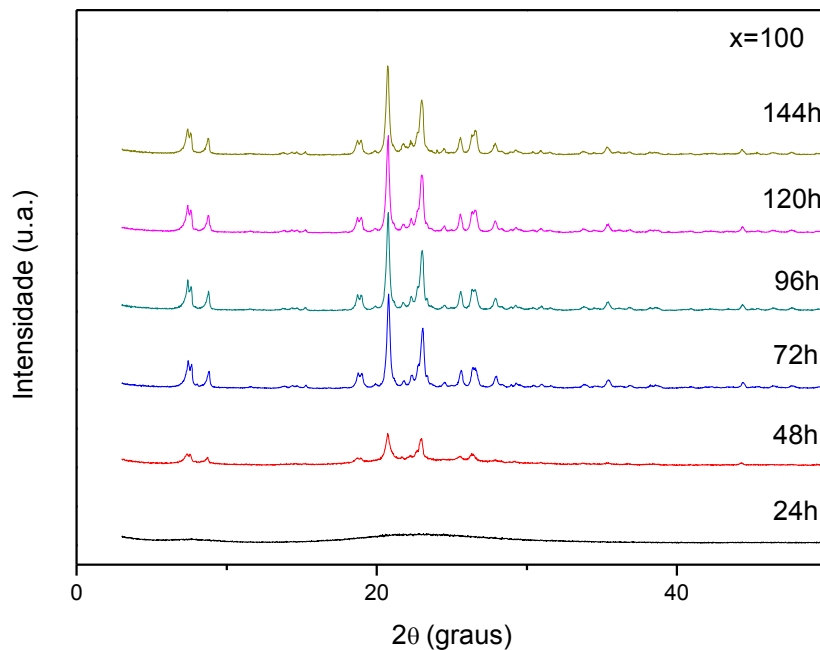
**Figura 19 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição  $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 70\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 : 60\text{H}_2\text{SO}_4 : 80 \text{SiO}_2 : 1666\text{H}_2\text{O}$ .**



Fonte: Autor, 2012.

Com 72 horas já é possível observar os picos típicos da estrutura cristalina da ZSM-12, de modo semelhante aos encontrados por Silva (2004). Entre 72h e 144h não houve uma grande mudança no sistema, por esse motivo não seria interessante realizar a síntese com esta composição molar e com tempos superiores a 72 horas.

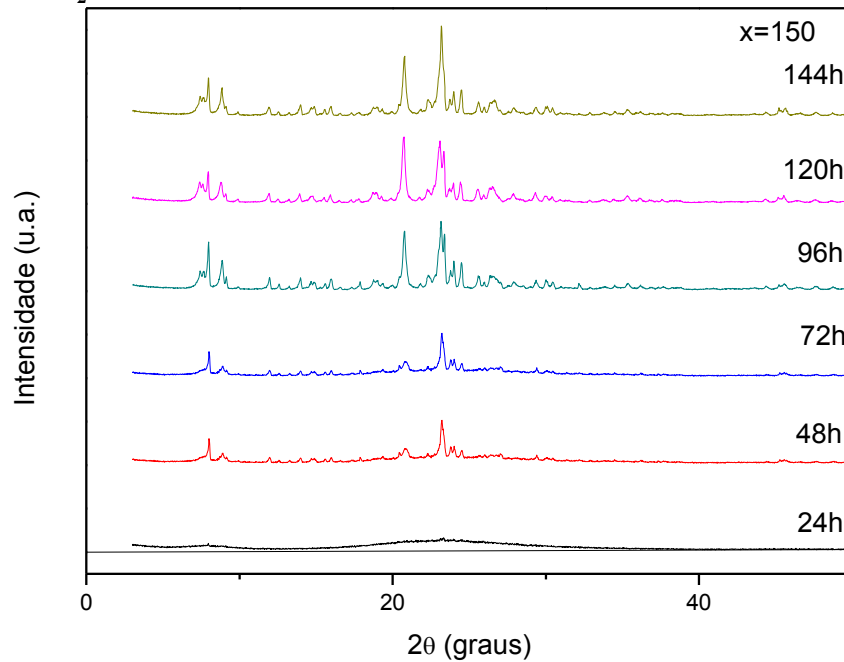
**Figura 20 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição  $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2 : 90\text{H}_2\text{SO}_4 : 50 \text{SiO}_2 : 1696\text{H}_2\text{O}$ .**



Fonte: Autor, 2012.

A figura 21 mostra as amostras feitas com  $x = 150$ . Nela é possível observar que o aparecimento de fases cristalinas características da ZSM-12 e também de fases concorrentes no intervalo 12 a 19° e 24°.

**Figura 21 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas utilizando metassilicato e com a seguinte composição  $6(\text{TEA})_2\text{O} : 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 : 150\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 : 140 \text{H}_2\text{SO}_4 : 0 \text{SiO}_2 : 1746\text{H}_2\text{O}$ .**



Fonte: Autor, 2012.

A Tabela 9 mostra as cristalinidades das amostras sintetizadas onde é possível observar que a amostra Z12X33 obteve a maior cristalinidade.

**Tabela 9 – Cristalinidade das amostras sintetizadas.**

(Continua)

Amostra	Parâmetros Analisados		Cristalinidade (%)
	Valor de X	Tempo (h)	
Z12X55	0	24	0
Z12X56	0	48	0
Z12X57	0	72	86
Z12X58	0	96	73
Z12X59	0	120	88
Z12X60	0	144	90
Z12X13	10	24	0
Z12X14	10	48	61
Z12X15	10	72	50
Z12X16	10	96	47
Z12X17	10	120	52
Z12X18	10	144	54
Z12X43	40	24	0
Z12X44	40	48	0
Z12X45	40	72	0
Z12X46	40	96	13
Z12X47	40	120	18
Z12X48	40	144	21
Z12X49	70	24	0
Z12X50	70	48	0
Z12X51	70	72	0
Z12X52	70	96	0
Z12X53	70	120	0



**Tabela 9 – Cristalinidade das amostras sintetizadas.**

Amostra	Parâmetros Analisados		(Conclusão)
	Valor de X	Tempo (h)	Cristalinidade (%)
Z12X54	70	144	84
Z12X31	100	24	0
Z12X32	100	48	30
Z12X33	100	72	100
Z12X34	100	96	98
Z12X35	100	120	97
Z12X36	100	144	90
Z12X37	150	24	0
Z12X38	150	48	7
Z12X39	150	72	7
Z12X40	150	96	87
Z12X41	150	120	92
Z12X42	150	144	88

