

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

SORAYA LIRA ALENCAR

**SÍNTESES DAS ZEÓLITAS ZSM-12: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS E SEUS
EFEITOS NA CRISTALIZAÇÃO**

Maceió

2017

SORAYA LIRA ALENCAR

**SÍNTESES DAS ZEÓLITAS ZSM-12: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS E SEUS
EFEITOS NA CRISTALIZAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Maritza Montoya Urbina

Maceió

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

A368s Alencar, Soraya Lira.
Sínteses das zeólitas ZSM-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na
cristalização / Soraya Lira Alencar. – 2017.
140 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Coorientadora: Maritza Montoya Urbina.

Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro
de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 112-123.
Apêndices: f. 124-140

1. Zeólitas. 2. ZSM-12 (MTW). 3. Sementes – Cristalização. I. Título.

CDU: 66.065.5:549.67

Soraya Lira Alencar

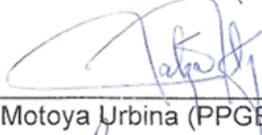
SÍNTESES DAS ZEÓLITAS ZSM-12: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS E SEUS EFEITOS NA CRISTALIZAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 22 de Setembro de 2017.

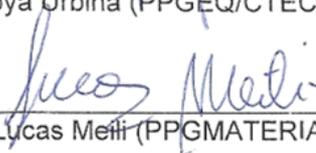
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGMATERIAIS/UFAL – Orientador)



Prof^a. Dr^a. Maritza Motoya Urbina (PPGEQ/CTEC/UFAL - Coorientadora)



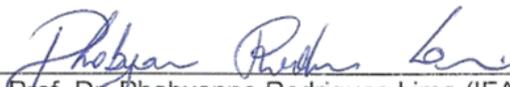
Prof. Dr. Lucas Meili (PPGMATERIAIS/UFAL)



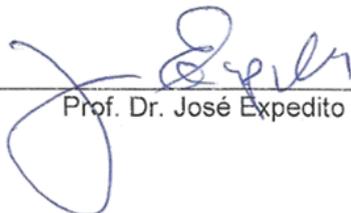
Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMATERIAIS/UFAL)



Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)



Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima (IFAL)



Prof. Dr. José Expedito Cavalcante Da Silva (UFT)

“Nada do que vivemos tem sentido, se não tocarmos o coração das pessoas”.

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre se faz presente nos momentos da minha vida.

Aos meus pais, Antônio José Filho e Maria Izabel Lira da Silva, pela dedicação e amor incondicional aos filhos; netos e bisnetos; por serem exemplos de pais que reconhecem o valor transformador da educação nas nossas vidas.

Ao meu esposo, Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior, por toda atenção, amor e compreensão, essenciais para a realização não só desta atividade, mas para a jornada da minha vida ao longo desses 31 anos.

Aos amados filhos, Marília, Raphaela e Nehemias Neto, meus maiores tesouros, que incansavelmente compreendem, incentivam e compartilham minhas conquistas, tornando-as nossas.

Ao professor e amigo Antonio Osimar Sousa da Silva, pela orientação e oportunidade de aumentar o encantamento pela pesquisa na área das zeólitas.

À professora e amiga Maritza Montoya Urbina, pela coorientação e apoio em todos os momentos.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade, pelo ambiente familiar, tornando os dias agradáveis, e pela colaboração na realização das análises desse trabalho, especialmente ao Bruno Barros, à Julyane Santos e ao Tiago Pereira.

Aos colegas do Laboratório de Química do IFAL - Campus Maceió, Prof. Phabyanno Rodrigues Lima, Prof. Jonathan Duarte Freitas e Prof. Jonas Santos Sousa, pela parceria na realização das análises.

Aos professores Lucas Meili e Fabiane Caxico Abreu, pelas orientações na qualificação, contribuindo com o crescimento e desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Paulo Henrique Leite Quintela, Phabyanno Rodrigues Lima e José Expedito Cavalcante da Silva, por terem aceitado participar da banca examinadora.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a conquista de mais uma etapa da minha vida. A todos vocês, meu sincero agradecimento!

RESUMO

As zeólitas são minerais aluminossilicatos, cristalinos, microporosos, com propriedades especiais que permitem sua aplicação como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos na indústria química e petroquímica. Agentes orgânicos direcionadores de estruturas (OSDAs) são geralmente evitados em síntese de zeólitas comerciais devido a fatores econômicos e ambientais. Estudos são realizados com o objetivo de encontrar uma rota mais econômica e viável para a produção em escala industrial. Muitos parâmetros influenciam a cristalização de zeólitas, entre os quais: composição molar da mistura reacional (sílica, alumina, hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos); teor de água; temperatura; tempo e utilização de sementes de cristalização. Estudou-se a síntese da ZSM-12 (MTW) via metodologia convencional (hidrotérmica) a diferentes temperaturas, fontes de alumínio e relações dos cátions inorgânicos (Li^+ e Na^+). Para otimização dessa metodologia de síntese, com o intuito de se reduzir o teor do agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl (cloreto de metiltrietilamônio), sementes de cristalização foram inseridas durante o preparo do gel, variando-se o teor do MTEACl e relacionando o Li^+ e Na^+ como cátions de compensação, a fim de alcançar menores tempos de cristalização e menor custo de produção em uma temperatura de 170 °C. As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção física de N_2 (pelo método de BET), espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas (TG/DTG). Verificou-se a obtenção da zeólita ZSM-12 com alta pureza e cristalinidade em 24 h de síntese a 170 °C. As zeólitas ZSM-12 obtidas com adição de sementes, redução do agente orgânico direcionador de estrutura e adição do Li^+ possibilitaram tempos de sínteses bem menores a 170 °C do que os relatados na literatura. Pelas análises de difratometria de raios X e os resultados do programa de refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, GSAS II, os parâmetros de rede das estruturas zeolíticas das ZSM-12, confirmam suas purezas e cristalinidades.

Palavras-chave: ZSM-12 (MTW). Zeólitas. Cristalização. Sementes.

ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicates, crystalline, microporous minerals with special properties that allow their application as catalysts, adsorbents and ion exchangers in the chemical and petrochemical industry. Organic structure-directing agents (OSDAs) are generally avoided in synthesis of commercial zeolites due to economic and environmental factors. Studies are carried out with the aim of finding a more economical and viable route for industrial scale production. Many parameters influence the crystallization of zeolites, among which: reagent molar fractions (silica, alumina, alkali metal and alkaline earth hydroxides); water content; temperature; time and use of crystallization seeds. ZSM-12 (MTW) synthesis was studied through conventional (hydrothermal) methodology at different temperatures, aluminum sources and inorganic cations (Li^+ and Na^+). In order to optimize this synthesis methodology and reduce the content of the organic structure directing agent MTEACl (methyltriethylammonium chloride) crystallization seeds were inserted during preparation of the gel, varying the MTEACl content and relating Li^+ and Na^+ as compensation cations in order to achieve shorter crystallization times and lower production costs at a temperature of 170 °C. The zeolites synthesized were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption (BET method), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG / DTA). The ZSM-12 zeolite was obtained with high purity and crystallinity in 24 h of synthesis at 170 °C. The ZSM-12 zeolites obtained with addition of seeds, reduction of the organic structure-directing agent and addition of Li^+ , allowed lower synthesis times at 170 °C than those reported in the literature. By the X-ray diffraction analysis and the Rietveld method, the network parameters of the ZSM-12 zeolite structures confirm their purity and crystallinity.

Keywords: *ZSM-12 (MTW). Zeolites. Crystallization. Seeds.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Ilustrações de materiais porosos.....	27
Figura 4.2 - Esquema de ligação Si-O-Al-O na rede zeolítica.....	29
Figura 4.3 - Tipos de estruturas zeolíticas.....	31
Figura 4.4 - Unidades Secundárias de Construção (SBU - <i>Secondary Building Units</i>).....	33
Figura 4.5 - Zeólitas MOR, FER e MFI e os respectivos canais de poros.....	34
Figura 4.6 - Octaedros truncados como unidades estruturais de zeólitas.....	35
Figura 4.7 - Exemplos de estruturas de zeólitas e seus anéis.....	35
Figura 4.8 - Zeólita ZSM-5 e seus sistemas de microporos e dimensões.....	36
Figura 4.9 - Cristalização da zeólita em uma autoclave selada.....	38
Figura 4.10 - Efeito da alcalinidade sobre a cinética de cristalização.....	44
Figura 4.11 - Rede organizada de moléculas de água otimizada pela geometria dos cátions.....	46
Figura 4.12 - Impacto da temperatura na cinética de cristalização da zeólita mordenita.....	48
Figura 4.13 - Representação dos anéis de 12 membros e da estrutura tridimensional da ZSM-12.....	50
Figura 4.14 - CBU's da zeólita ZSM-12.....	51
Figura 5.1 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da ZSM-12.....	54
Figura 5.2 - Fluxograma de preparação do gel precursor da ZSM-12.....	56
Figura 5.3 - Ilustração do processo do método hidrotérmico de síntese da ZSM-12.....	58
Figura 5.4 - Etapas das sínteses da ZSM-12 com uso de sementes de cristalização.....	66
Figura 6.1 - Difractogramas de raios X das amostras Z12-01: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120h.....	73
Figura 6.2 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) Z12-01-24h; (b) Z12-02-24h; (c) Z12-03-24h e (d) Z12-04-24h.....	74
Figura 6.3 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-24h e (d) Z12-04-24h.....	75

Figura 6.4 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-01 (140 °C); (b) Z12-02 (150 °C); (c) Z12-03 (160 °C) e (d) Z12-04 (170 °C).....	76
Figura 6.5 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-05-48h e (b) Z12-06-48h.....	77
Figura 6.6 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-05 (160 °C) e (b) Z12-06 (170 °C).....	78
Figura 6.7 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h e (c) Z12-09-48h.....	79
Figura 6.8 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-07; (b) Z12-08 e (c) Z12-09.....	80
Figura 6.9 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-07 e Z12-10.....	81
Figura 6.10 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-11-48h; (b) Z12-12-72h; (c) Z12-13-48h.....	82
Figura 6.11 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-12 e (b) Z12-13.....	82
Figura 6.12 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-14-72h; (b) Z12-15-48h; (c) Z12-16-48h.....	83
Figura 6.13 - Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-15 e (b) Z12-16.....	84
Figura 6.14 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-17-30h; (b) Z12-18-30h; (c) Z12-19-30h.....	85
Figura 6.15 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) Z12-23-48h e (b) Z12-23-48h.....	86
Figura 6.16 - Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-04-24h.....	88
Figura 6.17 - Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-07-24h.....	89
Figura 6.18 - Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-08-48h.....	89
Figura 6.19 - Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-13-48h.....	90
Figura 6.20 - Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h.....	93

Figura 6.21 - Perfis de perda de massa das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h.....	94
Figura 6.22 - Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-05-96h e (b) Z12-06-96h.....	94
Figura 6.23 - Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h e (c) Z12-09-48h.....	95
Figura 6.24 - Curva de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) da amostra: (a) Z12-10-48h.....	96
Figura 6.25 - Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-12-72h; (b) Z12-13-48h; (c) Z12-15-24h e (d) Z12-16-48h.....	97
Figura 6.26 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h.....	100
Figura 6.27 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K da amostra: (a) HZ12-04-24h.....	101
Figura 6.28 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) Z12-05-96h e (b) Z12-06-96h.....	101
Figura 6.29 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h e (c) Z12-09-48h.....	102
Figura 6.30 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) HZ12-07-24h e (b) HZ12-08-24h.....	103
Figura 6.31 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) Z12-12-72h e (b) Z12-13-48h.....	104
Figura 6.32 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras: (a) Z12-15-24h e (b) Z12-16-48h.....	104
Figura 6.33 - Espectros de infravermelho das amostras (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h.....	106
Figura 6.34 - Micrografias das amostras: (a) Z12-03-48h (10 KX); (b) Z12-03-48h (30 KX) e (c) Z12-04-24h (6 KX).....	108
Figura 6.35 - Micrografia da amostra Z12-08-24h (15 KX).....	109
Figura 6.36 - Micrografias da amostra Z12-13-48h nas ampliações: (a)10 KX e (b) 30 KX.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).....	22
Tabela 2.2 - Artigos científicos no portal da Capes.....	22
Tabela 2.3 - Patentes depositadas no Espacenet, USPTO, WIPO e DERWENT.....	23
Tabela 4.1 - Classificação dos poros e seus limites de diâmetros.....	28
Tabela 4.2 - Principais etapas do desenvolvimento das zeólitas sintéticas.....	30
Tabela 4.3 - Propriedades físico-químicas das zeólitas e peneiras moleculares.....	34
Tabela 4.4 - Parâmetros de sínteses.....	41
Tabela 4.5 - A evolução inicial de materiais de peneira molecular de aluminossilicato.....	43
Tabela 4.6 - Coordenação de cátions com oxigênio em estruturas de silicato.....	47
Tabela 5.1 - Reagentes das misturas de sínteses da ZSM-12.....	55
Tabela 5.2 - Composição das sínteses com a adição de sementes.....	63
Tabela 5.3 - Parâmetros de sínteses avaliados nas amostras de ZSM-12.....	64
Tabela 5.4 - Composição das sínteses da ZSM-12 sem o Agente Orgânico Direcionador de Estruturas.....	64
Tabela 6.1 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas a diferentes temperaturas: Z12-01, Z12-02, Z12-03 e Z12-04.	77
Tabela 6.2 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-05 e Z12-06.....	78
Tabela 6.3 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-07, Z12-08 e Z12-09.....	80
Tabela 6.4 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultado da síntese da zeólita Z12-10-48h.....	81
Tabela 6.5 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-11, Z12-12 e Z12-13.....	83
Tabela 6.6 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-14, Z12-15 e Z12-16.....	84
Tabela 6.7 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-17, Z12-18 e Z12-19.....	85

Tabela 6.8 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-20 e Z12-21.....	86
Tabela 6.9 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-22 a Z12-33.....	87
Tabela 6.10 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação das células unitárias das amostras HZ12.....	91
Tabela 6.11 - Dados dos cristais HZ12 e parâmetros finais de refinamentos pelo MR.....	91
Tabela 6.12 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12.....	98
Tabela 6.13 - Propriedades texturais das zeólitas.....	105
Tabela 6.14 - Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das zeólitas ZSM-12.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEA	Tipo de Estrutura Zeolítica (Beta)
BET	Método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller - equações para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
CBU	Unidade de Construção (do inglês: <i>Composite Building Unit</i>)
CIF	Arquivo de Informações Cristalográficas (do inglês: <i>Crystallographic Information File</i>)
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	Diferencial Termogravimetria
DTP – NH ₃	Dessorção a Temperatura Programada (do inglês: <i>programmed temperature desorption</i>)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FER	Tipo de Estrutura Zeolítica (Ferrierita)
FTCs	Códigos do Tipo de Estrutura (do inglês: <i>Framework Type Codes</i>)
FT-IR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)
GSAS II	<i>General Structure Analysis System</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
JCPDS	Comissão Mista de Normas de Difração de Pós (do inglês: <i>Joint Comissission for Powder Diffraction Standards</i>)
LTA	Tipo de Estrutura Zeolítica (do inglês: <i>Linde Type A</i>) - Zeólita A

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR	Tipo de Estrutura Zeolítica (Mordenita)
MR	Método de <i>Rietveld</i>
OSDA	Agente Orgânico Direcionador de Estruturas (do inglês - <i>Organic structure directing agent</i>)
SAR	Razão sílicio – alumínio (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidades Secundárias de Construção (do inglês: <i>Secondary Building Units</i>)
SDA	Agente Direcionador de Estruturas (do inglês - <i>Structure Directing Agent</i>)
SFT	Síntese de <i>Fischer-Tropsch</i>
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês; <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
ZSM-5	Zeólita com Estrutura MFI (<i>Mobil Five</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>)
ZSM-11	Zeólita com Estrutura MEL (<i>Mobil Eleven</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 11</i>)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) - (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{hkl}	Diâmetro Médio do Cristalito
R_{Bragg}	Índice R de Qualidade de Refinamento pelo Método de <i>Rietveld</i>
R_{wp}	Índice R de Qualidade de Refinamento pelo Método de <i>Rietveld</i> (do inglês: <i>R-weighted pattern</i>)
$S_{Externa}$	Área Superficial Externa ($m^2 \cdot g^{-1}$)
V_{meso}	Volume de Mesoporos ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
V_{micro}	Volume de Microporos ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
V_{total}	Volume Total de Poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
χ^2	Coefficiente chi-quadrado (<i>Goodnes of fit</i>)
δ	Deslocamento Químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	RELEVÂNCIA DO TEMA.....	21
3	OBJETIVOS.....	25
3.1	Objetivo Geral.....	25
3.2	Objetivos Específicos.....	25
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
4.1	Materiais Porosos.....	26
4.1.1	Peneiras Moleculares.....	27
4.2	Zeólitas: Estruturas e Propriedades.....	28
4.3	Síntese de Zeólitas: Método Hidrotérmico.....	37
4.3.1	Processo de Cristalização.....	38
4.3.1.1	Período de Indução.....	39
4.3.1.2	Nucleação.....	39
4.3.1.3	Crescimento do Cristal.....	40
4.4	Fatores que Influenciam a síntese da Zeólita.....	40
4.4.1	Composição Molar.....	40
4.4.2	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR).....	42
4.4.3	Agentes Mineralizantes.....	43
4.4.4	Agentes Direcionadores de Estruturas (SDAs).....	44
4.4.5	Cátions.....	45
4.4.6	Temperatura e Tempo de Cristalização.....	47
4.4.7	Sementes de Cristalização.....	48
4.4.8	Moléculas Neutras.....	49
4.5	Zeólita ZSM-12.....	49
4.5.1	Síntese da Zeólita ZSM-12 (MTW).....	51
4.5.2	Aplicações da Zeólita ZSM-12 (MTW).....	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
5.1	Sínteses da ZSM-12.....	54
5.1.1	Preparação do Gel Precursor.....	56
5.1.2	Cristalização.....	57
5.1.3	Separação, Lavagem e Secagem do Produto.....	57

5.2	Avaliação dos Parâmetros de Sínteses da ZSM-12 (MTW).....	59
5.2.1	Temperatura.....	59
5.2.2	Fonte de Alumínio.....	59
5.2.3	Cátion Inorgânico.....	60
5.2.4	Fonte de Alumínio e Cátion Inorgânico.....	61
5.3	Redução do Agente Direcionador Orgânico de Estruturas (MTEACl) nas Sínteses da ZSM-12.....	61
5.3.1	Síntese da ZSM-12 (Semente).....	61
5.3.1.1	Calcinação das Sementes de Cristalização.....	62
5.3.2	Síntese da ZSM-12 com Variação do Agente Orgânico Direcionador de Estruturas e de Cátions Inorgânicos.....	62
5.4	Obtenção da Forma Ácida (HZSM-12).....	67
5.5	Caracterização.....	67
5.5.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	68
5.5.1.1	Refinamento de Estruturas (MR).....	68
5.5.2	Análises Térmicas.....	70
5.5.3	Fisissorção de Nitrogênio pelo método de BET.....	70
5.5.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	71
5.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
6.1	Difratometria de Raios X.....	72
6.2	Refinamentos de Estruturas (MÉTODO RIETVELD).....	88
6.3	Análises Térmicas.....	92
6.4	Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (MÉTODO BET).....	99
6.5	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR).....	106
6.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	107
7	CONCLUSÕES.....	110
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	112
	REFERÊNCIAS.....	113
	APÊNDICE A - Método Rietveld – Avaliação da Qualidade do Refinamento dos Dados de DRX.....	125

APÊNDICE B – Difrátogramas de Raios X das Sínteses das Zeólitas ZSM-12.....	127
APÊNDICE C – Parâmetros e Resultados das Sínteses das Zeólitas ZSM-12.....	137

1 INTRODUÇÃO

As propriedades únicas das zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, como microporosidade bem definida e composição ajustável, contribuíram para a sua utilização generalizada como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos, considerando que sua elevada área superficial e poros com dimensões moleculares são fatores essenciais para suas aplicações em troca iônica e separações seletivas. Como catalisadores heterogêneos, a maioria dos processos comerciais em grande escala utilizando zeólitas ocorre na refinação do petróleo e na indústria petroquímica (MARTINEZ; CORMA, 2011; ZONES; OLMSTEAD; SANTILLI, 1992); no entanto, existem muitas áreas emergentes em catálise, como a conversão de biomassa (HUBER; CORMA, 2007; SIMONETTI; DUMESIC, 2008; GRAÇA et al., 2009; MALLON; BHAN; TSAPATSI, 2010; ROMAN-LESHKOV et al., 2010; CHENG et al., 2012; ZAPATA et al., 2012).

A atividade catalítica e a seletividade significativa de materiais zeolíticos são atribuídas à grande área superficial interna e à distribuição de sítios ativos, os quais são acessíveis através de poros de tamanho uniforme; alta resistência térmica; inércia química e elevada resistência mecânica (BAYATI; BABALUO; KARIMI, 2008). A cristalização das zeólitas é um processo em que diferentes reações estão ocorrendo e cada etapa do processo de síntese envolve um grande número de espécies reativas, com diferentes solubilidades, que participam das reações de nucleação (DÍAZ; FORNE'S; CORMA, 2006). O processo de cristalização é influenciado por vários parâmetros de síntese, tais como: razão de silício na mistura reacional; alcalinidade; temperatura; teor de água e presença de sementes (ISHII; KIYOZUMI; MIZUKAMI, 2008).

Agentes orgânicos direcionadores de estrutura (*Organic structure directing agent - OSDA*), cátions inorgânicos e condições de síntese são usados para direcionar a síntese para uma estrutura particular. Além disto, a adição de sementes pode ser uma estratégia eficaz para a síntese de uma determinada estrutura, ajudando no processo de nucleação das zeólitas ao diminuir o tempo de indução para formação da estrutura desejada (DÍAZ; FORNE'S; CORMA, 2006). O uso dessas sementes para síntese de alguns tipos de zeólitas pode diminuir ou dispensar a utilização de direcionadores orgânicos, reduzindo, assim, o custo de obtenção da zeólita e, posteriormente, o tratamento de efluente gerado no processo de separação da amostra sintetizada.

Menos de trinta das aproximadas duzentas e trinta estruturas cristalinas de zeólitas relatadas pela Associação Internacional de Zeólita (IZA) foram preparadas livres das OSDAs e, dessas zeólitas, menos de um terço é empregado em aplicações comerciais. Dois fatores

dificultam a utilização mais ampla de tipos diferentes de zeólitas para aplicações comerciais: a dificuldade na sua preparação e o alto custo associado aos agentes direcionadores de estruturas (OLEKSIK; RIMER, 2014).

Do ponto de vista econômico e ambiental, o uso de OSDAs deve ser reduzido tanto quanto possível e uma nova via a qual permita uma síntese livre de OSDA de várias zeólitas é altamente desejável (KAMIMURA et al., 2012a).

Desafios críticos associados à síntese livre de OSDAs incluem a capacidade de sintetizar novas estruturas com propriedades controladas, tais como: composição; tamanho e morfologia, à medida em que minimize a formação de indesejáveis polimorfos de cristal (impurezas).

Para acelerar o processo de formação da zeólita ZSM-12, com a redução e ausência dos teores do agente orgânico direcionador de estrutura (Cloro de Metiltriethylamônio – MTEACl), avaliou-se a adição de sementes de cristalização. Nesse sentido, este trabalho propôs o estudo e desenvolvimento de uma metodologia de síntese da ZSM-12 (estrutura MTW) avaliando a temperatura de síntese (140 °C a 170 °C), diferentes fontes de alumínio (aluminato de sódio e pseudoboemita) e relações diferentes dos cátions inorgânicos de compensação da estrutura (Na^+ e Li^+). As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e as amostras mais cristalinas foram caracterizadas por: fisissorção de N_2 (método BET); espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); análises térmicas (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os parâmetros de rede das estruturas zeolíticas foram comprovados no programa de refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, o GSAS II.

Dessa forma a possibilidade da variação dos parâmetros de síntese das zeólitas torna a otimização das propriedades dos materiais uma tarefa desafiadora.

2 RELEVÂNCIA DO TEMA

Estrutura cristalina e composição estão entre as principais características das zeólitas que impactam o seu desempenho nas aplicações comerciais. Essas propriedades muitas vezes podem ser adaptadas pela seleção cuidadosa de parâmetros de síntese e pelas condições de cristalização. Dado o grande número de possibilidades de otimização dos parâmetros na cristalização das zeólitas, a influência de qualquer parâmetro único na síntese desses materiais deve ser considerada no contexto mais amplo de efeitos, os quais podem ocorrer através de alteração simultânea de múltiplos parâmetros. Não é incomum observar significativas mudanças na estrutura da zeólita resultantes de ajuste sutil em temperatura de síntese; tempo; composição, ou outros parâmetros.

Há um número significativo de trabalhos relacionados à síntese da ZSM-12 (MTW) e à modificação dos seus parâmetros descritos na literatura. Ao se realizar buscas em cinco bases de dados de patentes e de artigos científicos do portal CAPES, listados abaixo, foram elaboradas as Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

Para as buscas, as referências foram as seguintes palavras-chave: Zeólita; ZSM-12 (MTW); síntese e semente. Para bases de dados em inglês, foram utilizadas *Zeolite*, ZSM-12 (MTW), *synthesis and seeds*.

Foram utilizadas as seguintes bases de dados:

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)⁷: buscou-se artigos científicos na área da pesquisa;
- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)⁸; ênfase nas patentes nacionais;
- *Espacenet*⁹: as buscas foram concentradas nos documentos depositados na Europa;
- *United States Patent Trademark Office* (USPTO)¹⁰: buscas de documentos depositados nos Estados Unidos;
- *World Intellectual Property Organization* (WIPO)¹¹ e *Derwent Innovations Index* (DII)¹²: ênfase nos documentos depositados internacionalmente.

⁷ Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em jan.2017.

⁸ Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br>>. Acesso em jan.2017.

⁹ Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com>>. Acesso em jan.2017.

¹⁰ Disponível em: <<http://patft.uspto.gov>>. Acesso em jan.2017.

¹¹ Disponível em: <<https://patentscope.wipo.int>>. Acesso em jan.2017.

¹² Disponível em: <<http://apps-webofknowledge.ez9.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em jan.2017.

Tabela 2.1 – Patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)

Palavras-Chave (Título)	Número de Patentes depositadas no Brasil
Zeólita	75
Zeólita e MTW / ZSM-12	0
Zeólita e Síntese e MTW / ZSM-12	0
Zeólita e Síntese e MTW / ZSM-12 e Semente	0

Fonte: Autora (2017).

Tabela 2.2 – Artigos científicos no portal da Capes

Palavras-Chave	Número de Artigos Científicos	Observações
Zeolite	20.184	Título
Zeolite	38.593	Conteúdo
Zeolite and MTW / ZSM-12	9 / 19	Título
Zeolite and MTW / ZSM-12	189 / 456	Conteúdo
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12	3 / 7	Título
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12	65 / 359	Conteúdo
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12 and Seed	1 / 0	Título
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12 and Seed	34 / 22	Conteúdo

Fonte: Autora (2017).

Tabela 2.3 – Patentes depositadas no Espacenet, USPTO, WIPO e DERWENT

Palavras-Chave	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)	DERWENT (Int.)
Zeolite	> 10.000	46.640	41.305	27.389
Zeolite and MTW / ZSM-12	8/0	1083/3097	140/363	11/43
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12	0/0	794/2166	3/59	2/9
Zeolite and Synthesis and MTW / ZSM-12 and Seed	0/0	132/389	0/0	0

Fonte: Autora (2017).

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, pode-se constatar que houve redução dos trabalhos no refinamento da pesquisa. No caso das patentes, os documentos mais relevantes estão sendo citados nesta tese e os números globais apresentados nas Tabelas 2.2 e 2.3 são menores, pois há duplicidade de alguns documentos (mesmo documento em países diferentes).

Com relação aos artigos mais recentes, destacam-se os trabalhos de: Masoumifard, Kaliaguine e Kleitz (2016), que relatam o controle da morfologia e pureza da zeólita ZSM-12, através da síntese hidrotérmica com dois direcionadores orgânicos disponíveis comercialmente, os cátions de tetraetilamônio (TEA^+) e de metiltetraetilamônio (MTEA^+); Sanhoob et al., (2015), que analisam os efeitos da temperatura, o tempo de envelhecimento e o tempo de cristalização sobre a síntese da zeólita ZSM-12 na presença de polietileno glicol e polioxietileno; Jegatheeswaran, Cheng e Cheng (2015), estudam sistematicamente a adição de álcoois para alterar o comportamento de crescimento cristalino da ZSM-12, utilizando: 1-propanol; 2-propanol; etilenoglicol; 1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; glicol; trietilenoglicol e tetraetilenoglicol como co-solventes, e também foram estudados os efeitos do teor de co-solvente, a temperatura e o excesso de conteúdo de mineralização.

Destacam-se, ainda, os trabalhos de: Fellah (2014), o qual investiga a atividade dos sítios ácidos em estruturas adicionais, com átomos de metais alcalinos (K, Na e Li) em zeólita ZSM-12, transformando-as em potenciais materiais crioadsorventes para armazenamento de hidrogênio; Sanhoob et al., (2014), investigam sistematicamente os efeitos dos parâmetros de síntese, tais como a temperatura e o tempo de cristalização, na morfologia da zeólita ZSM-12

(MTW) com brometo de tetraetilamônio (TEABr) como agente orgânico direcionador de estrutura e sulfato de alumínio octa-hidrato ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$) como fonte de alumínio.

Além desses autores, Iyoki, Itabashi e Okubo (2014b), relatam os progressos recentes no desenvolvimento de métodos que não requerem o uso de agentes orgânicos direcionadores de estruturas (OSDAs), permitindo sínteses de zeólitas úteis com o uso de cristais de sementes de zeólitas. Já Oleksiak e Rimer (2014), revisam as sínteses de zeólitas que se formam na ausência de agentes orgânicos direcionadores de estruturas, discutem sobre os fatores que governam a seleção de cristais e o polimorfismo, destacando simultaneamente as relações estrutura-propriedade e enfatizando as áreas em que mais estudos são necessários para otimizar e / ou descobrir novos materiais.

Kamimura, Iyoki e Okubo (2012b), produziram microcristais de ZSM-12 na ausência do agente orgânico direcionador de estrutura com o uso de sementes e morfologia semelhante à haste, mas o produto final sofreu bloqueio de poros, agregação, intercrescimento e ampla distribuição de tamanho de partícula. Comprovando o papel central desempenhado pelos direcionadores orgânicos em síntese hidrotérmica da ZSM-12, afetando os produtos de cristalização em termos de fase cristalina, tamanho e morfologia.

Esses artigos, os quais investigam vários parâmetros na síntese da ZSM-12, reiteram a relevância atual do tema desta tese.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar a zeólita ZSM-12 de alta cristalinidade com baixas concentrações ou na ausência de agentes orgânicos direcionadores de estruturas.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar zeólitas ZSM-12 com o agente orgânico direcionador de estruturas, o cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl), a diferentes temperaturas e estudar o tempo de tratamento hidrotérmico na formação do produto final, verificando seu grau de cristalinidade e pureza.
- Avaliar as sínteses das zeólitas ZSM-12, com diminuição e ausência do agente orgânico direcionador de estruturas (MTEACl) utilizando diferentes relações de cátions de compensação (Na^+ e Li^+) e sementes de cristalização.
- Avaliar a influência das fontes de alumínio (pseudoboemita e aluminato de sódio) no tempo de cristalização da zeólita ZSM-12.
- Preparar zeólitas ZSM-12 com diferentes relações de cátions de compensação no seu gel de síntese (Na^+ e Li^+).
- Caracterizar os materiais sintetizados quanto às propriedades físico-químicas por diversas técnicas de análises: difratometria de raios X (DRX); espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR); fisissorção de N_2 (método BET); análises térmicas (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Determinar os parâmetros de rede das células unitárias das HZSM-12 sintetizadas através do programa de refinamento de estrutura pelo método Rietveld, o GSAS II.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão da literatura sobre os temas pertinentes a este trabalho, dando ênfase para o material microporoso ZSM-12 (MTW), bem como suas sínteses e caracterizações. Também são apresentados fundamentos teóricos sobre zeólitas, destacando a importância dos seus parâmetros de síntese através dos processos de cristalização hidrotérmico.

4.1 Materiais Porosos

O desenvolvimento de muitas tecnologias, as quais tornam nossa existência tão confortável, está intimamente associado ao acesso a materiais adequados. Os materiais sólidos são classificados em metais; cerâmicas; polímeros; compósitos e os materiais avançados, tais como os semicondutores e os biomateriais (CALLISTER, 2011).

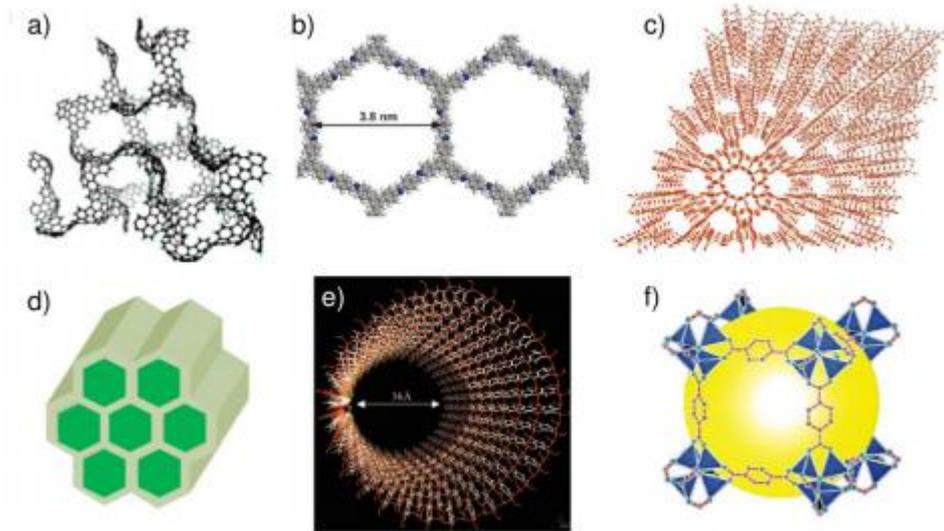
Sobre as cerâmicas, pode-se afirmar que são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, na maioria óxidos, nitretos e carbetos. Alguns materiais cerâmicos incluem o óxido de alumínio (ou alumina, Al_2O_3), o dióxido de silício (ou sílica, SiO_2), o carbeto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3Ni_4) e materiais compostos por minerais argilosos (CALLISTER, 2011).

Entre os materiais inorgânicos porosos, materiais à base de sílica são promissores devido à abundância de recursos naturais e à vasta variedade de possíveis estruturas e funcionalidades.

Quanto aos materiais porosos, os "espaços" únicos que existem no seu interior permitem controlar átomos, íons, moléculas e aglomerados. Como resultado, eles têm atraído muito interesse nos campos científicos e industriais. Não são apenas conhecidos como materiais industriais porosos, como também por serem adsorventes, permutadores de íons e catalisadores. Além disso, materiais porosos também estão sendo estudados para o uso em novas aplicações, como os materiais com baixa concentração e baixo número de mols, portadores de receptores de drogas e sensores químicos (IYOKI, 2014a).

Vários materiais porosos são desenvolvidos a partir de diversos componentes como mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1. Ilustrações de materiais porosos



Fontes: a) fulereno reticulado (NUEANGNORAJ et al., 2013), b) estrutura orgânica covalente (LIU et al., 2013), c) zeólita (IYOKI, 2014a), d) sílica mesoporosa (IYOKI, 2014a), e) organosilica periódica mesoporosa (FUJITA; INAGAKI, 2008), e f) estrutura de metal-orgânico (LI et al., 1999).

4.1.1 Peneiras Moleculares

São conhecidos como peneiras moleculares os sólidos com porosidade definida e capacidade de selecionar moléculas por suas dimensões e geometrias.

As peneiras moleculares de ocorrência natural incluem os aluminossilicatos ou zeólitas, alguns tipos de carbono ultramicroporosos e alguns tipos de óxidos cristalinos. A obtenção de peneiras moleculares sintéticas (1950-1970) foi impulsionada pela demanda industrial de materiais com alta pureza e reprodutibilidade. Além disso, a síntese de materiais oferece um grande potencial para a obtenção de novas substâncias com propriedades únicas e estruturas porosas específicas. Alguns dos materiais que se incorporaram na família de peneiras moleculares são: novos tipos de zeólitas, os aluminofosfatos (AlPOs), os silicoaluminofosfatos (SAPOs), os metalossilicatos, os metalaluminofosfatos (MeAPOs, MeAPSOs), materiais mesoporosos e as redes híbridas metalorgânicas (MOFs) (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010).

A distinção entre a estrutura microscópica e as propriedades macroscópicas desses materiais permite o uso de peneiras moleculares para reconhecer, discriminar e organizar as moléculas com uma precisão que pode ser inferior a 1 Å. Além disso, novas aplicações tem-se

expandido para outras áreas interessantes, tais como: catálise supramolecular, fotoquímica, nanoquímica e eletroquímica.

Na catálise, o tamanho dos poros é de grande importância. Em 1985, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), após uma longa pesquisa, determinou a classificação dos poros e seus limites de diâmetros de acordo com a Tabela 4.1 (SCHUTH; SING; WEITKAMP, 2002).

Tabela 4.1 - Classificação dos poros e seus limites de diâmetros

Classificação	Limites
Microporo	$dp < 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$
Macroporo	$dp > 50 \text{ nm}$

Fonte: SCHUTH; SING; WEITKAMP, 2002.

4.2 Zeólitas: Estruturas e Propriedades

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados e cristalinos, de origem natural ou sintética, com estruturas porosas altamente ordenadas e compostas por cátions de compensação dos grupos IA e IIA, tais como: lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio (KULPRATHIPANJA, 2010). Quimicamente, a fórmula cristalográfica da célula unitária de uma zeólita é representada por:

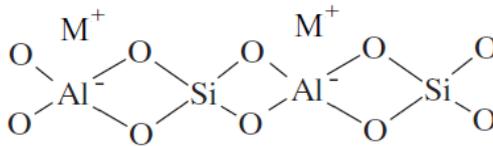


Em que y é de 2 a 200, n é a valência catiônica e w representa a água contida nos vazios da zeólita.

As unidades estruturais básicas que formam uma zeólita são os tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 . Os tetraedros são as menores unidades estruturais nas quais as zeólitas podem ser divididas e ao se vincular essas unidades de construção primária (CBUs) em conjunto, surgem dezesseis possíveis blocos de construção secundária (polígonos), cuja interligação através do compartilhamento de átomos de oxigênio forma cadeias que resultam em redes cristalinas tridimensionais (HAGEN, 2006).

A presença dos tetraedros de alumínio na rede gera cargas negativas, sendo necessária a presença de um cátion de compensação (M^+) para mantê-la eletricamente neutra, conforme mostra a Figura 4.2. A quantidade de alumínio na rede pode variar de $Si/Al = 1$ até ∞ . No tocante à formação de zeólitas com $Si/Al < 1$, pode-se afirmar que implicaria na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, o que é impossibilitado pela repulsão eletrostática, de acordo com a regra proposta por Lowenstein (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 4.2 - Esquema de ligação Si-O-Al-O na rede zeolítica



Fonte: HAGEN, 2006.

A primeira zeólita foi descoberta em 1756 por Cronstedt, um mineralogista sueco. Na década de 1940, Richard Barrer (*Imperial College, Londres*) e Robert Milton (*Linde Division da Union Carbide, Tonawanda*) realizaram estudos sobre a síntese de zeólitas e são considerados os fundadores da ciência (BARRER, 1948). Eles foram responsáveis por conduzir pela primeira vez a preparação das primeiras zeólitas sintéticas: um análogo de mordenita e a zeólita A (LTA), respectivamente, tornando-se viável a sua aplicação em processos industriais. O trabalho de Barrer, até o final de 1940, inspirou Robert M. Milton da Divisão Linde da *Union Carbide Corporation* para iniciar os estudos na síntese de zeólita, em busca de novas abordagens para a separação e purificação do ar. Entre 1949 e 1954, Milton e o colega Donald W. Breck descobriram um número de zeólitas comercialmente significativas: os tipos A, X e Y. Em 1954, a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais para a separação e purificação. As primeiras aplicações foram a secagem de gases refrigerantes e a do gás natural. Breck, em 1959, introduziu o uso de precursores mais reativos, o gel de aluminossilicatos precipitados e as temperaturas mais brandas de reação, num meio aquoso, definindo uma metodologia de síntese hidrotérmica (KULPRATHIPANJA, 2010).