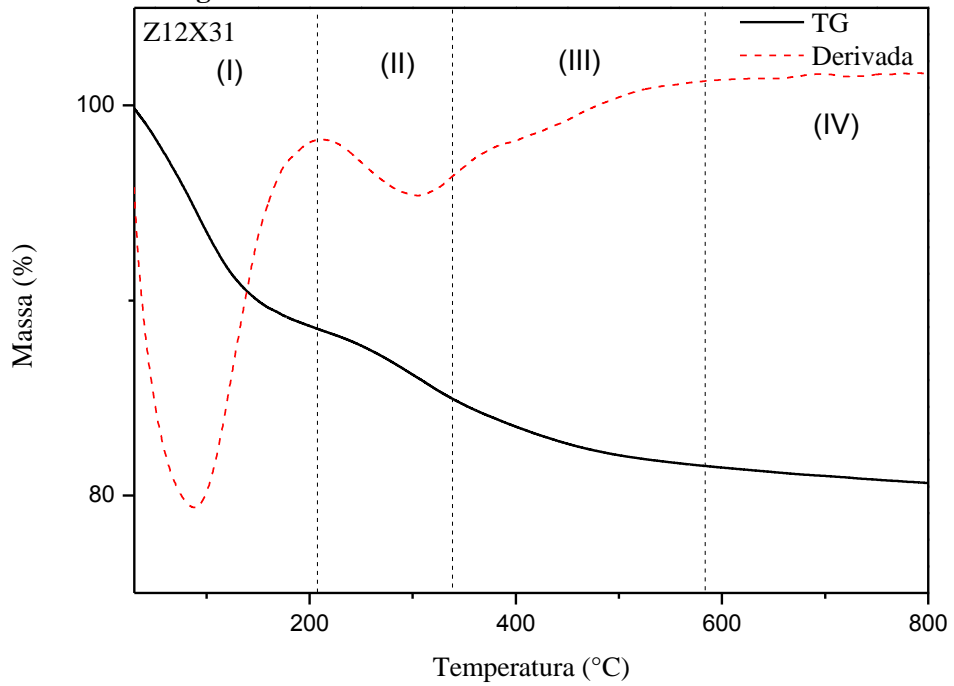
Fonte: Autor, 2012.

## 4.2 Análises Termogravimétricas

As Figuras 22-27 exibem os resultados das análises termogravimétricas da série mais promissora na forma não calcinada obtidas em atmosfera de N<sub>2</sub>. As curvas TG das amostras Z12X33 e 34 apresentam comportamento semelhante ao encontrado por SILVA, 2004.

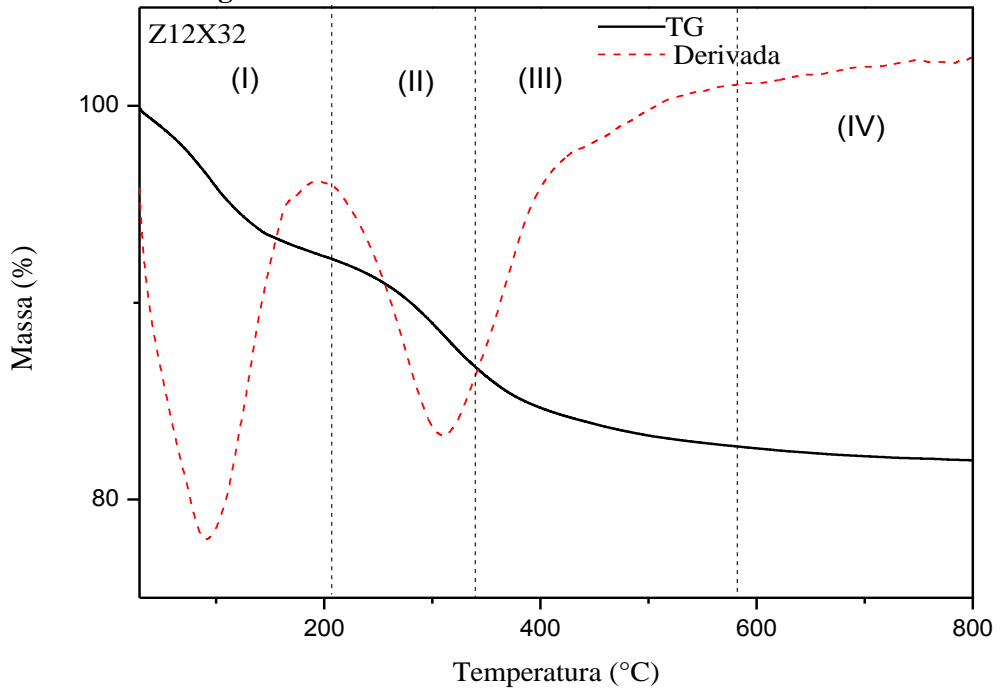
Os eventos contidos no intervalo entre 207 a 620°C também foram observados por PEREZ-PARIENTE; MARTENS; JACOBS, (1987) e VAUDRY et al. (1997) que realizaram uma análise semelhante em amostras de zeólita beta e GOPAL; YOO; SMIRNIOTIS, (2001) em ZSM-12. Baseado em seus trabalhos, o primeiro evento (I) é atribuído a dessorção da água intracristalina, o segundo evento (II) a saída de TEA<sup>+</sup> fracamente ligado à superfície, o terceiro (III) a decomposição de TEA<sup>+</sup> fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura) e o quarto evento (IV) a combustão de resíduos amínicos fortemente adsorvidos sobre os sítios ácidos.

**Figura 22 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X31.**

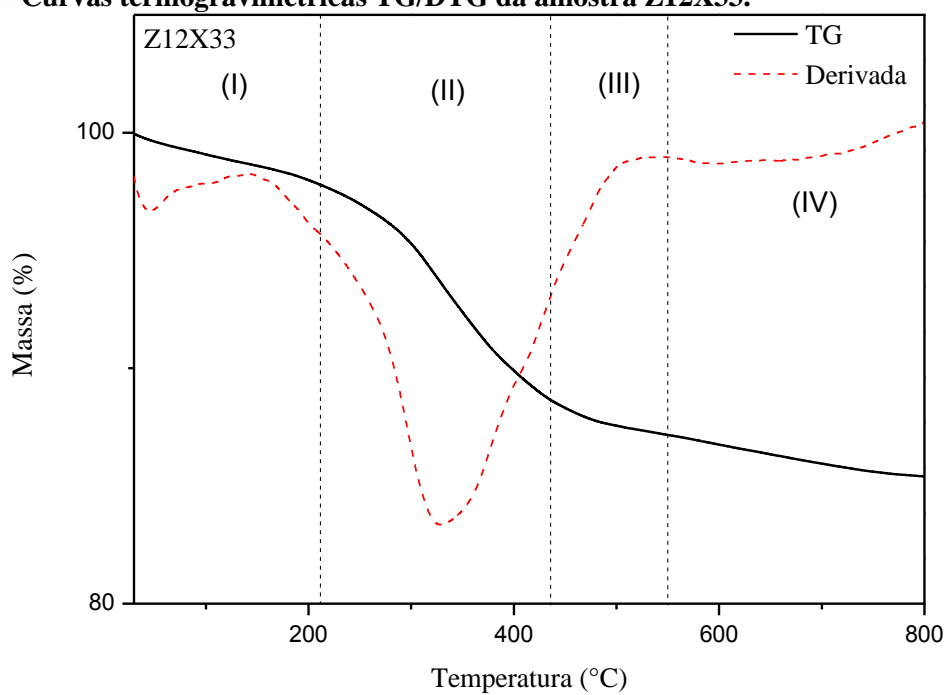


Fonte: Autor, 2012.

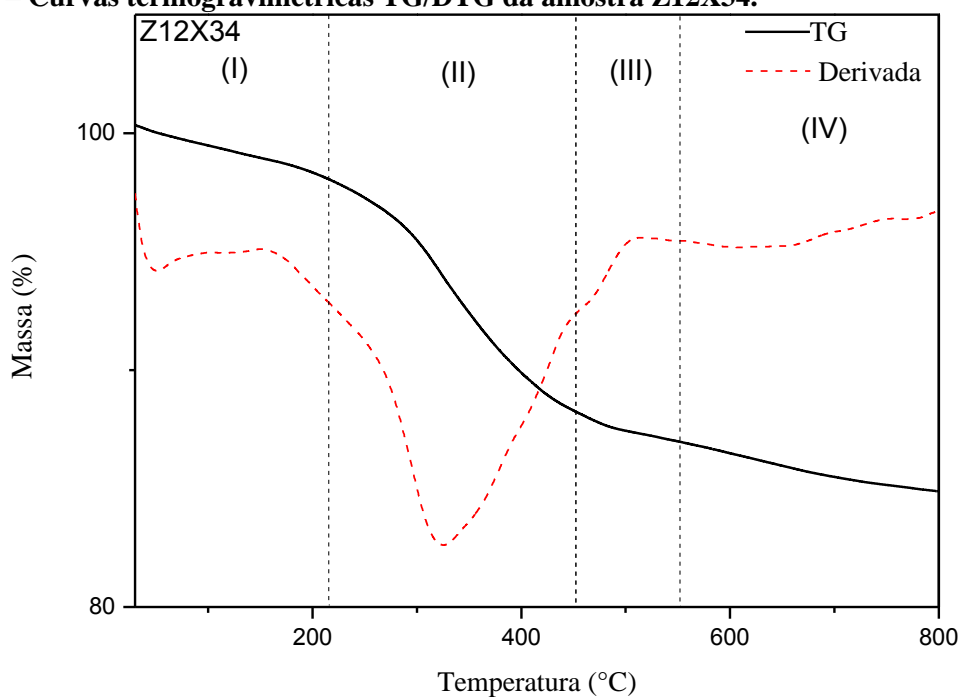
**Figura 23 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X32.**



Fonte: Autor, 2012.

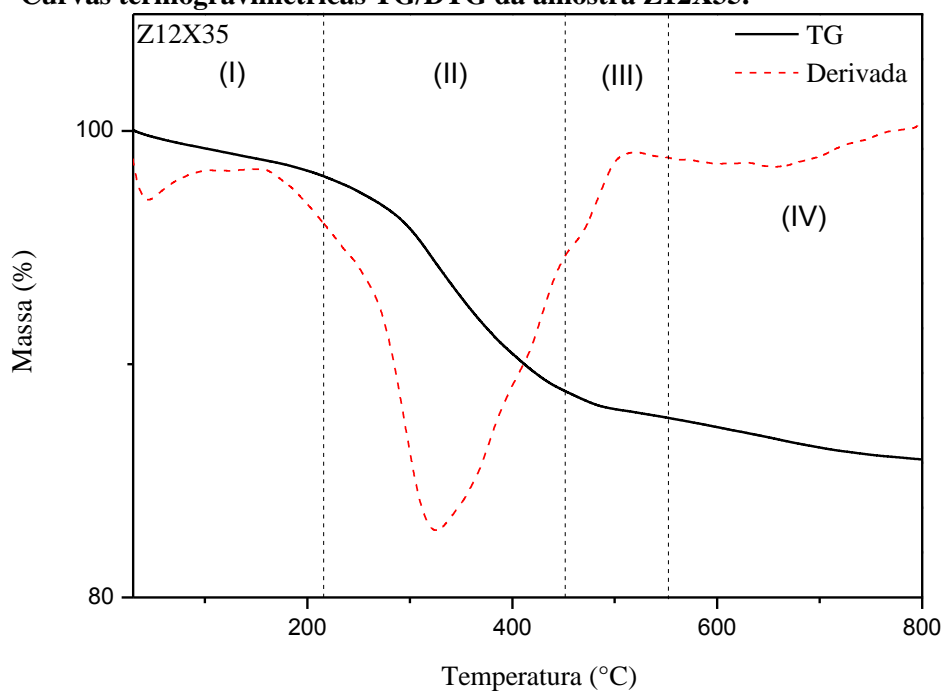
**Figura 24 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X33.**

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 25 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X34.**

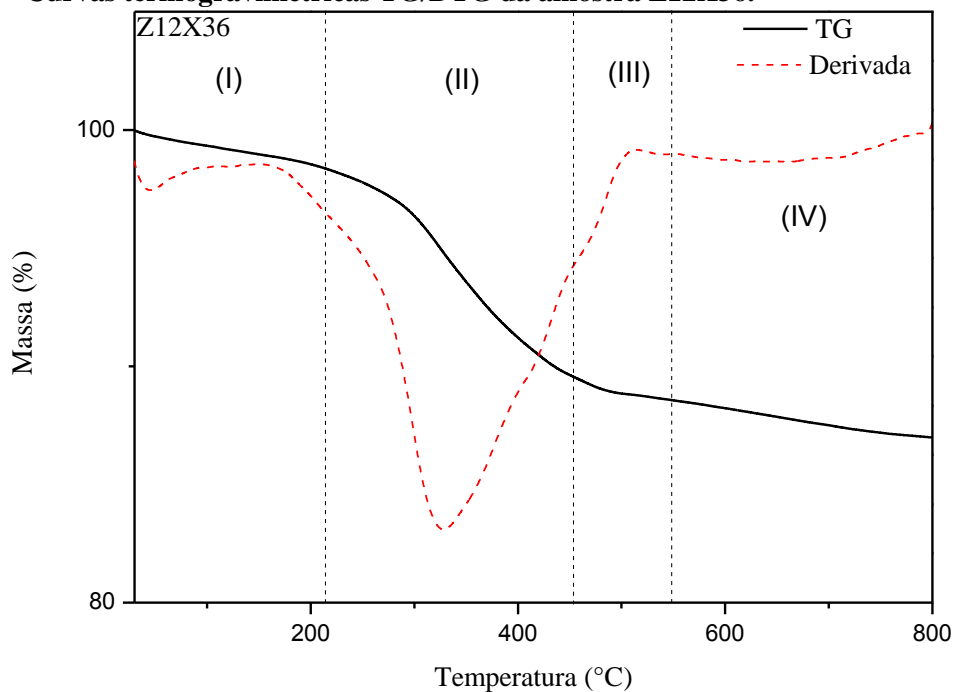
Fonte: Autor, 2012.