Os primeiros trabalhos de síntese utilizavam como reagentes apenas compostos inorgânicos, mas no início dos anos 60 a gama de reagentes passou também a incluir compostos orgânicos. A utilização de sais de amônio quaternário permitiu começar a sintetizar zeólitas com maior razão Si/Al e conduziu, no início dos anos 70, à descoberta das zeólitas Beta e ZSM-

5 (*Zeolite Socony Mobil, n° 5*). A sigla ZSM refere-se à “*Zeolite Socony Mobil*”, e *Socony* significa “*Standard Oil Company of New York*”. Desde então, foi sintetizado um elevado número de novas estruturas zeolíticas, assim como novas famílias de materiais análogos às zeólitas, entre os quais se encontram os aluminofosfatos (AIPO’s), os silicoaluminofosfatos (SAPO’s), os galofosfatos (GaPO’s) e os titanossilicatos (tais como ETS-10). No início dos anos 90, surgiram os materiais mesoporosos, sendo os mais conhecidos pertencentes às famílias M41S e SBA, sintetizados com ajuda de surfactantes e que apresentam estruturas periódicas com poros que podem ter diâmetros até cerca de 200 Å (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

As principais etapas do desenvolvimento das zeólitas sintéticas estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Principais etapas do desenvolvimento das zeólitas sintéticas

Período	Etapa
1930 – 1940’s	Trabalhos pioneiros de Barrer em síntese e adsorção
1949 – 1954	Síntese das zeólitas comerciais A, X e Y (Milton e Breck) e comercialização (<i>Union Carbide</i>)
1962	<i>Mobil Oil Company</i> introduz o uso da zeólita X no craqueamento catalítico
1967 – 1969	Síntese das zeólitas (MFI, BEA) ricas em silício (<i>Mobil</i>) Aplicações da zeólita MFI em processos envolvendo seletividade de forma: conversão do metanol em gasolina (MTG), isomerização de xilenos, etc.
1974	Uso da zeólita A na fabricação de detergentes, em substituição aos poluentes polifosfatos utilizados Síntese de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, etc. (<i>Union Carbide</i>)
1982 – 1986	Aplicações em: desparafinação e conversão do metanol em olefinas (MTO)
1992	Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 (<i>Mobil</i>)
1994 - atual	Síntese de zeólitas nanocristalinas e modificações.

Fonte: GUISET; RIBEIRO, 2004.

O número de tipos de estruturas contidas nas várias edições do *Atlas of Zeolite Framework Types* (atlas dos tipos de estruturas zeolíticas) é crescente nas suas edições. A primeira edição (1978) continha trinta e oito tipos de estruturas; a segunda edição (1987),

sessenta e quatro; a terceira edição (1992), oitenta e cinco e a edição mais recente (2007), cento e setenta e seis. Vale ressaltar que, de 2008 a setembro de 2016, cinquenta e seis novas estruturas foram descobertas.

Até agora, foram identificados duzentos e trinta e dois tipos de estruturas de zeólitas, dessas quarenta e seis são naturais e foram dadas três letras, *Framework Type Codes* (FTC's), como Códigos do Tipo de Estrutura, tais como: LTA, MFI, *BEA, e -CLO, pela Comissão de Estrutura da Associação Internacional das Zeólitas (*Structure Commission of the International Zeolite Association IZA-SC*). A lista dos tipos de estruturas zeolíticas (Figura 4.3), publicadas no site <<http://www.iza-structure.org/databases/>>, continua em expansão.

Figura 4.3 – Tipos de estruturas zeolíticas

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFV	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO
ATS	ATT	ATV	AVL	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOF	BOG
BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI
-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	*-EWT	EZT	FAR
FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFU
IFW	IFY	IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	*-ITN
ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY
JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS
MON	MOR	MOZ	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF
MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI
OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POS	PSI	PUN	RHO	-RON
RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV
SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS
*SFV	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOS	SSF	*-SSO	SSY	STF	STI
*STO	STT	STW	-SVR	SVV	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN
UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV
WEI	-WEN	YUG	ZON								

Fonte: <<http://www.iza-structure.org/data-bases/>>. Acesso em jan. 2017.

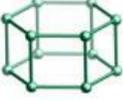
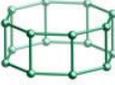
Sabe-se que o FTC's com asteriscos e hífen correspondem as estruturas com polimorfos e interrupções, respectivamente. Esses códigos contêm apenas informações topológicas; portanto, zeólitas com diferentes nomes de materiais, por vezes, têm os mesmos FTC's. Por exemplo, as estruturas silicalita-1 e ZSM-5 são idênticas e foi atribuído um código

FTC de MFI a cada uma dessas duas zeólitas, embora tenham composições diferentes (sílica pura e aluminossilicato, respectivamente) (IYOKI, 2014a).

As estruturas das zeólitas são conceituadas com base em modelos de unidades finitas ou infinitas, isto é, em cadeia ou em camadas. As unidades finitas verificadas ocorrem em, pelo menos, duas moléculas tetraédricas. O bloco de construção primária (CBU) da estrutura da zeólita é um tetraedro de quatro átomos de oxigênio os quais circundam um átomo de Si central (SiO_4). Essas são conectadas através de seus átomos de oxigênio compartilhados para formar uma ampla gama de unidades secundárias de construção, *Secondary Building Units* (SBUs). Já estas são interligadas para formar uma ampla gama de poliedros, que por sua vez, ligam-se para formar os quadros infinitamente estendidos das várias estruturas de cristais de zeólitas específicas.

Vale notar que diferentes combinações da mesma SBU podem dar poliedros estruturais distintivos formados a partir de unidades de anel menores. Essas unidades secundárias de construção (SBU) podem conter formações com até dezesseis átomos de T ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) e são derivadas, supondo que toda a estrutura é composta por apenas um tipo de SBU. Deve-se notar também que as SBU's são invariavelmente não-quiral (nem de esquerda e nem de direita) e uma célula unitária sempre contém um número integral delas. O número de SBUs observadas aumentou de vinte em 2001 para vinte e três (Figura 4.4). Nesse sentido, afirma-se que as SBU's são apenas unidades de construção topológicas teóricas e não devem ser consideradas como sendo (ou equiparadas com) espécies que podem estar na solução/gel durante a cristalização de um material zeolítico (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

Figura 4.4 – Unidades Secundárias de Construção (SBU - *Secondary Building Units*)

 3 (5)	 4 (71)	 6 (51)	 8 (24)	 12 (5)
 Spiro-5 (2)	 4-4 (4)	 6-6 (10)	 8-8 (3)	
 4-1 (13)	 4-[1,1] (5)	 1-4-1 (7)	 4-2 (23)	
 4=1 (3)	 4-4- (4)	 4-4=1 (3)	 5-1 (25)	 5-[1,1] (2)
 1-5-1 (4)	 5-3 (10)	 6-2 (16)	 2-6-2 (16)	 6*1 (4)

Fonte: <<http://www.iza-structure.org/data-bases>>. Acesso em jan. 2017.

O formato do poro se aproxima do circular ou do elíptico e seu tamanho varia em função do número de átomos T (T = Si ou Al), os quais compõem o perímetro da abertura: poros formados por até oito átomos T são considerados pequenos, enquanto aqueles que apresentam dez e doze átomos T são classificados como médios e grandes, respectivamente (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

Nesse ponto, destaca-se a Tabela 4.3, em que Davis e Lobo (1992) resumem algumas propriedades físico-químicas das zeólitas e peneiras moleculares.

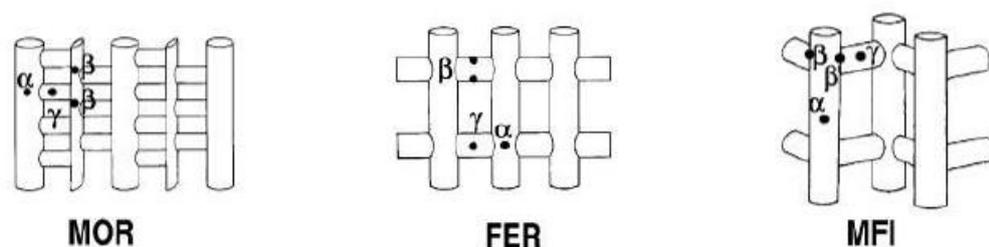
Tabela 4.3 - Propriedades físico-químicas das zeólitas e peneiras moleculares

Propriedade	Faixa
Tamanho de poro	~ 4 - 13 Å
Forma do poro	Circular, elíptico
Dimensionalidade do sistema de poros	1 - D, 2 - D, 3 - D
Configuração do Poro	Canais, gaiolas
Propriedades de superfície	Hidrofílico, hidrofóbico (alta sílica)
Volume vazio	Menor que ~ 50 %
Composição da estrutura do óxido	Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, Zn Ti, Fe, Co, Cr, V, Mg, Mn

Fonte: DAVIS; LOBO, 1992.

Os tamanhos dos poros e dos canais, bem como sua textura, dependem diretamente do modo como as SBU's se conectam para compor o arranjo tridimensional. Quanto à morfologia, os canais dos microporos podem ser: paralelos; tortuosos; interconectados com uma ou mais dimensões acessíveis a entrada das moléculas. A Figura 4.5 ilustra a rede de poros unidimensionais da mordenita (MOR), bidimensionais da ferrierita (FER) e tridimensionais da ZSM-5 (MFI) (WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK, 2003).

Observa-se que as cavidades se distinguem dos poros e dos canais, não se estendendo infinitamente pela estrutura. Os poliedros se formam pela junção T-O-T (ligação das SBUs) e constituem as unidades terciárias, cujas cavidades são identificadas por letras gregas α , β , γ etc. (PAYRA; DUTTA, 2003).

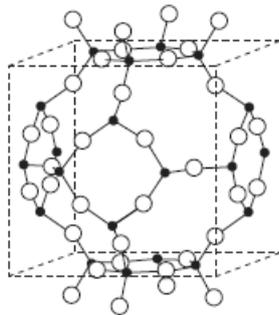
Figura 4.5 – Zeólitas MOR, FER e MFI e os respectivos canais de poros

Fonte: WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK, 2003.

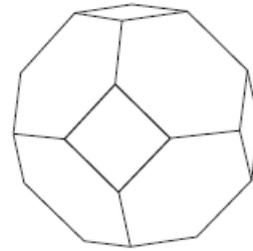
Sobre as entradas para as cavidades das zeólitas, observa-se que são formadas por aberturas de seis, oito, dez e doze anéis (zeólitas de pequena, média e larga porosidade). Uma

série de zeólitas é composta de poliedros, estes incluem octaedros truncados (gaiola da sodalita ou β -*cage*, Figura 4.6), compostos de anéis de quatro e seis membros (átomos T), que podem ser ligados de várias maneiras para dar as estruturas das zeólitas fundamentais. A gaiola da sodalita, composta por vinte e quatro tetraedros, é geralmente representada esquematicamente como um polígono, sendo gerado ligando-se os centros dos tetraedros vizinhos. Cada vértice deste poliedro representa, então, um átomo de silício ou de alumínio e o ponto médio de cada átomo, o oxigênio (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 4.6 - Octaedros truncados como unidades estruturais de zeólitas



a) Gaiola da Sodalita (β -*cage*)



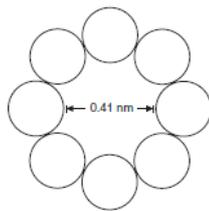
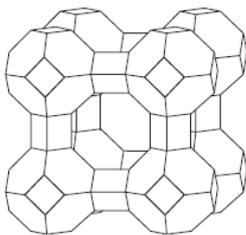
b) Esquema da Gaiola da Sodalita

Fonte: PAYRA; DUTTA, 2003.

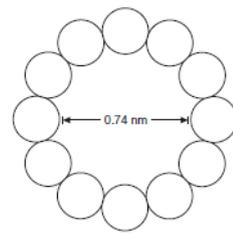
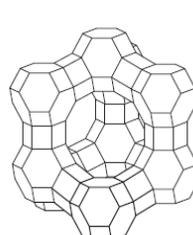
A estrutura da zeólita A, de poro estreito, é formada ligando as faces quadradas dos poliedros através de unidades cúbicas intermediárias. A cavidade formada pela ligação de oito octaedros truncados é conhecida como α -*cage*. A zeólita Y (faujasita), de poros largos, é formada quando os octaedros truncados são ligados entre si por prismas hexagonais (Figura 4.7) (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 4.7 – Exemplos de estruturas de zeólitas e seus anéis

a)



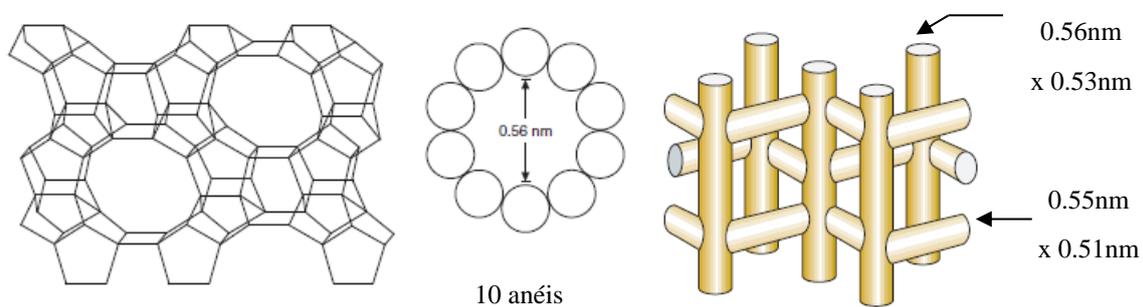
b)



Fonte: a) Zeólita A, b) Zeólita Y (faujasita). Adaptado de PAYRA; DUTTA, 2003.

Representantes das zeólitas de poros médios são as chamadas pentasil, que são ricas em silício. Em contraste com as estruturas descritas acima, os seus poliedros são compostos por anéis de cinco membros como unidades secundárias de construção. Essas unidades chamadas 5-1 são estruturalmente análogas ao metilciclopentano. A ligação das cadeias resultantes forma um sistema de poros bidimensionais, nos quais canais lineares ou em ziguezague são interceptados por canais lineares perpendiculares (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Zeólita ZSM-5 e seus sistemas de microporos e dimensões



Fonte: Adaptado de PAYRA; DUTTA, 2003; WEITKAMP, 2000.

Uma vantagem desse tipo é a estrutura de canal uniforme, em contraste com as zeólitas A e Y, cujas janelas dos poros proporcionam acesso a cavidades maiores. Um representante bem conhecido desta classe de zeólitas é ZSM-5.

Além de seletividade, as zeólitas demonstram acidez (sítios ácidos de Brønsted e Lewis) gerada por uma carga residual negativa na rede de óxidos. Cada centro tetraédrico de Al possui uma carga residual de -1. O excesso de carga negativa é neutralizado pela presença de cátions permutáveis, prótons ou complexos catiônicos. No interior dos poros encontram-se metais alcalinos ou alcalino-terrosos (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ etc), moléculas de água e outros complexos compatíveis com as dimensões dos poros.

Os sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas podem ser gerados através da introdução de íons amônio, seguido por tratamento térmico para converter NH_4^+ em NH_3 e H^+ , desempenhando um papel chave em muitas aplicações catalíticas. O craqueamento catalítico de destilados de petróleo pesado utilizando zeólita Y ultra-estável é um dos processos químicos mais importantes no mundo (TANABE; HÖLDERICH, 1999). Além disso, afirma-se que as zeólitas também são conhecidas por terem propriedades ácidas de Lewis (KIRICSI et al., 1994) e as que possuem íons de metais de transição substituídos isomorficamente para Si^{4+} mostram atividade catalítica notável em reações redox (TARAMASSO; PEREGO; NOTARI, 1980).

4.3 Sínteses de Zeólitas: Método Hidrotérmico

A cristalização de zeólitas naturais envolve escalas de tempo geológico (longos tempos e, em geral, altas pressões e temperaturas). Grandes cristais deste tipo de material crescem em cavidades de rochas vulcânicas ou metamórficas, na presença de soluções mineralizantes. Extensos depósitos de zeólitas naturais estão presentes em todos os oceanos e são usados em diversas aplicações, no entanto seu uso é menos adequado como catalisadores devido à presença de impurezas que são difíceis de eliminar. Em geral, as zeólitas sintéticas são preferidas para aplicações catalíticas (ERTL et al., 2008).

A síntese hidrotérmica é muito utilizada para a obtenção de materiais cristalinos, especialmente as zeólitas. Isto porque as condições hidrotérmicas podem aumentar a capacidade de solubilização da água, aumentar a solubilidade dos reagentes e, assim, melhorar a reatividade dos materiais fontes de silício e alumínio, levando à dissolução e ao rearranjo do gel primário formado na primeira fase, o que resulta num aumento da velocidade de nucleação e de cristalização (XU et al., 2007).

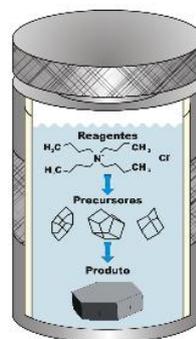
Esse processo de síntese aplicado às zeólitas corresponde à conversão de uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos, moléculas orgânicas e água, formando através desta solução supersaturada um alumino-silicato cristalino e microporoso. Esse complexo processo químico é chamado de zeolitização. Sílica coloidal, silicato de sódio, sílica ou alcóxidos de silício pirogênicos, tetrametil e tetraetil ortossilicato são fontes comuns de silício. Essas matérias-primas são diferentes no que diz respeito ao grau de polimerização do silicato. O alumínio pode ser introduzido via compostos como gibbsita, pseudoboemita, sais de aluminato, alcóxidos de alumínio ou como pó metálico. Moléculas orgânicas catiônicas e neutras são adicionadas como solventes ou como agentes de direção da estrutura (SDA's). Além de sílica, alumina e água, uma mistura de síntese de zeólita compreende, tipicamente, um metal alcalino ou alcalino-terroso, um composto orgânico ou uma combinação de um metal alcalino e um composto orgânico (KÜHL, 2001).

Quando os reagentes são misturados, um silicato de alumínio (hidrogel ou precipitado) é normalmente formado. Por exemplo, a adição de uma solução de aluminato de sódio a uma sílica sol aumenta a força iônica da solução, resultando na gelificação imediata, isto é, na desestabilização da sílica sol e na formação de uma rede de partículas de alumino-silicato coloidal. Embora o gel seja formado por um sistema particular, a transformação de gel para cristal ocorre na maioria das sínteses durante o processo de cristalização, que é mediada pela fase líquida (SERRANO; VAN GRIEKEN, 2001).

O processo típico de síntese de zeólita pelo método hidrotérmico consiste nas seguintes etapas (CUNDY; COX, 2005):

- Mistura dos reagentes amorfos, fontes de silício e alumínio, tais como silicato de sódio e aluminato de sódio, com uma fonte catiônica, em um meio fortemente básico, com agitação para formar um gel homogêneo;
- Envelhecimento do gel resultante;
- Cristalização em uma autoclave selada a uma temperatura elevada durante certo tempo (Figura 4.9). Por algum tempo, os reagentes continuam amorfos, este é o chamado período de indução. Depois, segue um maior ordenamento das espécies ou um período de ordenação, que logo se tornará em nucleação. À medida que os núcleos vão ganhando estabilidade e crescendo, cristais de zeólita muito pequenos podem ser detectáveis. O material amorfo vai “alimentando” a fase cristalina, promovendo o crescimento dos cristais até o ponto em que se considera o final da síntese.
- Recuperação dos cristais da zeólita com lavagem, secagem e calcinação para formar o produto final.

Figura 4.9 – Cristalização da zeólita em uma autoclave selada



Fonte: Autora (2017).

4.3.1 Processo de Cristalização

Generalizando algumas etapas no processo de cristalização, nas sínteses hidrotérmicas das zeólitas, temos: período de indução; nucleação e crescimento do cristal.

4.3.1.1 Período de Indução

O período de indução (τ) é o tempo necessário para que o primeiro cristal seja observado (em geral por DRX) pode ser equacionado da seguinte forma:

$$\tau = t_r + t_n + t_c \quad (4.2)$$

Em que t_r se refere a um tempo de relaxamento no qual as espécies se misturam distribuindo os íons em grupos moleculares, t_n indica o tempo para formação de um núcleo estável e t_c o tempo de crescimento até um tamanho detectável.

Esta fase tem início com a formação de um gel visível, que, em alguns casos, também pode ser coloidal, conhecida como fase amorfa primária e representa o produto inicial em estado de não equilíbrio formado pelo contato imediato entre os reagentes, tais como: aluminossilicatos amorfos, sílica coagulada e alumina precipitada. O pH e a concentração de sais, entre outros fatores, influenciam as características dessa mistura reacional. Com o tempo e o aumento da temperatura, a mistura chega a um estado intermediário pseudo-estacionário - ou fase amorfa secundária - em que se nota um pré-ordenamento das espécies de monômeros, oligômeros e/ou polímeros ionizados, tais como géis e/ou colóides de aluminossilicatos e sílica (WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK, 2003).