**Figura 26 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X35.**



Fonte: Autor, 2012.

**Figura 27 – Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra Z12X36.**



Fonte: Autor, 2012.

As variações de massa e a faixa de temperatura associada aos diversos eventos de decomposição das amostras de ZSM-12 estão indicadas na Tabela 10. A soma das perdas de massa (II) + (III) + (IV) corresponde à quantidade de direcionador orgânico da amostra.

**Tabela 10 – Quantificação das etapas de perda de massa das amostras.**

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)				Perda Total (%)
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(I)	(II)	(III)	(IV)	
Z12X31	28-207	207-320	320-590	590-800	11,44	3,03	4,05	0,84	19,36
Z12X32	28-207	207-320	320-590	590-800	7,7	4,4	5,15	0,66	17,9
Z12X33	28-207	207-431	431-545	545-800	2,09	9,06	1,6	1,79	14,54
Z12X34	28-207	207-445	445-545	545-800	2,08	9,8	1,4	2,15	15,43
Z12X35	28-207	207-450	450-545	545-800	1,84	9,3	1,14	1,8	14,08
Z12X36	28-207	207-450	450-545	545-800	1,5	8,8	1,04	1,6	12,94

Fonte: Autor, 2012.

A partir dos dados de perda de massa da Tabela 9, torna-se evidente que a maior parte do direcionador orgânico é removida em temperaturas inferiores a 550°C em todas as amostras. A pequena perda de massa que ocorre acima desta temperatura, exceto as amostras Z12X31 e 32, indicam que a calcinação para remoção das moléculas de TEAOH não pode ser realizada apenas em atmosfera inerte, pois a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos que deve ser removido em atmosfera oxidante, como ar sintético. É possível também determinar a temperatura ótima para calcinação do material sintetizado. Como a remoção completa da água e do direcionador aconteceu em torno de 550°C, pode-se concluir que a temperatura é ideal para a calcinação das amostras.

#### 4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho de materiais zeolíticos apresentam bandas de absorção bem definidas, relacionadas às vibrações da estrutura cristalina, dos cátions de compensação, de grupos hidroxila superficiais e de espécies adsorvidas sobre o material. As bandas de vibração estrutural são comumente classificadas em duas categorias: (i) vibrações internas dos tetraedros TO<sub>4</sub>, que são insensíveis ao tipo de estrutura, e (ii) vibrações associadas às ligações externas entre os tetraedros, que são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina (SZOSTAK, 1998).

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro VARIAN 660-IR, pelo método de transmissão por reflexão total atenuada. O agente dispersante para a preparação da amostra foi o KBr. As misturas foram preparadas numa proporção de 400 mg de KBr para 4 mg de amostra em seguida as misturas foram homogeneizada em um almofariz e analisadas

no equipamento. Os espectros são resultado da média de 100 varreduras numa resolução de Quantidade Adsorvida ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , no entanto os resultados foram limitados na faixa de 1400 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , região na qual aparecem as bandas de absorção associadas à estrutura dos materiais sintetizados e à presença de moléculas adsorvidas em sua superfície.

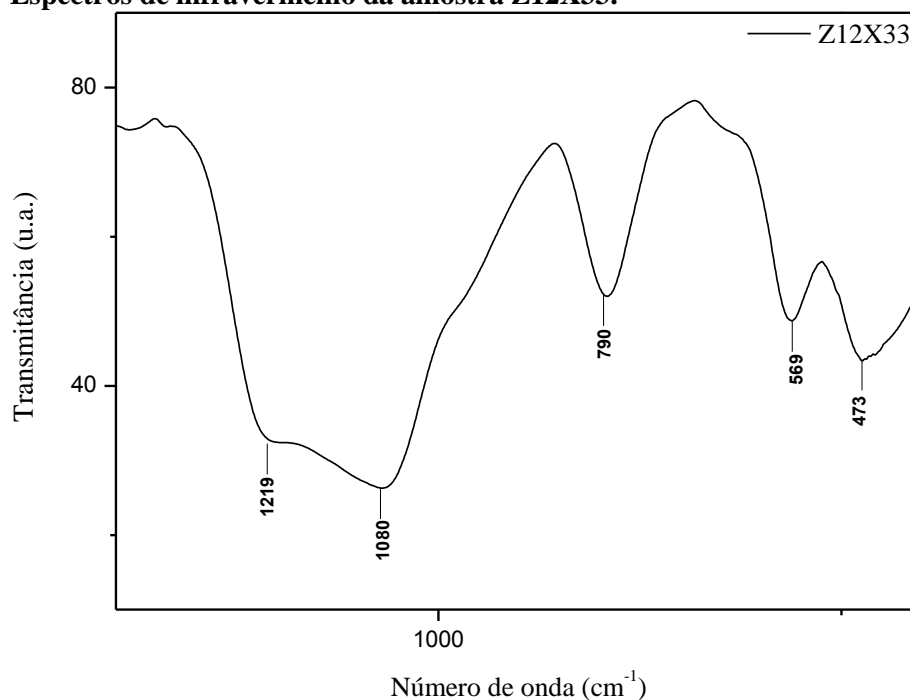
As Figuras 28-29 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 1400 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , das amostras mais cristalinas, onde se observam bandas características das estruturas das zeólitas, conforme indicado na Tabela 11.

**Tabela 11 – Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região de 1400 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .**

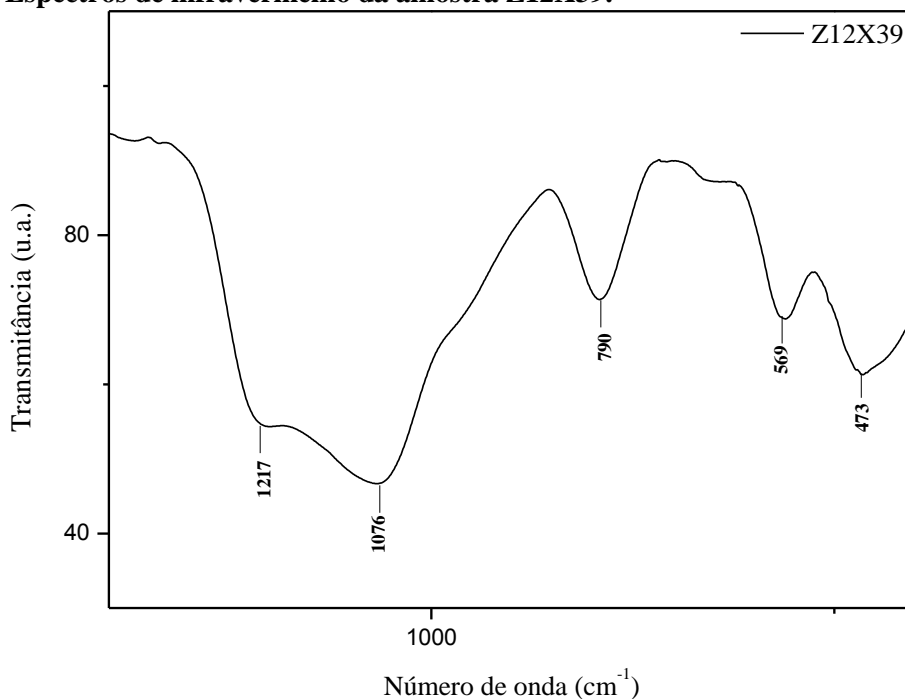
Atribuições para as bandas	Amostras
	Z12X33 e Z12X39
Tipo de Vibração:	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Interna aos Tetraedros</b>	
Estiramento Assimétrico	1080
Estiramento Simétrico	-----
Flexão (T-O)	473
<b>Externas aos Tetraedros</b>	
Estiramento Assimétrico <sup>Sh</sup>	1219
Estiramento Simétrico	790
Anel Duplo	560

<sup>Sh</sup>Ombro

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 28 – Espectros de infravermelho da amostra Z12X33.**

Fonte: Autor, 2012.

**Figura 29 – Espectros de infravermelho da amostra Z12X39.**

Fonte: Autor, 2012.

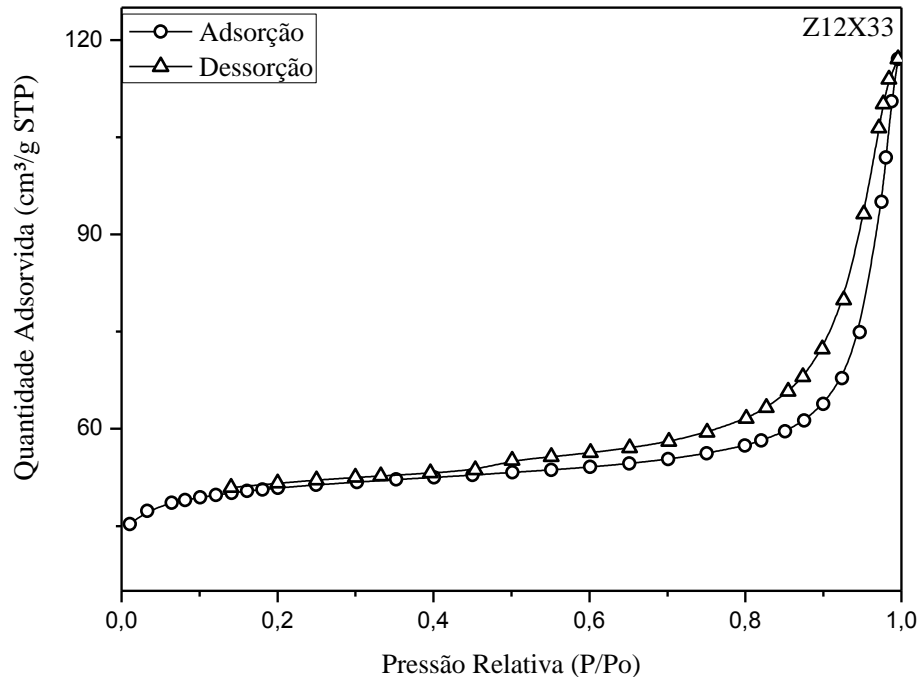
#### 4.4 Determinação da Área Superficial pelo Método BET.

A área superficial das amostras foi determinada através da adsorção de N<sub>2</sub> usando o método de BET em um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020. Antes de cada análise a amostra foi aquecida com uma taxa de 5°C por minuto até 550°C com fluxo

constante 60 ml de N<sub>2</sub> por minuto. Após atingir 550°C o gás foi alterado para ar sintético onde permaneceu por 6 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido e o agente estruturante. As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras foram obtidas na faixa de P/Po variando de 0,06 a 0,2, permitindo se obter diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, área externa, volume microporoso, etc.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras Z12X33 e 34 são mostradas nas Figuras 30 e 31. Com base nessas análises foi possível obter a área superficial o método de BET na faixa de P/Po de 0,01 a 0,20, conforme indicado na Tabela 12. O valor da área superficial encontrada no presente trabalho está um pouco abaixo da encontrada por mitra et al. (2002) que utilizou uma composição molar semelhante

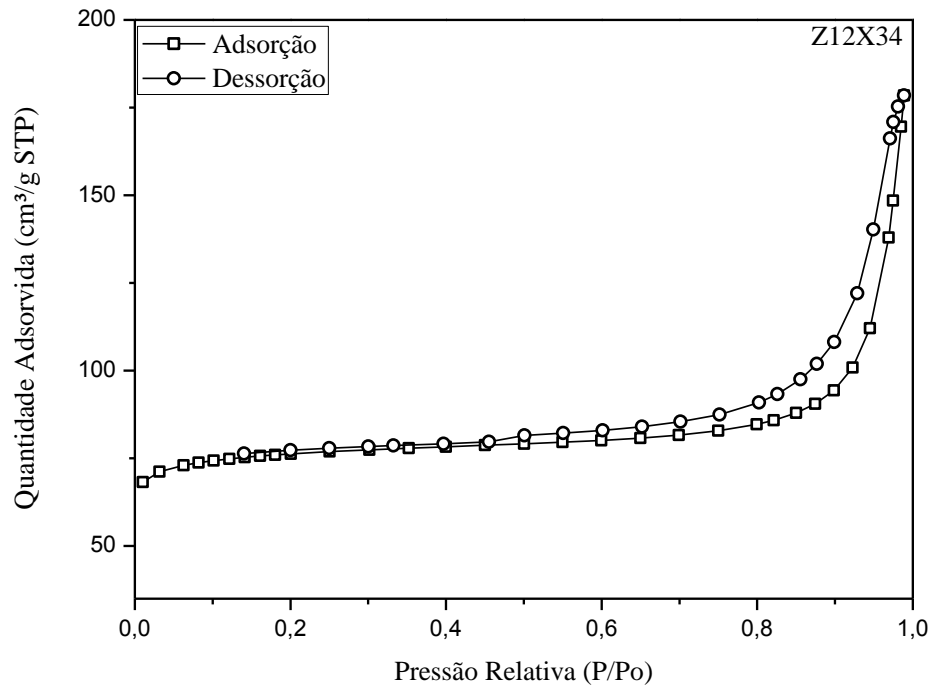
**Figura 30 – Análise de BET da amostra Z12X33.**



Fonte: Autor, 2012.