4.3.1.2 Nucleação

A nucleação pode ser definida como uma fase de transição em que um volume crítico de uma rede semi-organizada é transformado em uma estrutura suficientemente bem organizada, formando um centro viável de crescimento a partir do qual a rede cristalina irá crescer (WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK, 2003).

A nucleação primária, a partir de uma solução supersaturada, pode ser homogênea ou heterogênea (JACOBS, 1992). Esta é induzida por impurezas ou partículas estranhas presentes na solução, enquanto aquela ocorre espontaneamente. Sabe-se que a nucleação heterogênea pode ser suprimida por filtração dos diferentes solutos.

A nucleação secundária é induzida por cristais e é relevante para a técnica de semeadura (ERTL et al., 2008). Isto ocorre, preferencialmente, em determinadas condições de supersaturação, quando o crescimento preferencial em uma direção específica pode formar

pontas e arestas, que quebram e, assim, geram novos núcleos. Ou ainda, a nucleação secundária pode ocorrer por quebra mecânica das partículas maiores gerando novos núcleos (COSTA; FERREIRA; AGUIAR-SOUSA, 2002).

Nas sínteses de zeólitas, observa-se a ocorrência de mecanismo primário e/ou secundário na nucleação. Se o mecanismo for o primário, é mais provável que a nucleação ocorra pela via heterogênea sobre o gel da mistura reacional. O mecanismo secundário, geralmente, é impulsionado pela colocação de cristais já formados pela técnica de semeadura.

A técnica de semear cristais da fase desejada é uma prática comum, tendo em vista que reduz o tempo de síntese. As partículas inseridas servem de núcleo, considerando a adição de uma superfície sólida estável pronta para o crescimento. Dessa forma, a semente promove a redução no tempo de síntese, redução na formação de fases impuras e o controle de distribuição de tamanho das partículas com um crescimento uniforme.

4.3.1.3 Crescimento do Cristal

O crescimento pode ser entendido como o aumento linear das dimensões dos cristais com o tempo, ou seja, em um determinado tempo, há uma predominância de crescimento das partículas e dos núcleos estáveis gerados em detrimento do surgimento de novos núcleos.

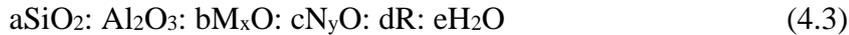
4.4 Fatores que Influenciam a Síntese de Zeólitas

Fatores como a composição da mistura reacional (proporção de silício e alumínio, presença de cátion inorgânico e agente orgânico direcionador de estrutura, quantidade de água etc), a natureza e a pureza dos reagentes, o pH do gel, a presença de semente, a temperatura de cristalização e as condições de envelhecimento desempenham papéis muito importantes na síntese hidrotérmica. Através da identificação e da escolha dos parâmetros ideais de síntese, é possível obter uma determinada fase cristalina com alto grau de pureza.

4.4.1 Composição Molar

Cada zeólita tem um domínio de composição bem definida. Vale ressaltar que a composição da mistura de síntese não é um parâmetro independente no processo de zeolitização, pois reflete em outros parâmetros indiretamente, como na alcalinidade, na natureza

e na quantidade de agentes orgânicos direcionadores de estruturas. A composição química de uma síntese específica, normalmente, é expressa como razões molares dos óxidos:



Em que M e N representam o metal (alcalino e/ou alcalino terroso) e R o agente orgânico direcionador de estruturas, enquanto que a-e são as relações molares.

As razões $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O} (\text{N}_y\text{O}):\text{SiO}_2$, $\text{R}:\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ são frequentemente manipuladas para otimizar um processo de zeolitização. As relações de composição influenciam a nucleação e a cinética de cristalização, a natureza da fase cristalina obtida, a composição da estrutura, a distribuição do Si e Al na rede, o tamanho dos cristais e a morfologia (DAI et al., 1986). Por exemplo, as sínteses de ZSM-5 e mordenita, isentas de produtos orgânicos, demonstraram ser dependentes da razão $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, bem como da razão $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, em relação a ZSM-5, é preferível a alta razão $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ e a baixa razão $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ no gel (ERTL et al., 2008).

Na tabela 4.4, Costa, Ferreira e Aguiar-Sousa (2002), relatam os principais efeitos das relações molares dos parâmetros de síntese, a saber:

Tabela 4.4 – Parâmetros de sínteses

Variável	Razão	Principal Efeito
Alumínio	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Estrutura
Água	$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	Mecanismo e Velocidade de Cristalização
Mineralizante	$\text{OH}^- \text{ ou } \text{F}^- / \text{SiO}_2$	Grau de oligomerização dos silicatos
Cátions	$\text{M}^+ / \text{SiO}_2$	Estrutura, distribuição de cátions
Direcionador	$\text{R}(\text{orgânico}) / \text{SiO}_2$	Tipo de estrutura e conteúdo de alumínio
Semente	Semente/ SiO_2	Estrutura, cinética

Fonte: COSTA; FERREIRA; AGUIAR-SOUSA, 2002.

A utilização de meios aquosos tem sido considerada bem-sucedida para o crescimento de zeólitas. Porém, é possível a utilização de outros meios não aquosos para tal crescimento, tais como os álcoois (por exemplo, o etanol). O potencial de uso de solventes orgânicos na

zeolitização é influenciado pela viscosidade e pela sua permissividade elétrica relativa, sendo esta última propriedade que influencia grandemente a capacidade de solvatação (JANSEN, 1991). Nesse sentido, afirma-se que a síntese não aquosa é uma das técnicas utilizadas para fazer crescer grandes cristais de zeólitas (LETHBRIDGE et al., 2005). Um método de síntese para preparar cristais em escala milimétrica e morfologicamente bem definidos utilizando sistemas não aquosos foi relatado por Kuperman et al., 1993.

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

As zeólitas geralmente são descritas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al, ou pela razão molar dos óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conhecida como *Sílica Alumina Ratio* (SAR).

A evolução precoce de zeólitas, baseada na estrutura com o aumento da composição Si/Al, nas décadas de 1950 a 1970 está resumida na Tabela 4.5. As quatro categorias são: (i) "baixa", (ii) "intermediária", (iii) "alta" de sílica zeólitas e (iv) "sílica" peneiras moleculares (KULPRATHIPANJA, 2010).

As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, havendo, em algumas ocorrências, minerais de sílica intermediária. As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor Si/Al (KULPRATHIPANJA, 2010).

A estabilidade térmica aumenta cerca de 700 °C nas zeólitas de baixos teores de sílica para 1300 °C em peneiras moleculares de sílica. A acidez tende a aumentar a força com o incremento da razão em Si/Al. Com o aumento dessa relação Si/Al, a concentração de cátions e a capacidade de troca iônica (proporcional ao teor de alumínio) diminuem (KULPRATHIPANJA, 2010).

As zeólitas de baixa sílica, representadas por zeólitas A e X, são saturadas de alumínio, têm alta concentração de cátions e apresentam melhores propriedades de adsorção, considerando sua capacidade, seu tamanho do poro e seus sistemas de canais tridimensionais. Elas representam superfícies altamente heterogêneas e seletivas, fortemente hidrofílicas (KULPRATHIPANJA, 2010).

Tabela 4.5 – A evolução inicial de materiais de peneira molecular de aluminossilicato

Categorias	Composição Si/Al	Zeólitas	Seletividade da superfície
Baixa	1 a 1,5	A, X	Hidrofilico
Intermediária	~ 2 a 5	Zeólitas naturais: erionita, clinoptilolita, mordenita Zeólitas sintéticas: Y, L, mordenita – poro largo, ômega	Hidrofilico
Alta	~ 10 a 100	Modificação termoquímica da estrutura: Variantes de Y, mordenita, erionita Síntese direta: ZSM-5, ZSM- 11, ZSM-12, beta, silicalita	Hidrofóbica
Peneira molecular Sílica	> 100	silicalita, silicalita fluorada, silicalita-2	Hidrofóbica

Fonte: Adaptado de KULPRATHIPANJA, 2010.

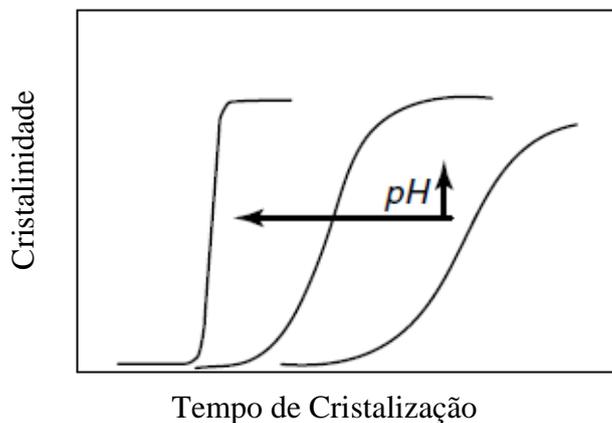
Em resumo, quando se comparam as propriedades das zeólitas de baixo e de intermediário teores de sílica com aquelas de elevado teor e com as peneiras moleculares, as propriedades resultantes permitem que aquelas removam a água de produtos orgânicos, promovam separações e catálises em vapor seco. Em contraste, estas últimas podem remover e recuperar produtos orgânicos a partir de correntes de água, além de efetuarem separações e catálises na presença de água (KULPRATHIPANJA, 2010).

4.4.3 Agentes Mineralizantes

A maioria das cristalizações das zeólitas é realizada sob condições alcalinas, com o pH da solução de síntese geralmente entre nove e treze. Os ânions OH^- cumprem um papel crucial na função catalítica no campo de cristalizações inorgânicas, definida como a mineralização ou função mobilizadora. As taxas de nucleação, bem como as de cristalização, são influenciadas pela alcalinidade do meio. Além disso, a alcalinidade tem um impacto sobre a razão Si:Al do produto e sobre o aspecto final dos cristais da zeólita. Vale ressaltar, ainda, que a própria alcalinidade, no entanto, muda durante o processo de zeolitização.

O papel do agente mineralizante é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de silicato de alumínio amorfo a uma taxa adequada. Precursores complexos, solúveis e adequados têm átomos Si^{+4} e Al^{+3} em coordenação tetraédrica e contêm ligantes condensáveis (GUTH et al., 1990). O agente mineralizante é indispensável para se chegar a um estado supersaturado, o qual faz com que a nucleação e o crescimento do cristal sejam possíveis (GUTH et al., 1990; BARRER, 1981). Em geral, um aumento do pH irá acelerar o crescimento do cristal e reduzir o período de indução de antes da formação dos núcleos viáveis, já que reforça a concentração do precursor (BARRER, 1981). Esse efeito da alcalinidade sobre a cinética de cristalização é explicado esquematicamente na Figura 4.10 (HAYHURST et al., 1988).

Figura 4.10 - Efeito da alcalinidade sobre a cinética de cristalização



Fonte: HAYHURST et al., 1988.

4.4.4 Agentes Direcionadores de Estruturas (SDA's)

Os *templates*, também conhecidos como agentes direcionadores de estruturas - SDA, são espécies presentes na mistura de reação, que, em termos cinéticos e termodinâmicos gerais, contribuem de várias maneiras para a formação da estrutura da zeólita durante o seu processo de síntese. Eles influenciam na gelificação, na formação dos precursores, na nucleação e no processo de crescimento de cristais. O template organiza os oligômeros de aluminossilicato em uma geometria particular e, como resultado, fornece espécies precursoras para a nucleação e o crescimento modelado da estrutura da zeólita (GILSON, 1992; LOK; CANNAN, MESSINA, 1983). A incorporação de templates nos microporos da zeólita reduz o potencial químico desta, diminuindo, assim, sua energia interfacial. Além disso, a inclusão daquele no microporo da zeólita contribui para a estabilidade para novas interações (ligação de hidrogênio, eletrostáticas

e de *van der Waals*) e também controla a formação de uma topologia particular através de fatores geométricos (forma e tamanho) (GUTH et al., 1990).

Não restam dúvidas de que as alterações na densidade de carga provocadas pelas propriedades geométricas e físicas do template serão refletidas na composição química (razão Si/Al) de uma determinada topologia. Nesse sentido, a capacidade de prever o que é necessário para um determinado modelo de estrutura e de composição tem sido procurada (GUTH et al., 1990; GIES; MARLER, 1992). Para exemplificar, na síntese à base de silicato, o uso de templates tem sido utilizado com sucesso para forçar a formação das zeólitas com os sistemas de canais multidimensionais (LOBO et al., 1994; ZONES; OLMSTEAD; SANTILLI, 1992).

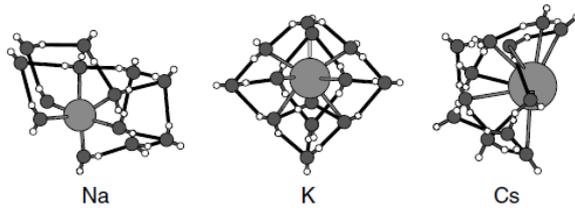
Na seleção de possíveis modelos, devem-se ter em mente o potencial de modelagem de uma molécula candidata, que inclui a solubilidade na solução, a estabilidade em condições de síntese, a compatibilidade estérica e a estabilidade da estrutura. A possibilidade de retirar o template, sem destruir a estrutura, também pode ser um problema prático importante (GUTH et al., 1990).

4.4.5 Cátions

Em solução aquosa, os cátions são conhecidos por influenciarem a ordenação das moléculas de água e, com base nessa influência, os conceitos de agentes *structure-making* (confeção de estrutura) e de *structure-breaking* (quebra de estrutura) foram introduzidos (GILSON, 1992; McCORMICK; BELL, 1989; IIER, 1979), a saber:

- *Structure-making*: são pequenos cátions (por exemplo, Na^+ e Li^+) que interagem fortemente com as moléculas de água devido a sua elevada densidade de carga. Como resultado dessa interação, as ligações originais de hidrogênio na rede de água são quebradas e as moléculas de água são de forma decisiva organizadas em torno dos cátions (GILSON, 1992). A forte interação entre o cátion (M) e um átomo de oxigênio das moléculas de água ($\text{M}^+\text{-O}$) conduzem à formação de uma rede de moléculas de água ligadas por hidrogênio em torno do cátion (ver Figura 4.11). O pequeno Na^+ tem claramente um efeito significativo de reorganização sobre a estrutura da água, dominada pelo primeiro arranjo octaédrico desta em torno do íon. O Cs^+ não interfere de forma acentuada na interação água-água nesta substância pura. A força do efeito de K^+ sobre a estrutura hídrica local situa-se entre Na^+ e Cs^+ (McCORMICK; BELL, 1989).

Figura 4.11 – Rede organizada de moléculas de água otimizada pela geometria dos cátions



Fonte: IIER, 1979.

Tem sido proposto que a rede organizada de moléculas de água que rodeia os cátions pode ser (parcialmente) substituída por tetraedros de silicato e de aluminato. Átomos de oxigênio da sílica substituem os átomos de oxigênio das moléculas de água, formando estruturas em forma de gaiola (JANSEN, 1991; McCORMICK; BELL, 1989). Ao utilizar RMN de ^{29}Si , observou-se um aumento da quantidade de estruturas em forma de gaiola para soluções de silicato contendo metais alcalinos, com o aumento do tamanho do cátion. Já para uma relação fixa de silicato, observou-se que as mudanças na alcalinidade da mistura são insignificantes, utilizando cátions alcalinos com tamanhos diferentes. Esse efeito foi atribuído a interações de cátions-ânions (McCORMICK; BELL; RADKE, 1988).

A formação de estruturas específicas depende principalmente das interações hidrofóbicas - hidrofílicas e das interações estéricas dos cátions orgânicos com o seu meio circundante. O efeito de orientar a estrutura dos compostos orgânicos, aminas e amônio pode ser inibido pela presença de íons de metais alcalinos (HASEGAWA; SAKKA, 1989). A perturbação entre a interação dos cátions orgânicos e as moléculas de água por hidratação dos íons alcalinos pode ser responsável por esta inibição (HASEGAWA; SAKKA, 1989). Outra explicação pode ser a competição entre as espécies de templates, os cátions de metais alcalinos e orgânicos, resultando em uma mistura de espécies moleculares de silicato.

A complexidade estrutural das zeólitas ocorre devido às várias maneiras pelas quais os grupos tetraédricos são ligados através da partilha comum de íons de oxigênio para formar complexos polinucleares. Uma variação considerável na composição química resulta da substituição de cátions, como os listados na Tabela 4.6 (BRECK, 1974).

Tabela 4.6 - Coordenação de cátions com oxigênio em estruturas de silicato

Íon	Raio (Å)	Raio proporcional	Coordenação	Força de ligação
B ⁺³	0,20	0,20	3, 4	1 ou ¾
Be ⁺²	0,31	0,25	4	½
Li ⁺	0,60	0,34	4	¼
Si ⁺⁴	0,41	0,37	4, 6	1
P ⁺⁵	0,34	0,34	4, 6	5/4 ou 5/6
Al ⁺³	0,50	0,41	4, 5, 6	3/4 ou ½
Ge ⁺⁴	0,44	0,43	4, 6	1 ou 2/3
Ga ⁺³	0,62	0,46	4, 6	3/4 ou ½
Mg ⁺²	0,65	0,47	6	1/3
Na ⁺	0,95	0,54	6, 8	1/6 ou 1/8
Ca ⁺²	0,99	0,67	7, 8, 9	¼
K ⁺	1,33	0,75	6, 7, 8, 9, 10, 12	1/9
NH ⁺⁴	1,5	0,85	9, 12	1/9 ou 1/12

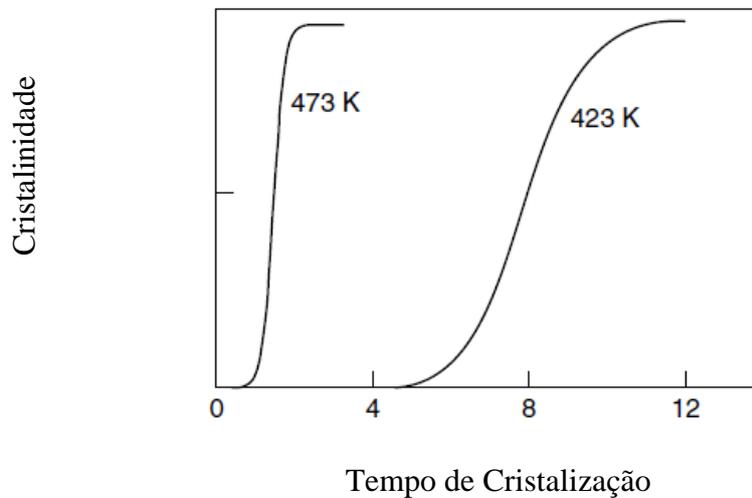
Fonte: BRECK, 1974.

4.4.6 Temperatura e Tempo de Cristalização

Em geral, a cristalização é um processo ativado e, dentro dos limites certos de temperatura, exerce uma influência positiva sobre a zeolitização. As taxas de crescimento do cristal estão expressas como taxas de crescimento linear, calculadas como $k = 0,5 \delta l / \delta t$, com l sendo o comprimento do cristal.

Com o aumento da temperatura, a curva de cristalização se torna mais íngreme e ocorre uma diminuição nos tempos de cristalização, como ilustrado na Figura 4.12, para a síntese de mordenita.

Figura 4.12 – Impacto da temperatura na cinética de cristalização da zeólita mordenita



Fonte: BARRER, 1982.

Uma vez que, durante a cristalização, o produto sólido geralmente consiste de uma mistura de zeólita, de sólido amorfo que não reagiu e de espécies precursoras parcialmente transformadas, a cristalinidade do produto aumenta com o tempo. No entanto, as zeólitas são fases metaestáveis e a cristalização é regida pela ocorrência de sucessivas transformações de fases, o que é conhecido como a regra de Ostwald. A fase menos termodinamicamente favorável cristaliza primeiro, é substituída sucessivamente por fases mais estáveis e, muitas vezes, mais densas (BARRER, 1982).

A temperatura também influencia a natureza na fase da zeólita cristalizada. Temperaturas elevadas geram fases mais densas e para sínteses em condições hidrotérmicas, a porcentagem de água na fase líquida (que estabiliza os produtos porosos por enchimento dos poros) diminui. Portanto, existe um limite de temperatura para a formação de cada zeólita. O uso de moléculas de preenchimento não volátil em substituição à água, a princípio, permite sínteses a altas temperaturas, gerando estruturas porosas abertas (BARRER, 1982).

4.4.7 Sementes de Cristalização

A semeadura é uma técnica na qual o sistema supersaturado é inoculado com pequenas partículas de material a ser cristalizado. Essas partículas de sementes (cristais) aumentam de tamanho à medida em que o material cristalino é depositado sobre elas (BARRER, 1981). Por uma operação de semeadura, a fase de nucleação é contornada e o período de indução eliminado (McCORMICK; BELL, 1989).

Como a área de superfície fornecida pelos cristais de semente é maior do que a proporcionada por núcleos frescos, a técnica de semeadura fornece condições favoráveis para medir taxas de crescimento linear.

Sínteses de zeólitas assistidas por sementes têm sido utilizadas principalmente para aumentar a taxa de cristalização ou para controlar a pureza e as propriedades (por exemplo, o tamanho do cristal) dos produtos. Na década de 1960, Kerr investigou os fatores que afetam a formação de zeólitas (A, B, e X) e mostrou que a presença de cristais de semente de zeólita elimina o período de indução (KERR, 1966; KERR, 1968).

4.4.8 Moléculas Neutras

A água é uma molécula neutra muito importante por agir como *template*, pela interação com cátions, por sua capacidade de solvente e hidrólise, além de aumentar a formação de uma estrutura zeolítica durante o crescimento do cristal, preenchendo o sistema de microporos como molécula convidada (hóspede), estabilizando, assim, as estruturas dos óxidos porosos. O modelo atua sobre um nível acima do molecular, assumindo o papel de preenchimento do vazio, em vez de intervir em escala molecular na formação de precursores. Pela seleção de espécies precursoras com formas apropriadas, esse efeito supramolecular pode dirigir a síntese para a formação de uma estrutura desejada. Comportamento semelhante foi demonstrado no caso da síntese de zeólitas tipo LTA ou EMT, utilizando complexos orgânicos (CORMA et al., 2004) ou éteres coroa (DELPRATO et al., 1990), respectivamente.

Outras moléculas neutras que atuam como modelos são éteres, alcoóis, dióis e trióis (JANSEN, 1991; GUTH et al., 1990). Aminas geralmente estão presentes na forma protonada e devem ser classificadas como espécies carregadas.

Moléculas neutras, bem como cátions ou pares de íons, são capazes de cumprir essas funções de estrutura, de composição e funções de direcionamento de um *template*. Cada um desses três tipos pode ser de natureza orgânica ou inorgânica.

4.5 Zeólita ZSM-12

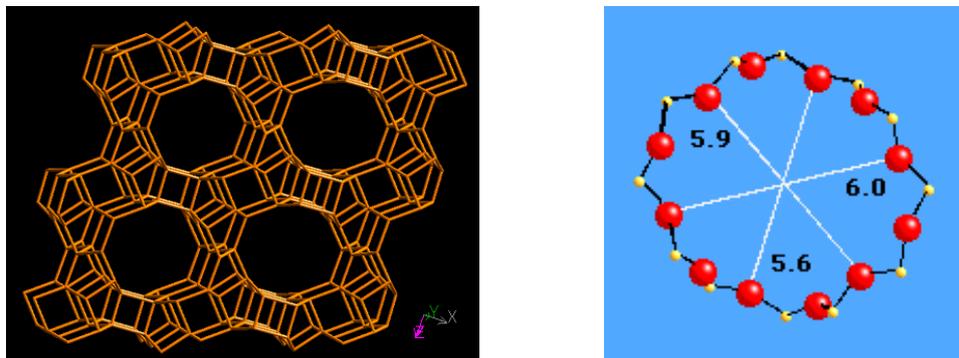
A família das zeólitas ZSM começou a ser produzida em 1972 pelas indústrias *Mobil* e *Union Carbide*, através da inserção de “*templates*” ou “direcionadores orgânicos” nas suas sínteses. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (SZOSTAK, 1989)

A ZSM-12 é um membro da família pentasil, desenvolvida pela *Mobil Corporation*, possui um alto teor de sílica e foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin (1974), sendo uma das primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas.

A ZSM-12 possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica, formados por anéis de doze tetraedros TO_4 , com diâmetro de $5,6 \times 6,0 \text{ \AA}$ (Figura 4.13) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, sendo considerada uma zeólita de poros grandes (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007). A ZSM-12 apresenta fórmula química $[Na_n(H_2O)_8][Al_nSi_{56-n}O_{112}]$, com $n < 5$, possui a denominação de MTW (FTC) segundo a IZA (GOPAL; YOO; SMIRNIOTIS, 2001).

Os parâmetros de rede da sua célula unitária encontrados por Fyfe et al. (1990), através do método de refinamento Rietveld, são: $a = 24,8630 \text{ \AA}$, $b = 5,01238 \text{ \AA}$, $c = 24,3275 \text{ \AA}$ em $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107,7215^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

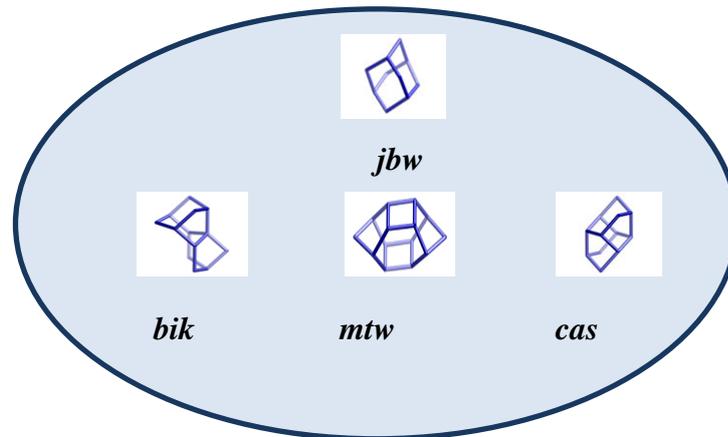
Figura 4.13 – Representação dos anéis de doze membros e da estrutura tridimensional da ZSM-12



Fonte: < <http://www.iza-structure.org/data-bases>>. Acesso em jan. 2017.

A zeólita do tipo MTW tem quatro CBU's de bik, cas, jbw e mtw, de acordo com a *International Zeolite Association* (Figura 4.14).

Figura 4.14 - CBU's da zeólita ZSM-12



Fonte: <<http://www.iza-structure.org/data-bases>>. Acesso em jan. 2017.

4.5.1 Síntese da Zeólita ZSM-12 (MTW)

Na literatura, existem muitos relatos sobre a síntese da zeólita ZSM-12 usando vários agentes orgânicos direcionadores de estruturas, começando com a obra de Rosinski e Rubin (1974), dietil sulfato e trietilamina.

Gopal, Yoo e Smirniotis (2001), na presença do agente direcionador de estruturas, hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) sintetizaram a ZSM-12 a uma temperatura de 160 °C, em 5,5 dias, pelo método hidrotérmico, a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 80 \text{SiO}_2 : 10 \text{TEAOH} : 1015 \text{H}_2\text{O}$.

Giordano e Robson (2001) utilizando a seguinte composição química: $10 \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 100 \text{SiO}_2 : 2000 \text{H}_2\text{O} : 20 \text{MTEABr}$, sendo o hidróxido de alumínio hidratado a fonte de alumínio, sintetizou a ZSM-12 em 6 dias a 140 °C.

Yoo et al., (2003a) sintetizaram a ZSM-12 em 3,5 dias a uma temperatura de 160 °C na presença do brometo de tetraetilamônio.

A zeólita ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotermicamente a partir de uma mistura reacional com $\text{pH} > 7$, contendo sílica amorfa como fonte de silício, hidróxido de sódio como fonte de Na e pseudoboemita catapal B como fonte de alumínio, na presença de um agente orgânico direcionador de estrutura (cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl) e com água destilada como solvente, na temperatura de 140 °C, por um período de 6 dias (ARAÚJO, et al. 2005).

4.5.2 Aplicações da Zeólita ZSM-12 (MTW)

A ZSM-12 tem sido usada extensivamente na indústria como adsorventes, trocadores iônicos e como catalisadores. Dentre as várias zeólitas de interesse industrial, a ZSM-12 (MTW), na sua forma ácida, vem se destacando como catalisador em alguns processos de refino de petróleo, como o hidrocraqueamento e o craqueamento de hidrocarbonetos, devido à excelente seletividade de forma (BIGOT; PEUCH, 1998). Silva (2004) estudou o seu uso, como suporte para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, em um processo denominado de síntese de *Fischer-Tropsch* (SFT).

Além disso, a ZSM-12 pode ser aplicada em reações de hidroisomerização de n-parafinas a parafinas ramificadas. Tais reações são de grande interesse industrial, considerando que estas possuem um elevado grau de octanagem e podem, dessa forma, diminuir a proporção de aromáticos e olefinas utilizados na produção de gasolina (SMIRNIOTIS; ZHANG; GOPAL, 2004).

Em decorrência de sua excelente seletividade de forma, a ZSM-12 pode ser utilizada nas reações de alquilação do tolueno com metanol para formar os isômeros do xileno. Um dos produtos formados nessa reação é o para-xileno, o qual é composto por uma molécula aromática de alto valor industrial, utilizada como matéria-prima para a formação de ácido tereftálico (ácido 1,4-benzoldicarboxílico) e este é usado na produção de fibras de poliéster (JOSHI et al., 2007).

O papel central da ZSM-12, seu tamanho e sua morfologia foram recentemente demonstrados para a hidroisomerização de n-hexadecano (MEHLA et al., 2013). Esse estudo mostrou que os microcristais de ZSM-12, com dimensões pequenas, apresentaram maior rendimento e seletividade para produtos monos ramificados (isômeros). Além disso, considerando a importância das zeólitas nanométricas na catálise e na separação, uma maior redução de seu tamanho possibilita melhorar consideravelmente o seu desempenho (MINTOVA; GILSON; VALTCHEV, 2013).

Na busca de alternativas para os catalisadores anel de 10 membros com performances catalíticas superiores, a ZSM-12, como um candidato mais interessante, apresenta propriedades de superfície semelhantes às zeólitas com poros de tamanho médio, juntamente com muitos outros recursos. Em primeiro lugar, o tamanho consideravelmente maior do poro permite que a ZSM-12 possa acomodar espécies intermediárias volumosas, melhorando a eficácia catalítica em algumas aplicações, como discutido por Wang et al., (2011), em uma publicação intitulada "0,3 Å faz a diferença". Em segundo lugar, a difusão no interior dos canais unidimensionais

dessa estrutura fornece capacidade de prender pequenas moléculas entre moléculas grandes fortemente adsorvidas. Essa propriedade atraente foi explorada para capturar pequenos hidrocarbonetos não queimados, junto com os gases de escape de automóveis, durante o período de arranque a frio (SARSHAR et al., 2009).

Finalmente, os canais lineares não conectados de interligação da ZSM-12 dificultam a desativação do catalisador por depósitos carbonáceos, proporcionando estabilidade catalítica superior em uma variedade de reações de conversão de hidrocarbonetos (ZHANG; SMIRNIOTIS, 1999; YOO; SMIRNIOTIS, 2003b; GOPAL; SMIRNIOTIS, 2003b; KATOVIC et al., 2000).

Por causa de suas propriedades benéficas, a ZSM-12 está se tornando o foco de numerosos estudos catalíticos à procura de um catalisador otimizado seletivo, especialmente para as reações que ocorrem em refino de petróleo, como a isomerização, a alquilação, a hidroisomerização, o hidrocraqueamento e a oligomerização (GOPAL; SMIRNIOTIS, 2003b; KATOVIC et al., 2000; GOPAL; ZHANG; SMIRNIOTIS, 2003a; GRIGOR'EVA et al., 2010; WU et al., 2010; DIMITROV et al., 2011; LI et al., 2011; CHOKKALINGAM et al., 2013; LI et al., 2014; MURAZA, 2015).

O grande desempenho da ZSM-12, decorrente de seu sistema de canais intrincados, pode ser ainda melhorado através da otimização de suas outras características para além das suas propriedades texturais, incluindo também a estrutura ácida, a pureza da fase, o tamanho do cristal e a morfologia. Especialmente, o tamanho de cristal e a morfologia são de grande importância no controle da seletividade e na desativação de um catalisador de zeólita (MEHLA et al., 2013; MARTENS; JACOBS, 2001).

Recentemente, zeólitas do tipo MTW ($\text{Si/Al} = 100$) de tamanho nanométrico (abaixo de 240 nm) exibiram uma conversão mais elevada na metilação de 2-metilnaftaleno (2-MN) sob condições de reação de alta pressão, utilizando um reator de tipo descontínuo (WATANABE et al., 2017).

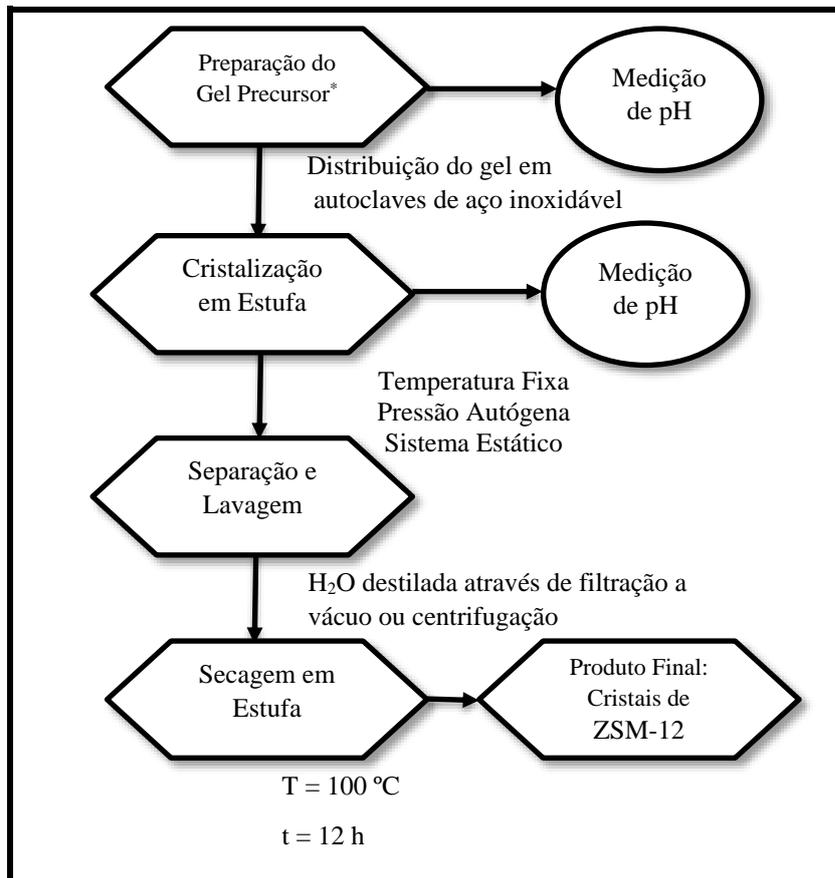
5 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo.

5.1 Sínteses da ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico de cristalização de acordo com o fluxograma da Figura 5.1. Esse método envolve três etapas: (1^a) preparação do gel precursor; (2^a) cristalização e (3^a) separação, lavagem e secagem do produto.

Figura 5.1 - Fluxograma do método de síntese hidrotérmico da ZSM-12



Fonte: Autora (2017); * Processo descrito na Figura 5.2

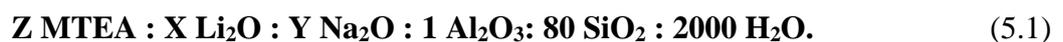
A Tabela 5.1 relaciona os reagentes utilizados para se alcançar a composição das misturas de sínteses com suas respectivas características, a saber:

Tabela 5.1 – Reagentes das misturas de sínteses da ZSM-12

Reagentes	Características
Fonte de silício: Sílica Gel 60	95 % de teor de pureza, Fluka
Fonte de silício: Sílica Fumed	98 % de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Fonte de alumínio: Pseudoboemita Catapal [®] B	72 % de teor de pureza, Sasol
Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio	53 % de teor de pureza, Merck
Cátion Inorgânico: Hidróxido de Sódio	75,90 % de teor de pureza, Merck
Cátion Inorgânico: Hidróxido de Lítio	45,33 % de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Agente Orgânico Direcionador de Estrutura: Cloreto de Metiltrietilamônio – MTEACl	97 % de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Sementes de Cristalização	Amostra de ZSM-12 altamente cristalina
Solvente	Água destilada

Fonte: Autora (2017).

A partir da análise da literatura publicada, a síntese da zeólita ZSM-12 foi definida com a seguinte composição, adaptada da metodologia por Araújo, et al. (2005), para a mistura reacional, pelo método hidrotérmico:



Essa composição corresponde as seguintes razões molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = W$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,125$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$.

Em que:

$Z = 0, 7, 14$ e 20

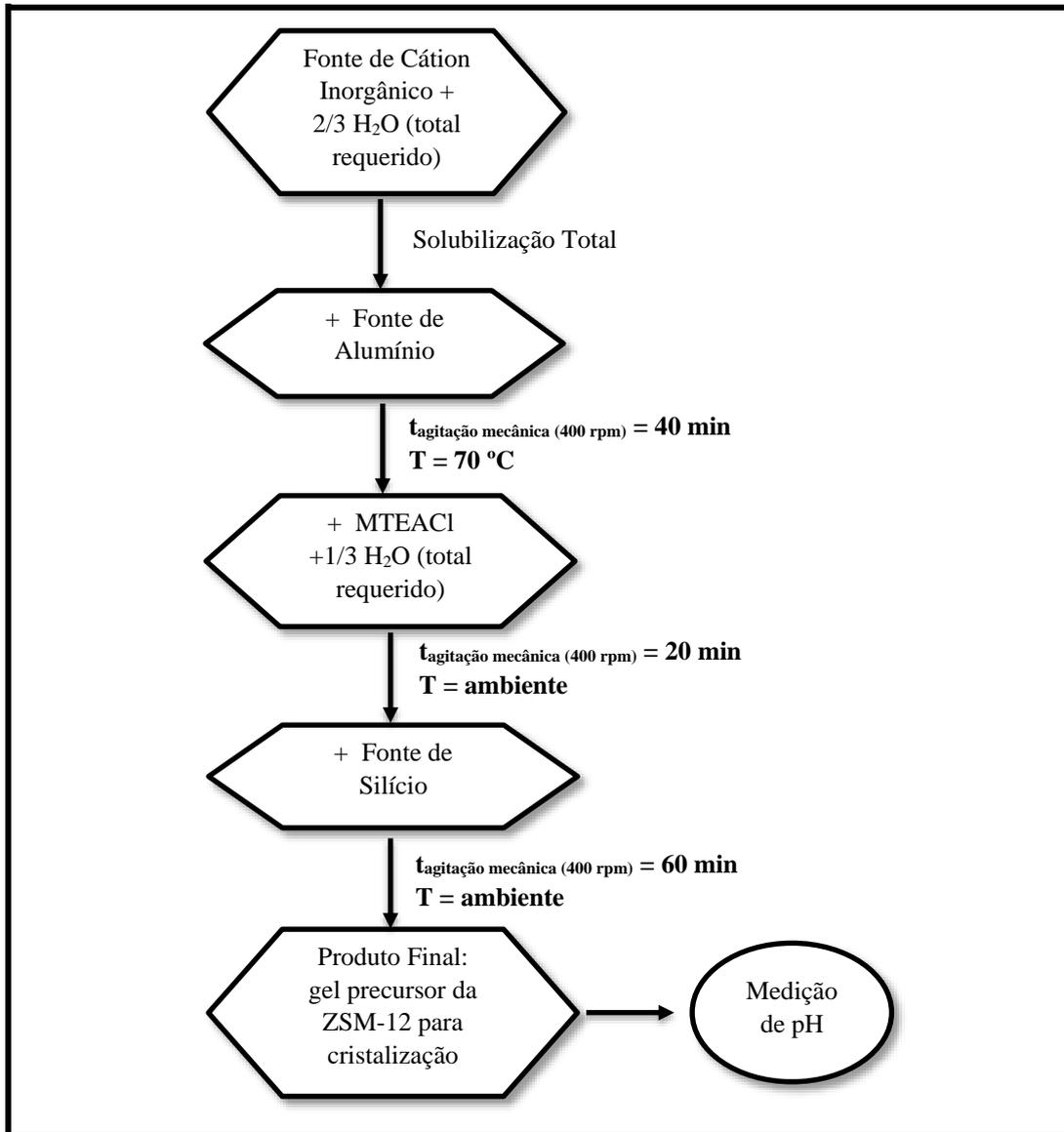
$\text{M}_2\text{O} = X + Y = 10$

$W = Z/80$

5.1.1 Preparação do Gel Precursor

O Fluxograma (Figura 5.2) resume as etapas da preparação do gel precursor.