**Figura 31 – Análise de BET da amostra Z12X34.**



Fonte: Autor, 2012.

**Tabela 12 – Principais dados obtidos das análises de adsorção de N<sub>2</sub>.**

Amostra	Área Superficial Total (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Volume dos Microporos (mL g <sup>-1</sup> )
		Externa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Interna (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
		<b>Z12X33</b>	171.0860	
<b>Z12X34</b>	256.5747	214.5117	42.0630	0.21

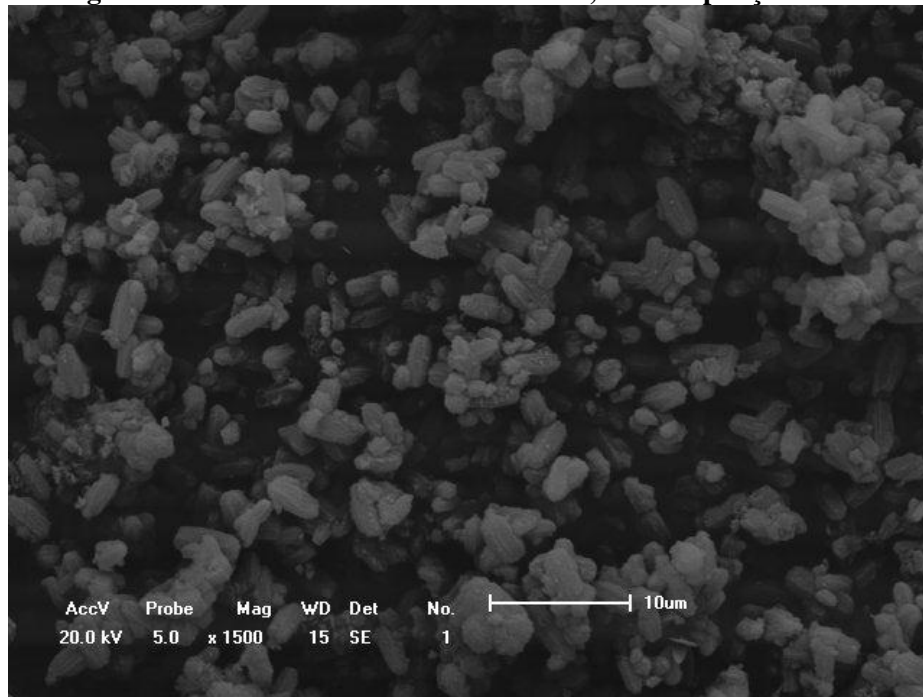
Fonte: Autor, 2012.

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias realizadas foram obtidas da amostra Z12X34 por apresentar boa formação do material de estudo e apresentar baixo teor de fases concorrentes em seu difratograma.

É possível observar na figura 32 que a utilização de metassilicato de sódio junto com a sílica gel proporcionou a aceleração do processo de nucleação, uma vez que a combinação desses reagentes gera um ambiente adequado para a nucleação da MTW em comparação a sistemas utilizando hidróxido de sódio e sílica gel ou metassilicato e sílica fumed como afirmou Mitra et al. (2002) em seus trabalhos.

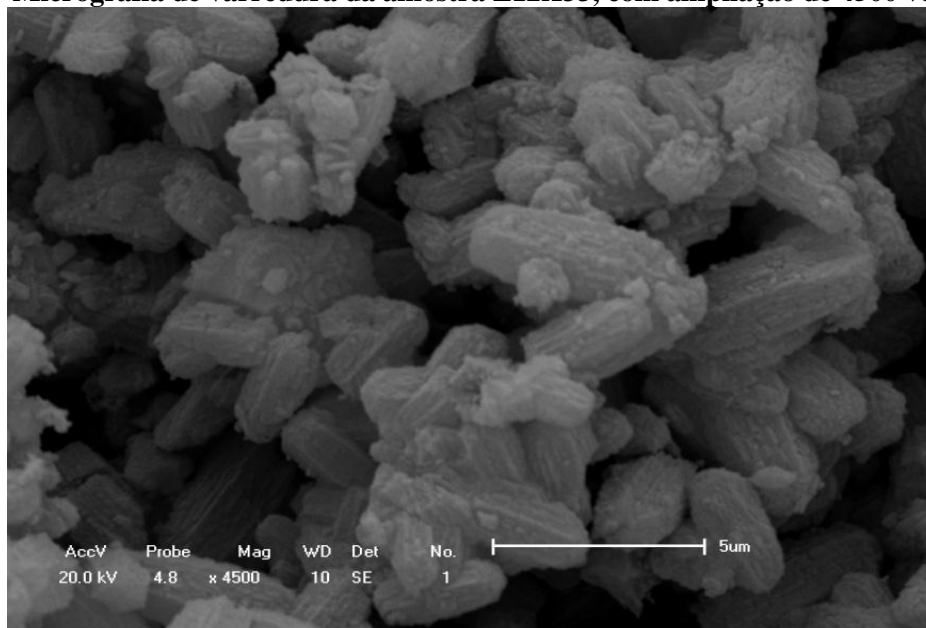
**Figura 32 - Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 1500 vezes.**



Fonte: Autor, 2012.

A figura 33 mostra, de maneira geral, que a ZSM-12 é formada por aglomerados de cristais com formatos de bastonetes. Resultado semelhante foi apresentado SILVA (2004) que estudou a síntese de ZSM-12.