Figura 5.2 – Fluxograma de preparação do gel precursor da ZSM-12



Fonte: Autora (2017).

Tal procedimento é realizado a partir das seguintes etapas:

1. Solubilização total da fonte de cátion inorgânico em 2/3 da quantidade total de água destilada requerida na síntese;
2. Adição da fonte de alumínio;
3. Agitação mecânica (400 rpm (rotações por minuto)), durante 40 minutos, a $T = 70\text{ °C}$;

4. Adição do agente orgânico direcionador de estrutura dissolvido na quantidade restante de água destilada;
5. Agitação mecânica durante 20 minutos a T ambiente;
6. Adição lenta da fonte de sílica;
7. Homogeneização mecânica durante 60 minutos a T ambiente;
8. Finalmente, obtém-se o gel precursor da ZSM-12. Ao final do período, efetuou-se a medição do pH do gel.

5.1.2 Cristalização

Para o processo de cristalização do gel, a mistura reacional obtida foi distribuída quantitativamente em cadinhos de teflon, cada cadinho foi introduzido em uma autoclave de aço inoxidável e o conjunto foi colocado em uma estufa. Após determinados intervalos de tempo, cada autoclave foi retirada da estufa, resfriada até temperatura ambiente e realizada medição de pH.

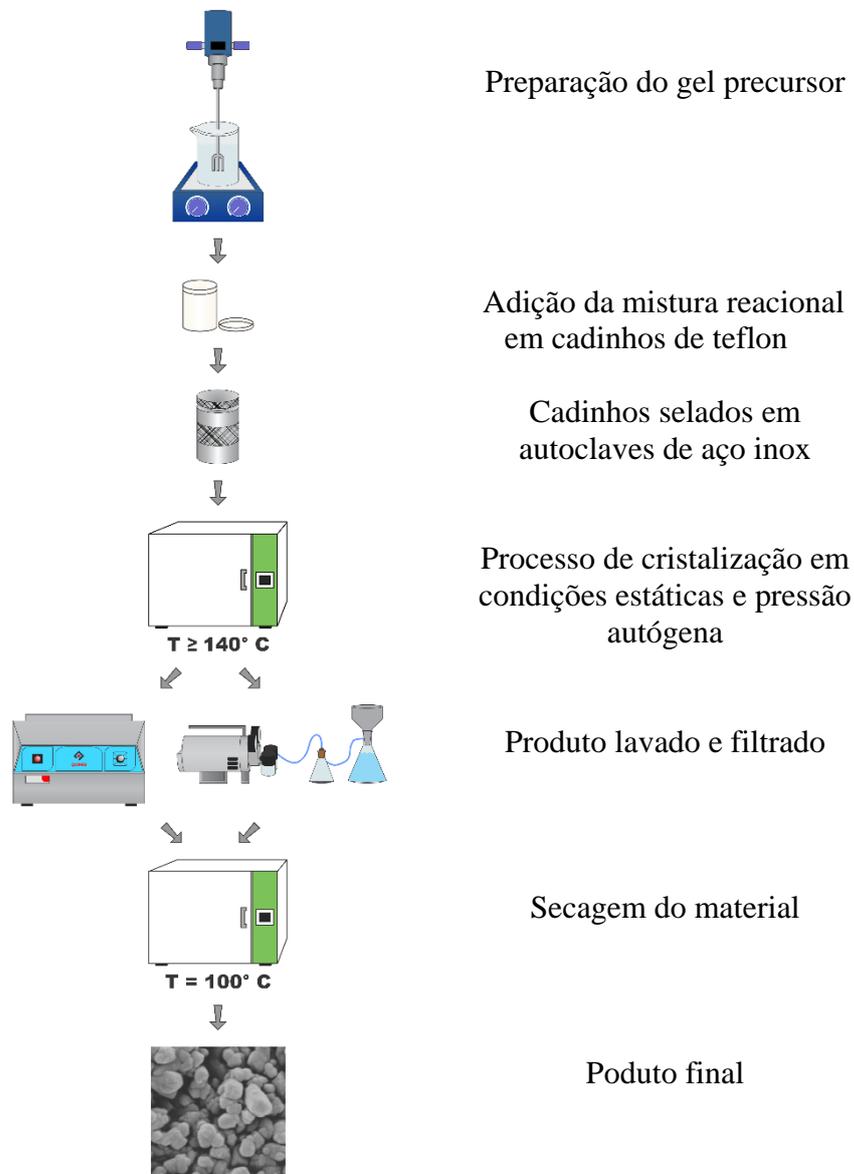
Vale ressaltar que o processo de cristalização foi realizado em condições estáticas, sob pressão autógena, na temperatura selecionada.

5.1.3 Separação, Lavagem e Secagem do Produto

O produto contido no cadinho foi separado do licor-mãe de acordo com o tamanho dos cristais, por filtração a vácuo ou centrifugação (materiais mais densos), lavado com água destilada aquecida até pH próximo a 7 e seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

A Figura 5.3 ilustra o processo completo do método hidrotérmico de síntese da ZSM-12.

Figura 5.3 – Ilustração do processo do método hidrotérmico de síntese da ZSM-12



Fonte: Autora (2017).

Neste estudo existem dois tipos distintos de amostras: Z12-X-Y e HZ12-X-Y.

Sendo que:

Z = significa que a amostra é da síntese de uma zeólita.

HZ = significa que a amostra é uma zeólita na forma ácida.

12 = indica o tipo de estrutura da zeólita a ser alcançada (ZSM-12).

X = numeração da síntese.

Y = tempo de síntese.

As fases sólidas dos produtos das sínteses foram caracterizadas por difratometria de raios X, algumas amostras selecionadas pelas demais técnicas de caracterização.

5.2 Avaliação dos Parâmetros de Sínteses da ZSM-12 (MTW)

Novas rotas na preparação da estrutura zeolítica ZSM-12, mais econômicas, foram avaliadas através de modificações dos seus parâmetros de sínteses.

5.2.1 Temperatura

Com o objetivo de se alcançar a composição das misturas de sínteses, foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio; pseudoboemita Catapal[®]B; cloreto de metiltriethylamônio - MTEACL; sílica gel 60 e água destilada como solvente. Foi utilizada a seguinte proporção:



Essa composição corresponde às respectivas razões molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,125$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$.

Os procedimentos utilizados foram descritos nos tópicos 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3, com as respectivas temperaturas de cristalização: 140 °C (Z12-01); 150 °C (Z12-02); 160 °C (Z12-03) e 170 °C (Z12-04). As amostras foram analisadas em diferentes tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h.

5.2.2 Fonte de Alumínio

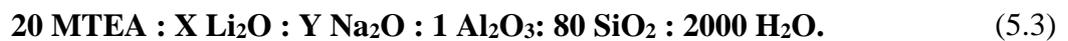
A composição da mistura reacional empregada nessas sínteses foi idêntica àquela utilizada na Equação (5.2), sendo realizados experimentos com o aluminato de sódio (Z12-05 e Z12-06) para comparação com a pseudoboemita Catapal[®]B (Z12-03 e Z12-04), mantendo-se o hidróxido de sódio, o cloreto de metiltriethylamônio – MTEACL, a sílica gel 60 e a água destilada como solvente.

Os experimentos realizados foram descritos nos tópicos 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3, com as respectivas temperaturas de cristalização: 160 °C (Z12-05) e 170 °C (Z12-06), já que estas

temperaturas apresentaram melhor tempo de sínteses no estudo sobre o efeito da temperatura. As amostras foram analisadas em diferentes tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h.

5.2.3 Cátion Inorgânico

Os seguintes reagentes foram utilizados com o objetivo de se alcançar a composição das misturas de sínteses: hidróxido de sódio; hidróxido de lítio; pseudoboemita Catapal®B; cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl; a sílica gel 60 e a água destilada como solvente.



Mantendo-se a composição correspondente às seguintes razões molares:

$SiO_2/Al_2O_3 = 80$; $OH/SiO_2 = 0,25$; $MTEA^+/SiO_2 = 0,25$; $M_2O/SiO_2 = 0,125$ e $H_2O/SiO_2 = 25$.

a) $Li/(Na+Li) = 0,25$



b) $Li/(Na+Li) = 0,50$



c) $Li/(Na+Li) = 1,0$

(5.6)



O procedimento de mistura dos materiais precursores corresponde a etapa 5.1.1, adicionando-se o hidróxido de lítio como cátion inorgânico.

Os procedimentos de cristalização, separação, lavagem e de secagem foram descritos nos tópicos 5.1.2 e 5.1.3, na temperatura de cristalização de 170 °C. As amostras foram analisadas em diferentes tempos de sínteses: 6, 12, 18, 24 e 30, 36 e 48 h.

5.2.4 Fonte de Alumínio e Cátion Inorgânico

A composição da mistura reacional empregada nessa síntese foi idêntico à Equação (5.4), sendo realizados experimentos com o aluminato de sódio (Z12-10) para comparação com a pseudoboemita Catapal[®]B (Z12-07), mantendo-se o hidróxido de sódio, o hidróxido de lítio, o cloreto de metiltriethylamônio - MTEACL, a sílica gel 60 e a água destilada como solvente.

a) $\text{Li}/(\text{Na}+\text{Li}) = 0,25$



Essa composição corresponde às seguintes razões molares:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80; \text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25; \text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,25; \text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,125 \text{ e } \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25.$$

O procedimento de cristalização foi idêntico ao que foi realizado para o experimento Z12-07 e aos tópicos 5.1.2 e 5.1.3, na temperatura de cristalização de 170 °C. As amostras foram analisadas em diferentes tempos de sínteses: 6, 12, 18, 24, 30, 36 e 48 h.

5.3 Redução do Agente Orgânico Direcionador de Estruturas na Síntese da ZSM-12

Depois de selecionar a melhor rota para a produção da ZSM-12, foram realizados outros experimentos com o objetivo de diminuir ou eliminar a presença do agente orgânico direcionador de estruturas (cloreto de metiltriethylamônio – MTEACL), nas sínteses da zeólita ZSM-12, com a presença de semente, variando-se os seguintes fatores: as relações dos cátions inorgânicos; OH/SiO₂; SiO₂/Al₂O₃ e o tipo de sílica.

5.3.1 Síntese da ZSM-12 (Semente)

A fim de alcançar a composição da mistura de síntese, foram utilizados como reagentes: hidróxido de sódio; pseudoboemita Catapal[®]B; cloreto de metiltriethylamônio - MTEACL; a sílica gel 60 e a água destilada como solvente.



Com as seguintes razões molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,125$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$.

O procedimento realizado foi descrito nos tópicos 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3, na temperatura de cristalização de 170 °C e no tempo de síntese de 24 h.

5.3.1.1 Calcinação das Sementes de Cristalização

As amostras foram depositadas numa navícula de porcelana e inseridas em um forno mufla, sendo submetidas a um aquecimento progressivo do material, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético com vazão de 130 mL.min⁻¹. Após atingir a temperatura de 550 °C, elas permaneceram nessa condição por seis horas. Durante essa etapa de calcinação, ocorre a decomposição do agente orgânico direcionador de estrutura.

5.3.2 Síntese da ZSM-12 com Variação do Agente Orgânico Direcionador de Estruturas e de Cátions Inorgânicos

Nesta etapa, utilizou-se como reagentes: hidróxido de sódio; hidróxido de lítio; pseudoboemita Catapal[®]B; cloreto de metiltriethylamônio - MTEACL; sílica gel 60; a água destilada como solvente e houve a inserção das sementes calcinadas.



Com as razões molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{MTEA}^+/\text{SiO}_2 = W$; $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,125$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 25$.

Em que: $Z = 0, 7$ e 14 ; $\text{M}_2\text{O} = X + Y = 10$ e $W = Z/80$

A porcentagem referente ao peso das sementes de cristalização, considerando a quantidade de sílica adicionada ao processo de síntese, foi calculada na proporção de 10% em massa, conforme Equação (5.9):

$$\% \text{ Teor de Sementes} = \frac{\text{Massa de sementes}}{\text{Massa de sílica}} \times 100 \quad (5.9)$$

As amostras foram sintetizadas com diversas composições de gel, de acordo com a Tabela 5.2, de modo a determinar a influência da semente de cristalização e da proporção dos cátions inorgânicos na redução ou eliminação do agente orgânico direcionador de estruturas.

Tabela 5.2 - Composição das sínteses com a adição de sementes, a redução do agente orgânico direcionador de estruturas e a variação dos cátions inorgânicos

Composição das Sínteses							
Código	MTEA ⁺	Li ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	(%) Sementes*
Z12-11	0	10	0	1	80	2000	10
Z12-12	7	10	0	1	80	2000	10
Z12-13	14	10	0	1	80	2000	10
Z12-14	0	5	5	1	80	2000	10
Z12-15	7	5	5	1	80	2000	10
Z12-16	14	5	5	1	80	2000	10
Z12-17	0	2,5	7,5	1	80	2000	10
Z12-18	7	2,5	7,5	1	80	2000	10
Z12-19	14	2,5	7,5	1	80	2000	10
Z12-20	7	0	10	1	80	2000	10
Z12-21	14	0	10	1	80	2000	10

* Determinado em relação a massa de SiO₂ presente na mistura reacional

Fonte: Autora (2017).

Com base na análise da literatura sobre o tema e tendo sido feitas algumas adaptações, experimentos sem a presença do agente orgânico direcionador de estruturas (MTEACl), com sementes de cristalização calcinadas (ZSM-12), com outra fonte de sílica, a sílica fumed e com iferentes parâmetros de sínteses foram realizados, como mostra a Tabela 5.3. A Tabela 5.4, mostra a composição das misturas de sínteses.

Tabela 5.3 - Parâmetros avaliados na síntese de ZSM-12 sem direcionador orgânico

Parâmetros	(-)	(+)
Li/(Na+Li)	0	0,5
OH/SiO ₂	0,2	0,4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	60	80

Fonte: Autora (2017).

Tabela 5.4 - Composição das sínteses da ZSM-12 com a adição de sementes, sem o agente orgânico direcionador de estruturas e a variação dos cátions inorgânicos

Composição das Sínteses							
Código	MTEA⁺	Li₂O	Na₂O	Al₂O₃	SiO₂	H₂O	(%) Sementes*
Z12-22	0	3	3	1	60	600	10
Z12-23	0	4,5	4,5	1	60	600	10
Z12-24	0	6	6	1	60	600	10
Z12-25	0	4	4	1	80	800	10
Z12-26	0	6	6	1	80	800	10
Z12-27	0	8	8	1	80	800	10
Z12-28	0	0	6	1	60	800	10
Z12-29	0	0	9	1	60	800	10
Z12-30	0	0	12	1	60	800	10
Z12-31	0	0	8	1	80	800	10
Z12-32	0	0	12	1	80	800	10
Z12-33	0	0	16	1	80	800	10

* Determinado em relação a massa de SiO₂ presente na mistura reacional

Fonte: Autora (2017).

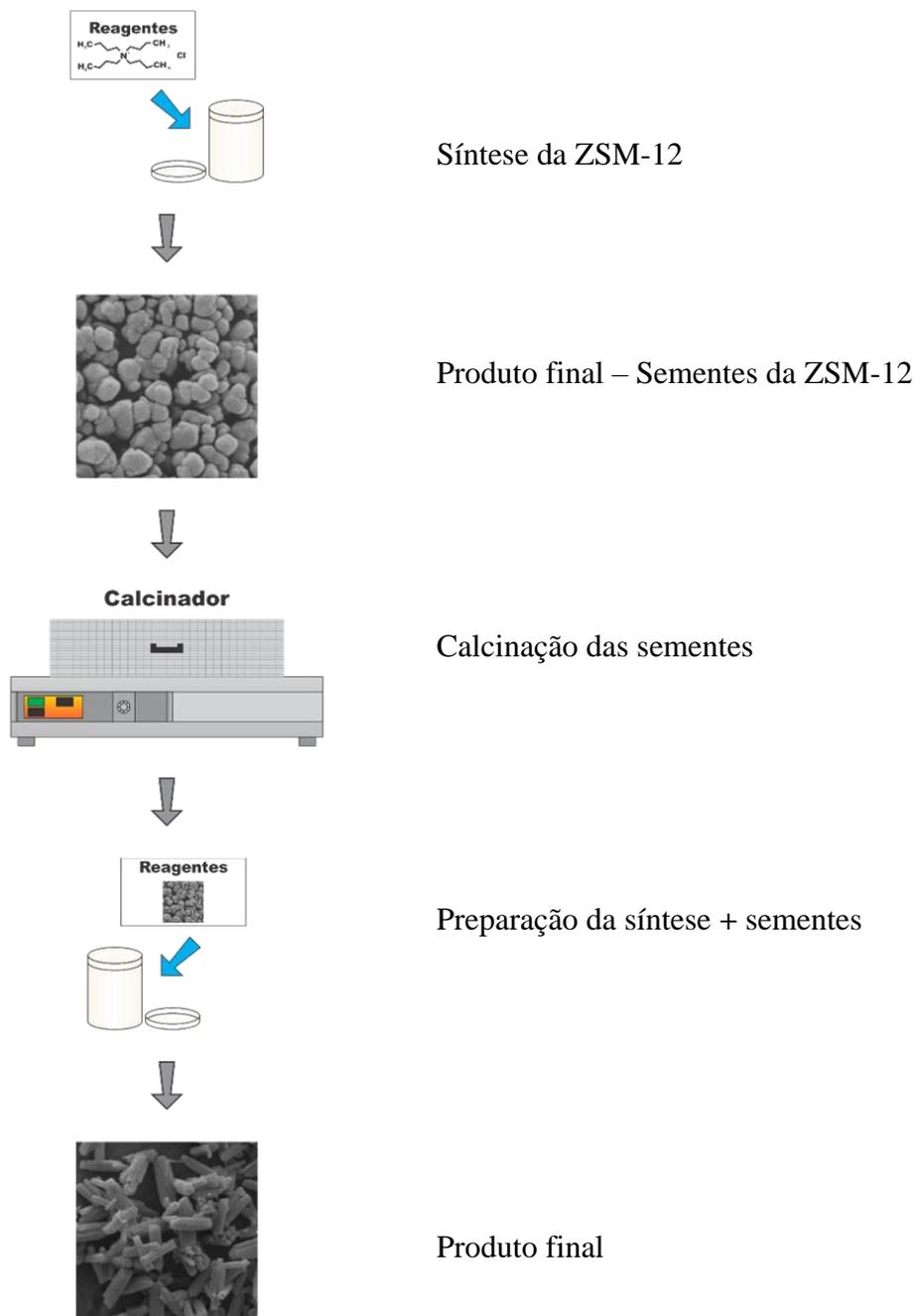
O procedimento geral de misturas dos materiais precursores seguiu as etapas:

1. Solubilização dos cátions inorgânicos (hidróxido de lítio e/ou hidróxido de sódio) em 2/3 da água destilada;
2. Adição da pseudoboemita Catapal[®]B dissolvida na quantidade restante de água destilada);
3. Agitação mecânica (400 rpm), durante 40 minutos, a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$;
4. Adição lenta da sílica fumed;
5. Homogeneização mecânica, durante 60 minutos, a $T = \text{ambiente}$;
6. Adição da semente calcinada em 10% de H_2O tratada no ultrassom durante a preparação das etapas anteriores;
7. Homogeneização do gel, no moinho de bolas ou por agitação mecânica, de acordo com a viscosidade do material, por 20 min;
8. Obtém-se o gel precursor da ZSM-12. Ao final do período, efetuou-se a medição do pH do gel.

Os procedimentos de cristalização, separação, lavagem e de secagem foram descritos nos tópicos 5.1.2 e 5.1.3, na temperatura de cristalização de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram analisadas nos diferentes tempos de sínteses: 6, 12, 18, 24 e 30 h. A Figura 5.4 resume as etapas das sínteses da ZSM-12 usando sementes de cristalização.

As composições e todos os resultados das sínteses realizadas estão na Tabela C.1 do Apêndice C.

Figura 5.4 – Etapas das sínteses da ZSM-12 com uso de sementes de cristalização



Fonte: Autora (2017).

5.4 Obtenção da Forma Ácida (HZSM-12)

Para a obtenção de sítios ácidos, alguns materiais promissores após processo de calcinação, foram submetidos ao processo de troca iônica dos cátions sódio e/ou lítio por cátions amônio, utilizando o reagente nitrato de amônio (NH_4NO_3).