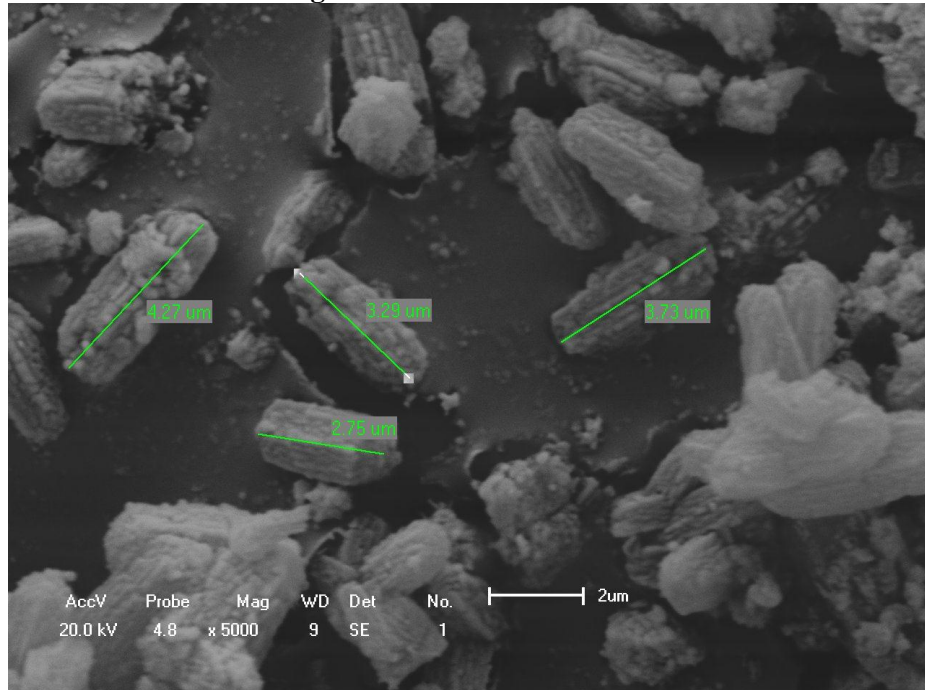
**Figura 33 - Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 4500 vezes.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Já na figura 34 foi feita a medida do comprimento de alguns cristais tendo o tamanho médio de 3,51 $\mu\text{m}$ .

**Figura34** - Micrografia de varredura da amostra Z12X33, com ampliação de 5000 vezes, que mostra o tamanho de alguns cristais.



Fonte: Autor, 2012.

## 5 CONCLUSÕES

A síntese da zeólita ZSM-12 a partir de um sistema reacional a 160 °C com utilização de direcionadores orgânicos e duas fontes de sílica foi realizada com sucesso no presente trabalho comparada a alguns estudos disponíveis na literatura.

Com base nos resultados obtidos na caracterização pode-se concluir que:

A utilização de metassilicato de sódio e sílica gel resultou na aceleração do processo de cristalização da zeólita ZSM-12

A amostra Z12X33, foi considerada a melhor amostra do estudo devido às intensidades dos picos do padrão de difração. Esta foi obtida com uma composição molar onde 80% da fonte de sílica era metassilicato de sódio mostrando que proporções maiores ou inferiores a ela não são eficientes.

O tempo de síntese da melhor amostra obtida nesse trabalho (72h) é superior ao do artigo usado como referência (8h), tal diferença pode ser devido à utilização a introdução de Al na da alumina nesse trabalho. Nesse sistema reacional, a alumina pode ser retardado a cristalização da ZSM-12 o que resultou nesse tempo mais longo de síntese.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho realizada nas amostras selecionadas exibiram as bandas de vibração típicas da estrutura zeolítica na região de 1400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises térmicas das amostras mais cristalinas (Z12X33 e 34) mostraram uma perda de massa contínua ocorrida até a temperatura de 450 °C, que está relacionada principalmente com a perda de direcionador orgânico e água. A perda de massa que ocorre a temperaturas superiores a isso é devido a combustão de resíduos amínicos fortemente adsorvidos sobre os sítios ácidos.

As análises de determinação de área superficial mostraram que a área encontrada na amostra Z12X34 (96h) foi um pouco menor que a relatada na literatura enquanto que a da Z12X33 (72h) diferiu muito. Tal comportamento pode ter acontecido devido a erro operacional na utilização do equipamento ou devido a presença de sódio na amostra.

A microscopia eletrônica de varredura revelou que a ZSM-12 obtida produziu materiais com morfologia bem definida, em comparação aos encontrados na literatura, com forma de bastonetes.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes estudos são importantes para completar este trabalho:

- ✓ Síntese de ZSM-12 utilizando o silicato de sódio em solução (*water glass*) como parte da fonte de sílica;
- ✓ Realizar a síntese da ZSM-12 com duas fontes de sílica empregando-se diferentes direcionadores orgânicos, como MTEACl, piperidina, piridina;
- ✓ Estudar a síntese de ZSM-12 com duas fontes de sílica empregando-se cristais sementes para acelerar o processo de cristalização;
- ✓ Avaliar o uso da adição de íons oxigenados, tais como: sulfatos, fosfatos, percloratos na síntese de ZSM-12 com duas fontes de sílica como método para diminuir o tempo de cristalização;
- ✓ Estudar a síntese de ZSM-12 com duas fontes de sílica através dos métodos de gel seco e/ou de transporte em fase vapor;
- ✓ Avaliar o papel da agitação e da temperatura na síntese de ZSM-12 com duas fontes de sílica, no caso o metassilicato de sódio e a sílica gel;
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas adicionais como: ressonância magnética de Si e Al, microscopia de transmissão, medidas de adsorção e termodessorção de bases para determinação da acidez superficial, composição química, entre outras;
- ✓ Estudar as propriedades catalíticas dos materiais obtidos através de reações modelos de craqueamento ou hidrocraqueamento de hidrocarbonetos, tais como: n-hexano, n-heptano ou isopropildenzeno;

## REFERÊNCIAS

- BAHRUJI, H. **Synthesis of Zeolite Ferrierite from Rice Husk ash, Characterization and Activity Towards Friedel-Crafts Acylation for the Formation of p-methoxypropiofenone**. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculty of Science: Universiti Teknologi Malaysia. 2005.
- BARRER, R. M.; DENNY, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 971-982. 1961.
- BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J.C. Introduction to Zeólita Science and Practice. **Studies In Surface Science and Catalysis**. ISBN 0-444-88969-8, v.58, p.754, 1991.
- BIGOT, B.; PEUCH, V.H. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8696–8703, 1998.
- BRECK, D.W., **Zeolite Molecular Sieves**, Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, 1974.
- CAMBLOR, M. A.; VILLAESCUSA, L. A.; DÍAZ-CABANAS, M. J. **Topic. Catal.**v. 9, p. 59, 1999.
- ČEJKA, J.; BEKKUM, H.V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). Introduction to Zeolite Science and Practice. Rev. Amsterdam: **Elsevier**, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 3. ed, v. 168. p. 1-12, 2007.
- 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. **Microporous Materials**. v. 123, p. 71-77, 2009.
- CHU, C. T-W.; KUEHL, G. H.; LAGO, R. M.; CHANG, C. D. **Journal of Catalysis**. v. 93, p. 451, 1985.
- CLARKE, C. Zeolites: Take off For The Tuff Guys; **Industrial Minerals**, v.3, p. 21-32. Feb. 1980.
- CRÖNSTEDT, A. F., Akad. Handl. Stockholm, v. 120, p.18, 1756.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. **Microporous Materials**, v. 82, p.1-78, 2005.
- ERNST, S.; JACOBS P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J., Synthesis of zeólita ZSM-12 in the system (MTEA)<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, **Zeolites**, v. 7, p. 458-462, 1987.
- FIGUEIREDO, F. R. R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. [s.l]: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: a Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, (Introduction to Zeolite Science and Practice, 2<sup>nd</sup> ed.) v. 137, p. 13-34, 2001.