Para que ocorra a troca iônica citada, 3,3 g da ZSM-12 foram adicionados a 0,1 L de solução aquosa de NH_4NO_3 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e mantidos sob agitação (400 rpm) por 3 horas, a 60°C . Para cada material, os sólidos foram filtrados a vácuo e lavados com água destilada (1 L), repetindo-se o procedimento inicial por mais duas vezes, completando, assim, três processos seguidos de troca iônica.

Após a troca, os sólidos foram lavados, centrifugados, secos em estufas a 80°C por 12 horas e tratados termicamente (calcinação), sob atmosfera de ar sintético com vazão de $130 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo utilizada uma rampa de aquecimento de $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C e mantendo a amostra nesta temperatura por 6 horas. Durante esta etapa de calcinação ocorre a decomposição dos íons NH_4^+ que estão compensando cargas dentro da estrutura zeolítica liberando NH_3 e um H^+ . Este próton originado da decomposição do íon amônio se liga aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Brønsted. As amostras das zeólitas na forma ácidas serão representadas como HZ12.

5.5 Caracterização

As amostras sintetizadas foram caracterizadas, inicialmente, utilizando a técnica de difratometria de raios X (DRX). Os resultados de cristalinidade, obtidos por DRX, foram utilizados como parâmetros qualitativos, sendo assim, as amostras com os melhores resultados foram caracterizadas pelas seguintes técnicas complementares: análises térmicas (TG/DTG); fisissorção de N_2 a 77 K (método BET); espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além disso, os parâmetros de rede das células unitárias das HZSM-12 promissoras foram determinados através do programa de refinamento de estrutura pelo método Rietveld, GSAS II.

5.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) através do método do pó foi a principal técnica utilizada para caracterização das amostras sintetizadas. A partir da análise de DRX, foi possível a identificação do material (tipo de estrutura cristalina), sua pureza e a verificação de fases contaminantes por meio da comparação com os dados publicados na literatura e, por fim, o percentual de cristalinidade do material.

Essas análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3-40°, com velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e com um passo de 0,02 graus.

O percentual de cristalinidade foi calculado através da divisão entre a soma das áreas dos picos de difração de raios X característicos da amostra considerada pela soma das áreas dos picos da amostra padrão, conforme a Equação (5.10). Para efetuar esse cálculo, foram selecionados os picos característicos da ZSM-12 localizados no intervalo entre $2\theta = 20,4\text{-}21,5^\circ$ e $24,8\text{-}27,3^\circ$.

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\sum \text{Área dos picos característicos}_{(amostras)}}{\sum \text{Áreas dos picos característicos}_{(padrão)}} \times 100 \quad (5.10)$$

Para determinação da cristalinidade, considerou-se como padrão o material sintetizado que apresentou maior área sob os picos selecionados.

O percentual do rendimento foi calculado a partir das relações das massas do gel e sólido teórico e real, conforme a Equação (5.11).

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{(\text{Massa do Gel Teórico} \times \text{Massa do Sólido Real})}{(\text{Massa do Sólido Teórico} \times \text{Massa do Gel Real})} \times 100 \quad (5.11)$$

5.5.1.1 Refinamento de Estruturas (MR)

As amostras para o refinamento de estruturas, através do Método Rietveld (MR) (RIETVELD, 1969), foram analisadas em um difratômetro para materiais policristalinos, modelo X-Pert PRO MPD-Panalytical, utilizando uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ e um monocromador,

com voltagem de 40 Kv, corrente de 45 mA e, ainda, um filtro de Ni. O equipamento possui também um *spinner* acoplado ao porta amostra, para fazer com que esta seja medida de maneira homogênea. A coleta de dados foi realizada em um intervalo de 6 a 50°, a fim de obter um melhor refinamento, utilizando-se uma velocidade de medida de 0,5 °·min⁻¹ com passo de 0,013.

O Método Rietveld (MR) foi aplicado através do código GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON; VON DREELE, 2004), acessado por meio da interface EXPGUI (TOBY, 2001). A função *Pseudo-Voigt* foi utilizada para traçar os perfis dos picos de difração da fase cristalina identificada e a largura a meia altura (FWHM) dos picos foi obtida para calcular o diâmetro médio de cristalito (D_{hkl}) para um plano h, k, l, através da Equação de Scherrer (5.12):

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (5.12)$$

Em que: K é o coeficiente de forma da rede recíproca (considerando um formato esférico, K = 1); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (para o tubo de Cobre, $\lambda = 0,15406$ nm); β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg ($2\theta \sim 20,8$ e $23,1$ °).

O parâmetro β foi corrigido utilizando a Equação (5.13):

$$\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (5.13)$$

Em que:

β_{inst} é a largura instrumental da meia altura do pico extraído da amostra padrão que tenha tamanho de partícula muito grande ($\sim 10 \mu\text{m}$);

β_{exp} é a largura experimental da meia altura do pico da amostra a ser analisada.

Uma amostra padrão de hexaboreto de lantânio (LaB₆) foi utilizada para retirar toda a influência instrumental, de maneira que, quando o material fosse refinado, os perfis de difração tivessem apenas informação sobre o mesmo.

D_{hkl} médio foi obtido por meio da média aritmética entre os valores calculados para cada plano de difração.

A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nessa estrutura, aproxime-se o máximo possível do difratograma observado, possibilitando, dessa forma, a análise quantitativa de materiais policristalinos.

Durante o refinamento, alguns índices de confiabilidade devem ser observados, como os índices R_{wp} e χ^2 , relacionados ao perfil, e o R_{Bragg} , o qual pode ser relacionado à estrutura cristalina que está sendo refinada, mostrando, com isso, se o refinamento está convergindo para um valor mínimo ou não. Ao final desse processo, o χ^2 deve estar próximo de 1 e os demais abaixo de 10 %.

Para a qualidade do refinamento, o critério mais importante é o ajuste do padrão calculado com os dados experimentais. Desse modo, a qualidade é, então, verificada pela sobreposição dos dois difratogramas: o calculado e o observado.

Os refinamentos deste trabalho foram realizados utilizando o CIF ZSM12Code40137, fornecido pelo site da IZA (*International Zeolite Association*)¹³.

5.5.2 Análises Térmicas

Para a verificação da estabilidade térmica da ZSM-12, as amostras foram submetidas a análises de TG/DTG, assim como também foi comprovada a influência da faixa de temperatura na qual se observa a saída de água e/ou do agente orgânico direcionador de estruturas.

O equipamento usado foi uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG 60H, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura entre a ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a atmosfera dinâmica de N_2 na vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em todas os experimentos, foram utilizados cadinhos de alumina de $70\text{ }\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de, aproximadamente, 10 mg .

5.5.3 Fisissorção de Nitrogênio pelo método de BET

As propriedades texturais dos materiais sintetizados, tais como: a área superficial; o volume; o tamanho; a distribuição e a geometria dos poros, foram determinadas por meio da adsorção/dessorção de N_2 , usando o método de BET, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020.

⁷ Disponível em: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/mat_xrd.php?STC=MTW>. Acesso em jan. 2017.

Antes da análise, a amostra foi aquecida, com uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 6 horas, com fluxo de ar sintético constante de $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse tratamento visa à remoção da umidade na superfície do sólido e do agente orgânico direcionador de estrutura. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas na faixa de P/Po, variando de 0,01 a 1,0. A referida técnica também revela a medida da área superficial que está relacionada com a micro, a meso e a macroporosidade.

5.5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), foram obtidos no espectrômetro Shimadzu 26000, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} , pertencente ao laboratório de Química do IFAL - Campus Maceió.

Contudo, os resultados apresentados neste trabalho se restringem às regiões em que aparecem as bandas principais associadas às estruturas dos materiais em estudo.

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia dos cristais de ZSM-12, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu VEGA3, com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). O material foi metalizado em um Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701 com platina (10 mA por 5 min) e ouro (10 mA por 6 min), utilizando um sistema de revestimento (Quorum Technologies LTD, shford, modelo Q150R), instalado no Laboratório de Química do IFAL - Campus Maceió.

Foram utilizadas, aproximadamente, 20 mg da amostra, que foram dispersas em acetona e tratadas no ultrassom por 30 minutos, para desaglomeração das partículas. Após esse período, algumas gotas do sobrenadante (não a primeira) foram colocadas sobre uma fita de carbono, aderida ao porta amostra de alumínio até a deposição do material.

Após a completa evaporação da acetona, as amostras foram submetidas a um tratamento de metalização com ouro e platina, finalmente analisadas. A ampliação das micrografias variou entre 500 e 30.000 vezes.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, apresentam-se os resultados dos estudos das sínteses das zeólitas ZSM-12, através da difratometria de raios X e as amostras mais promissoras, são caracterizadas com as demais técnicas, destacando o programa de refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, GSAS II.

6.1 Difractometria de Raios X

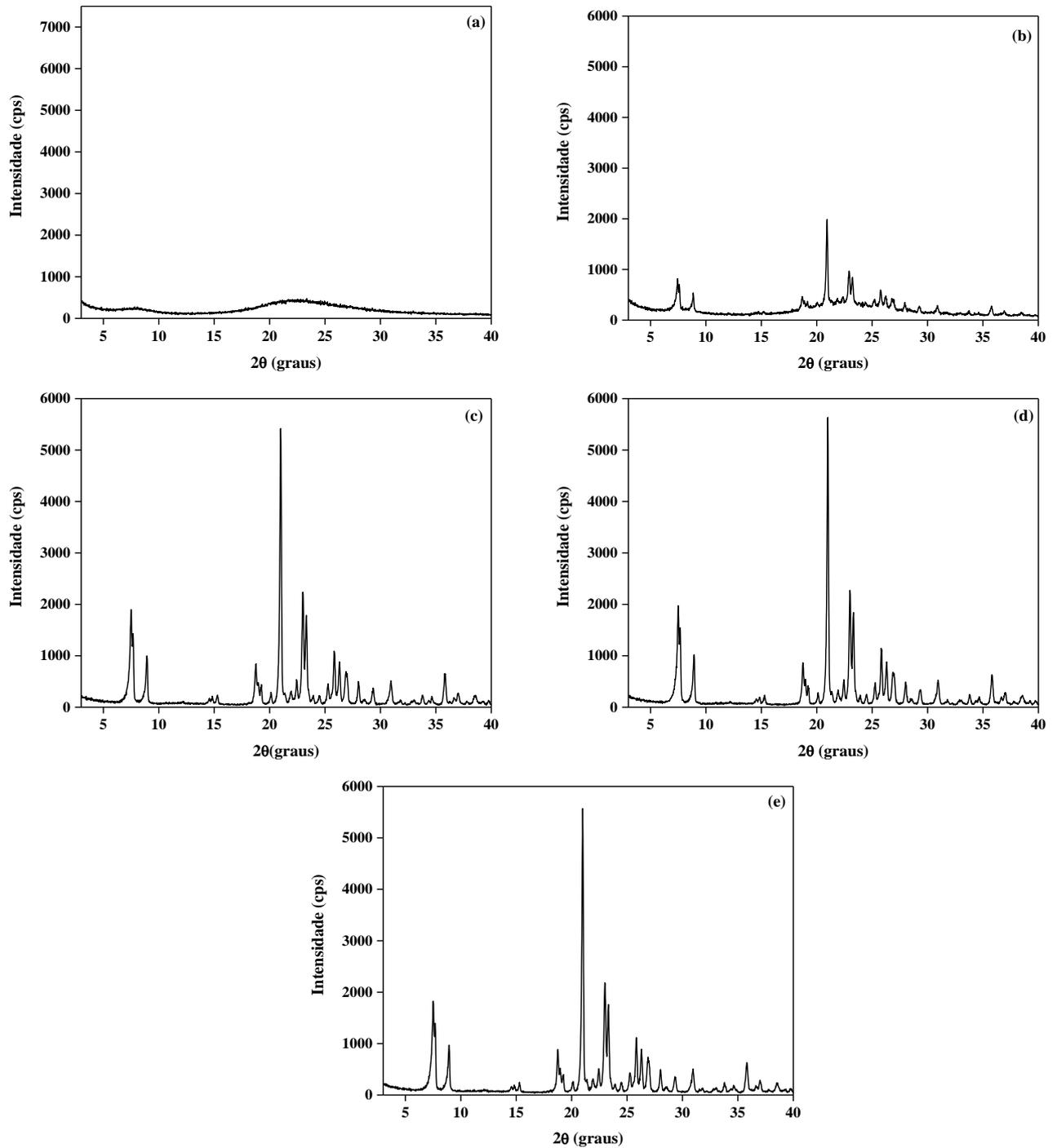
Através dos difratogramas de raios X, verifica-se a obtenção da fase MTW sem a presença de contaminantes quando é feita a comparação com o padrão da ZSM-12 obtido no *database* da IZA-*structure* (*International Zeolite Association*).

Na Figura 6.1, são mostrados os difratogramas das amostras Z12-01 sintetizadas a 140 °C, nos diferentes tempos de cristalização: (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72 h, (d) 96 h e (e) 120 h. Ao realizar a comparação das amostras preparadas para diferentes tempos de cristalização, foi possível observar a influência do tempo na cristalização do material, indo da fase amorfa (a) até a fase mais cristalina (e).

A amostra Z12-01 em 24 h de síntese apresenta-se amorfa, surgindo a formação da fase cristalina da ZSM-12 a partir de 48 h, atingindo 97 % de cristalinidade em 72 h.

A cristalinidade dos materiais sintetizados foi calculada conforme a Equação (5.10). A amostra Z12-04-24h foi a que apresentou o maior valor correspondente ao somatório das áreas sob os picos selecionados e, por esse motivo, foi considerada 100 % cristalina, sendo, então, utilizada como padrão para o cálculo da cristalinidade das demais amostras.

Figura 6.1 – Difratogramas de raios X das amostras Z12-01: (a) 24 h; (b) 48 h;
(c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120h



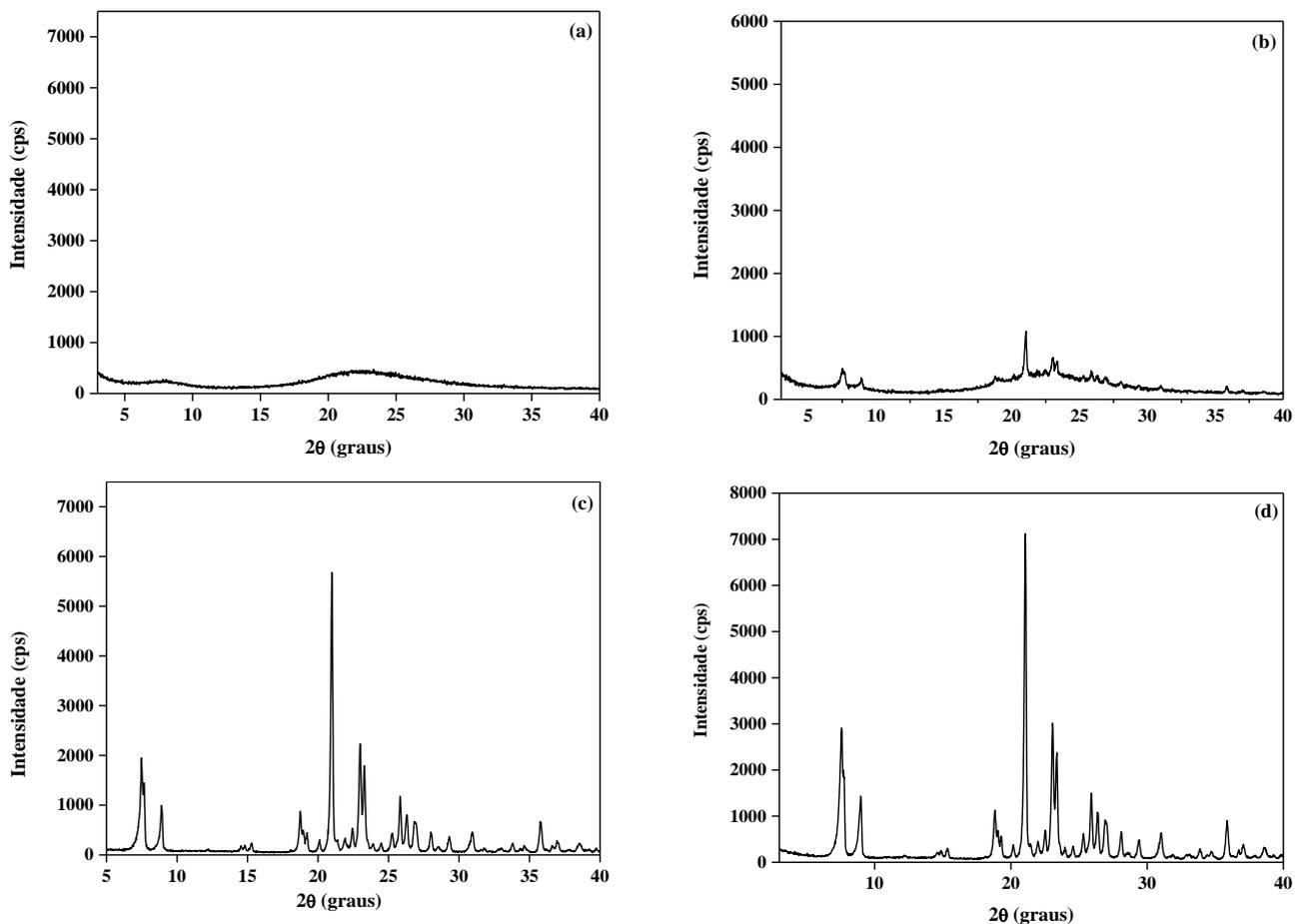
Fonte: Autora (2017).

De acordo com as figuras acima, é possível observar que com o aumento do tempo de cristalização ocorre o aparecimento de picos característicos da estrutura e que, ao longo do tempo, os mesmos aumentam a sua intensidade. Esse comportamento é esperado, segundo

Barrer (1982), pois uma vez formados os núcleos, os mesmos crescem ante superar o período de indução, formando os cristais maiores.

Na Figura 6.2, apresentam-se os difratogramas das amostras sintetizadas no tempo de 24 horas, em diferentes temperaturas: Z12-01 (140 °C); Z12-02 (150 °C); Z12-03 (160 °C) e Z12-04 (170 °C).

Figura 6.2 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) Z12-01-24h; (b) Z12-02-24h; (c) Z12-03-24h e (d) Z12-04-24h



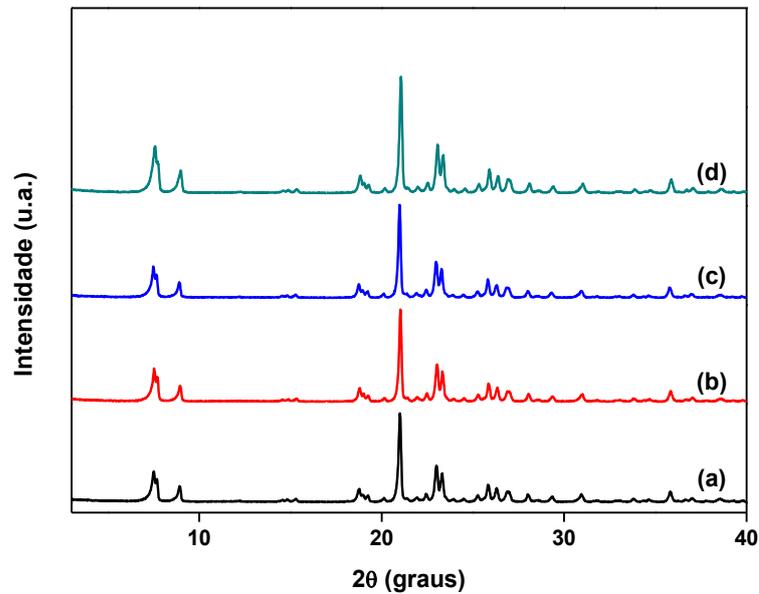
Fonte: Autora (2017).

A temperatura acelera a velocidade de nucleação do sistema, atingindo condições de cristalização ótimas em tempos menores na medida em que as temperaturas aumentam. Dessa forma, para temperaturas maiores, são obtidos tempos menores de cristalização. Esse comportamento é reforçado pelos difratogramas de raios X, apresentados na Figura 6.3.