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. **Journal of Physical Chemistry**. v. 94, p.3718-3721, 1990.

GHOBARAKAR H.; SCHÄF O.; GUTH U. “Zeolites From Kitchen to Space”. **Prog. Solid State Chemistry**. v. 27, p. 29-73, 1999.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas – Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**, Caracas, v.170 1989.

GOPAL, S.; YOO, K; SMIRNIOTIS, P. G., Synthesis of Al-rich ZSM-12 Using TEAOH as Template. **Microporous and Mesoporous Materials**., v. 49, p. 149-156, 2001.

GUILLON, E.; Bats, N.; Fecant, A. **Process for the preparation of magdiite or kenyaite structuring agent comprising two terminal alcohol functions; AC01B3332FI; FR; 20110268640; 2001-11-03**. Disponível em: <<http://www.faqs.org/patents/app/20110268640>>. Acesso em: 4 abr. 2012.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. **Zeólitos: Um Nanomundo a Serviço da Catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HECK, R.M.; FARRAUTO, R.J. Automobile Exhaust Catalysts. **Application. Catalisys**. A-gen. v.221, p. 443-457, 2001.

ISHII, R.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Re-crystallization of Silicate crystals from a Crystalline Layered Silicate Using Nanosized Seeds. **Materials Letters**, v. 62, p. 3465-3467, 2008.

IYOKI, K.; KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; SHIMOJIMA, A.; OKUBO T. **Synthesis of MTW-type Zeolites in the Absence of Organic Structure-directing Agent**. Department of Chemical System Engineering. The University of Tokyo. Bunkyo-ku. Tokyo, 2010.

KASUNIC, M.; LEGIŠA, J.; MEDEN, A.; LOGAR, N. Z.; BEALE, A. M.; GOLOBIC, A. Crystal Structure of Pure-Silica ZSM-12 with Tetraethylammonium Cations from X-ray Powder Diffraction Data. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 122, p. 255-263, 2009.

KESSLER, H.; PATARIN, J.; SCHOTT-DARIE, C. **Study and Surface Science Catalysis**. v.85, p. 75, 1994.,

KOEGLER, J. H.; DAUTZENBERG, F.; PUIL, N. V. Zeolite Synthesis Technology Offers Great Promise for Petrochemicals. **Membrane Technology**, ABB Review, v. 2000, p. 5-9, 2000.

LAPIERRE, R.B.; ROHRMAN, A. C.; SCHLENKER, Jr. J. L.; WOOD, J. D.; RUBIN, M. K; ROHRBAUGH, W. J. The Framework Topology of ZSM—12: A “High—Silica Zeólita, **Zeolites**, v.65, p. 346-348, 1985.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, No. 6, p. 885-892, 2001.



- LUZ, A. B. Zeólitas: **Propriedades e Usos Industriais**. Recife: CETEM/MCT: Nova, v. 4, n. 68, p. 885-892, 2001. (Série Tecnologia Mineral).
- MARTINS, L.; VIEIRA, K.M.; RIOS, L.M.; CARDOSO, D. **Catalysis Today**. p.133-135, p.706- 710, 2008.
- MEIER, W. M.; OLSON, D .H.; BAERLOCHER, C. H. Atlas of Zeolite Structure Types, **Mesoporous Materials**, 4o Ed. V. 21, p. 305, 1996.
- MILTON, R. M. Molecular Sieve Science and Technology: a Historical Perspective. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (eds). Zeolite Synthesis. **American Chemical Society**. (ACS Symposium Series, v.398). p. 1-10, 1989.
- MITRA, A.; KIRBY, C. W.; WANG, Z.; HUANG, L.; WANG, H.; HUANG, Y.; YAN, Y. Synthesis of Pure-Silica MTW Powder and Supported Films. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 54, p. 175-186, 2002.
- 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.
- NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNIS, I.; KIRICSI, I. Synthesis, Characterization and use of Zeolite. **Microporous Materials**. ISBN 963-04-9750-6. p.192 1998.
- PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A., Crystallization Mechanism of Zeolite Beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels., **Applied Catalysis**, v. 31, p. 35-64, 1987.
- ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Crystalline zeolite ZSM-12. New York. U.S. Patent 3 832 449. 27 de Agosto, 1974.
- SILVA, A. O. S. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos. Dissertação de doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de Natal – RN, 2004.
- SILVA, J. R. J. Desenvolvimento de uma Nova Metodologia de Síntese da ZSM-12 com Baixa Concentração de Direcionador Orgânico, Dissertação Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas – UFAL, 2010.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, 5ª edição, Bookman: São Paulo, p. 836, 2002.
- SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**. Blackie Academic & Professional, London, 2. ed, 1989.
- TOKTAREV A.V.; IONE, K.G. Studies in Surface Science and Catalysis. v.105, p 333, 1997.
- TSUJI, K.; DAVIS, M. E. **Microporous Materials**. v.11, p. 53, 1997.

VALDÉS, M. G., PÉREZ-CORDOVES, A. I., DÍAZ-GARCÍA, M. E. “Zeolites and Zeólita-based Materials in Analytical Chemistry”. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 24-30, 2006.

VAUDRY, F.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F., Aluminum-rich Zeolite Beta, **Zeolites**, v. 19, p. 253-258, 1997.

VIRTA, R.L. 2009 Minerals Yearbook: zeolites. Disponível em <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/myb1-2009-zeoli.pdf>> Acesso em: 4 abr. 2012.

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

WEIZ P. B.; FRILETTE, V. J.; Maatman, R. W.; MOWER E. B. **Journal of Catalysis**. v. 307, p. 1, 1962.

XIAOTONG, W., PANAGIOTIS G., Synthesis and Characterization of Mesoporous ZSM-12 by using Carbon Particles, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 170–178, 2006.