A Figura 6.3 mostra os difratogramas nos melhores tempos de sínteses das zeólitas sintetizadas a diferentes temperaturas. Todos os picos de alta intensidade associados à estrutura da ZSM-12, que ocorrem em valores 2Θ de 7,4, 7,6, 8,9, 20,9, 23 e 23,1°, estão presentes nas

amostras, revelando que o material sintetizado é altamente cristalino e puro (ERNST et al., 1987; GOPAL; YOO; SMIRNIOTIS, 2001).

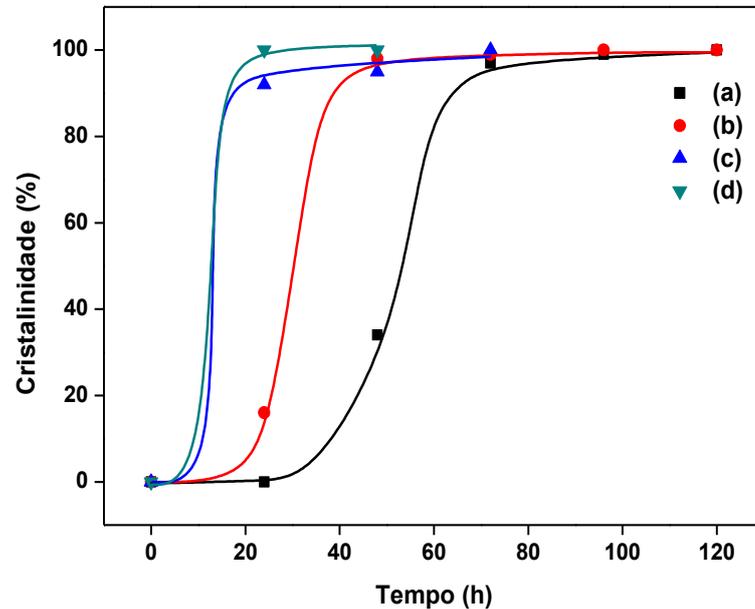
Figura 6.3 – Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h



Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.4 apresenta os perfis de cristalização das amostras das zeólitas a diferentes temperaturas e aos seguintes tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h. As Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4 no Apêndice B mostram os difratogramas das respectivas sínteses.

Figura 6.4 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-01 (140 °C); (b) Z12-02 (150°C); (c) Z12-03 (160 °C) e (d) Z12-04 (170 °C)



Fonte: Autora (2017).

A curva sigmóide, característica da formação das zeólitas, foi visualizada nas diversas temperaturas de síntese. Aumentando a temperatura, a curva de cristalização se torna mais íngreme e há diminuição nos tempos de cristalização, sendo observada uma maior reatividade da mistura reacional e havendo a formação de fases mais estáveis com o aumento de tempo, como a mordenita a partir de 96 h de síntese a 160 °C (Figura B.3) e 72 h na de 170 °C (Figura B4), o que mostra a importância não somente do controle da temperatura, mas também do tempo de cristalização.

Os resultados encontrados estão de acordo com os de Katovic e Giordano (1997), os quais realizaram sínteses na faixa de temperatura de cristalização de 140 °C a 170 °C, com o brometo de tetraetilamônio (TEABr) e o brometo do metiltriethylamônio (MTEABr) como agentes orgânicos direcionadores de estruturas, a fim de evitar a formação de fases densas, como a cristobalita e o quartzo.

A Tabela 6.1 resume as condições de reação e os resultados dessas sínteses a diferentes temperaturas, em que a amostra Z12-04-24h também apresentou o melhor rendimento, calculado pela equação (5.11).

Tabela 6.1 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas a diferentes temperaturas: Z12-01, Z12-02, Z12-03 e Z12-04

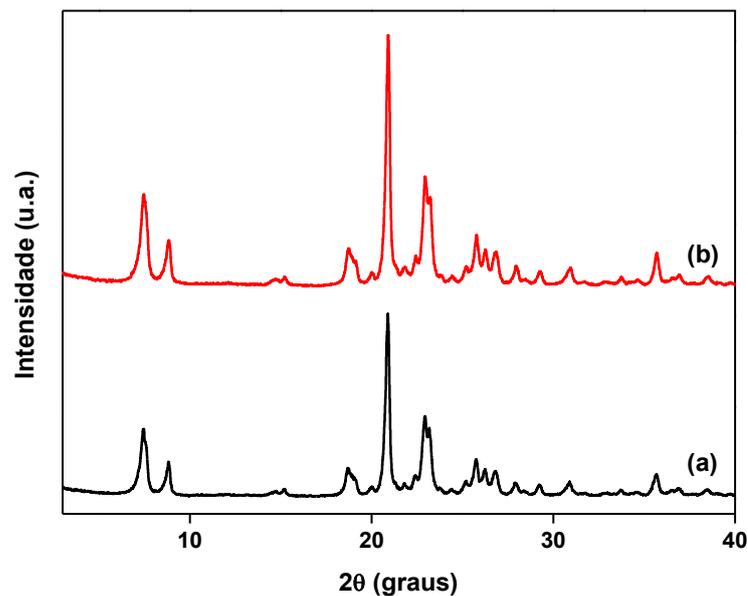
Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b		Produto		
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Na ₂ O/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-01	0,25	0,125	80	72	140	97	61	ZSM-12
Z12-02	0,25	0,125	80	48	150	98	74	ZSM-12
Z12-03	0,25	0,125	80	48	160	95	81	ZSM-12
Z12-04	0,25	0,125	80	24	170	100	92	ZSM-12

^a(H₂O/SiO₂) = 25; (SiO₂/Al₂O₃) ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido.

Fonte: Autora (2017).

As ZSM-12 sintetizadas a 160 °C e a 170 °C apresentaram as maiores cristalinidades em um menor tempo de síntese. Posteriormente, foram realizados ensaios com modificação da fonte de Alumínio. Nos procedimentos Z12-05 e Z12-06, com a substituição da pseudoboemita Catapal[®]B por aluminato de sódio nas respectivas temperaturas de cristalização: 160 °C (Z12-05) e 170 °C (Z12-06), as amostras foram analisadas em diferentes tempos de sínteses: 24, 48, 72, 96 e 120 h. Na Figura 6.5, os difratogramas das amostras a um tempo de 48 h apresentaram a amostra sintetizada com aluminato de sódio com maior cristalinidade a uma temperatura de cristalização de 170 °C.

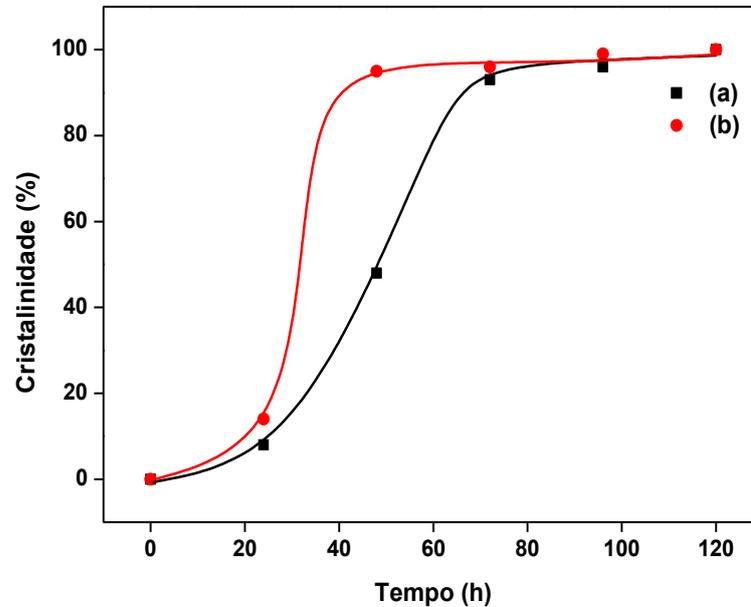
Figura 6.5 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) Z12-05-48h e (b) Z12-06-48h



Fonte: Autora (2017).

Os perfis de cristalização das sínteses das Z12-05 e Z12-06 apresentaram um tempo aproximado de 80 h para 100 % de cristalinidade, de acordo com a Figura 6.6. As Figuras B.5 e B.6 no Apêndice B mostram os difratogramas das amostras sintetizadas.

Figura 6.6 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-05 (160 °C) e (b) Z12-06 (170 °C)



Fonte: Autora (2017).

A amostra Z12-06-96h apresentou o melhor rendimento, conforme mostrado na Tabela 6.2, porém com um maior tempo de síntese em comparação com a zeólita Z12-04-24h.

Tabela 6.2 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-05 e Z12-06

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Na ₂ O/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-05	0,25	0,125	80	96	160	96	77	ZSM-12
Z12-06	0,25	0,125	80	96	170	99	98	ZSM-12

^a(H₂O/SiO₂) = 25; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido.

Fonte: Autora (2017).

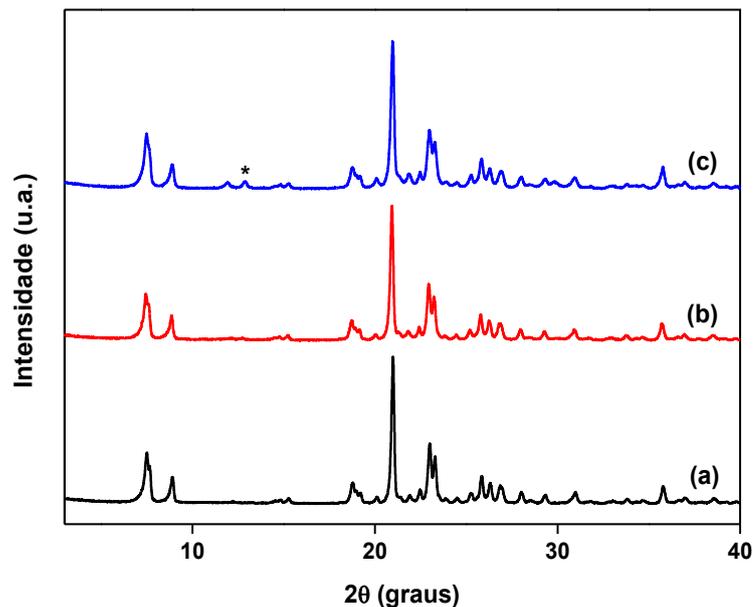
A Pseudoboemita Catapal@B como fonte de alumínio, nas temperaturas de sínteses de 160 °C e 170 °C, apresentou um melhor desempenho na cristalização da ZSM-12, com 100 % de cristalinidade em um tempo inferior a 80 h. Tal fato pode ser atribuído, entre outros fatores,

ao tempo de reação entre os elementos primários de formação das zeólitas. A pseudoboemita permite uma interação maior com menor tempo devido à sua pouca ordenação cristalográfica. Já o aluminato de sódio precisa de um tempo maior. Uma diminuição da alcalinidade e a interação complexa entre a sílica e as espécies precursoras de alumina podem alterar significativamente o comportamento de cristalização do hidrogel.

Foram realizadas preparações de amostras com pseudoboemita como fonte de alumínio e com diferentes teores do cátion Li. Na Figura 6.7 estão apresentados os resultados obtidos para as diferentes amostras com cátions inorgânicos ($\text{Li}/(\text{Li} + \text{Na}) = 0,25; 0,5 \text{ e } 1,0$ a $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na maior relação ($\text{Li}/(\text{Li} + \text{Na}) = 1,0$), o grau de cristalinidade só atingiu o máximo com 48 h de síntese. A amostra Z12-09-48h apresentou um pequeno pico de contaminação, relatado também por Yoshikawa, Zones e Davis (1997), decorrente da quantidade em excesso de cátions Li^+ , provocando a formação de uma fase de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Figura 6.7 – Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h e (c) Z12-09-48h

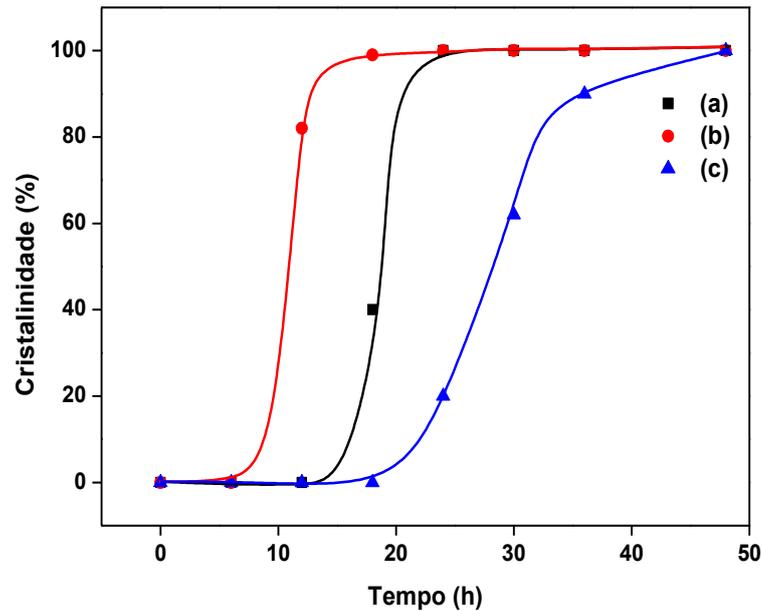


* Dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Fonte: Autora (2017).

Os perfis de cristalização das sínteses da ZSM-12, com diferentes relações de cátions Li a $170 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram um tempo de 24 h para 100 % de cristalinidade nas sínteses Z12-07 e Z12-08, de acordo com a Figura 6.8.

Figura 6.8 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-07; (b) Z12-08 e (c) Z12-09



Fonte: Autora (2017).

As Figuras B.7, B.8 e B.9 no Apêndice B mostram os difratogramas das amostras sintetizadas nos seguintes tempos: 6, 12, 18, 24, 30, 36 e 48 h.

A Tabela 6.3 descreve as composições iniciais dos géis, as condições de reação e os resultados dessas sínteses.

Tabela 6.3 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-07, Z12-08 e Z12-09

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Li/(Li+Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-07	0,25	0,25	80	24	170	100	79	ZSM-12
Z12-08	0,25	0,5	80	24	170	100	60	ZSM-12
Z12-09	0,25	1,0	80	48	170	100	69	ZSM-12

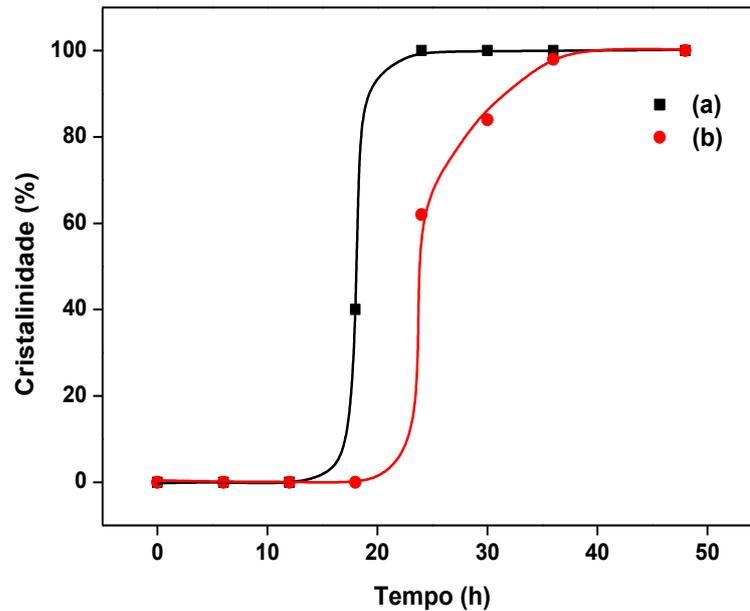
^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido.

Fonte: Autora (2017).

As ZSM-12 produzidas apresentaram características similares à ZSM-12 com Na⁺ (como cátion de compensação).

A Figura 6.9 descreve as curvas de cristalização da Z12-07 e da Z12-10, as quais mantêm a relação (Li/(Li+Na)) = 0,25, na presença do aluminato de sódio.

Figura 6.9 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-07 e (b) Z12-10



Fonte: Autora (2017).

A Figura B.10 no Apêndice B mostra os difratogramas das amostras sintetizadas (Z12-10) nos seguintes tempos: 6, 12, 18, 24, 30, 36 e 48 h.

Com 48 h de síntese, tempo superior ao apresentado pela Z12-07, a Z12-10 apresenta 100 % de cristalinidade, como mostra a Tabela 6.4, confirmando a maior reatividade no gel da síntese com a pseudoboemita Catapal®B como fonte de alumínio.

Tabela 6.4 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados da síntese da zeólita Z12-10-48h

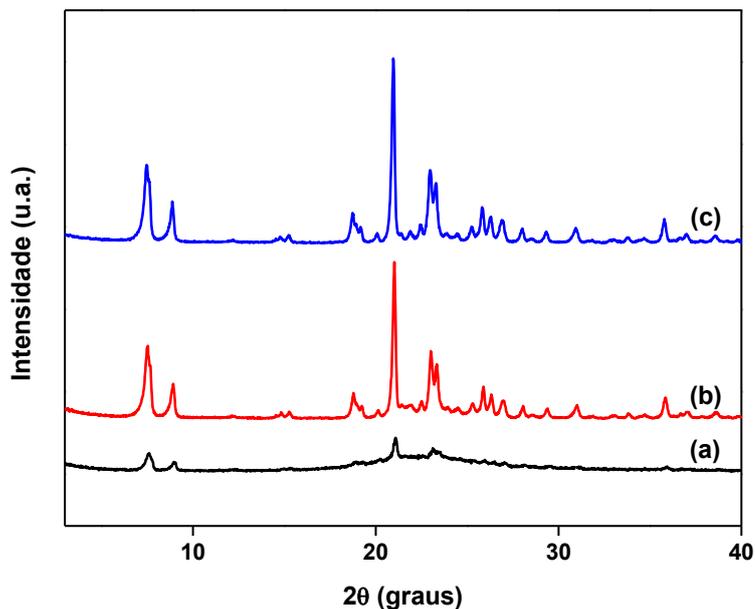
Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Li/(Li +Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-10	0,25	0,25	40	48	170	100	68,50	ZSM-12

^a(H₂O/SiO₂) = 25, ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125, ^bEstático, ^cCristalinidade, ^dRendimento do sólido.

Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.10 retrata os difratogramas das amostras das ZSM-12 sintetizadas com a relação de cátions (Li/(Li +Na)) = 1 e com proporções diferentes do agente orgânico direcionador de estruturas, o cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl).

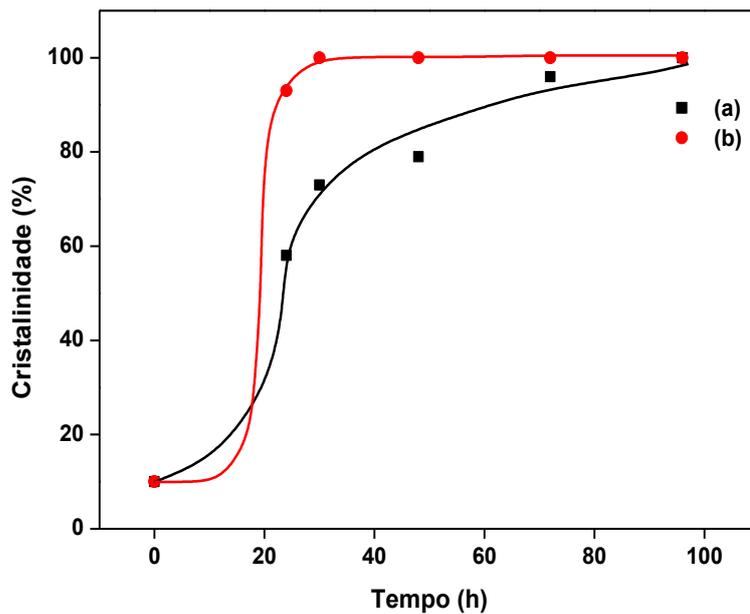
Figura 6.10 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) Z12-11-48h; (b) Z12-12-72h; (c) Z12-13-48h



Fonte: Autora (2017).

Os perfis de cristalização das sínteses Z12-12 e Z12-13 são mostrados na Figura 6.11. As Figuras B.11, B.12 e B.13, no Apêndice B, mostram os difratogramas de raios X das sínteses Z12-11, Z12-12 e Z12-13 nos seguintes tempos: 24 h, 30 h, 48 h, 72 h e 96 h.

Figura 6.11 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-12 e (b) Z12-13



Fonte: Autora (2017).

A Tabela 6.5 confirma as cristalinidades e os rendimentos das amostras citadas anteriormente. O experimento Z12-11 apresentou a formação da ZSM-12 com baixa cristalinidade até 48 h. Vale ressaltar que, em tempos maiores de sínteses, houve o aparecimento da cristobalita como impureza.

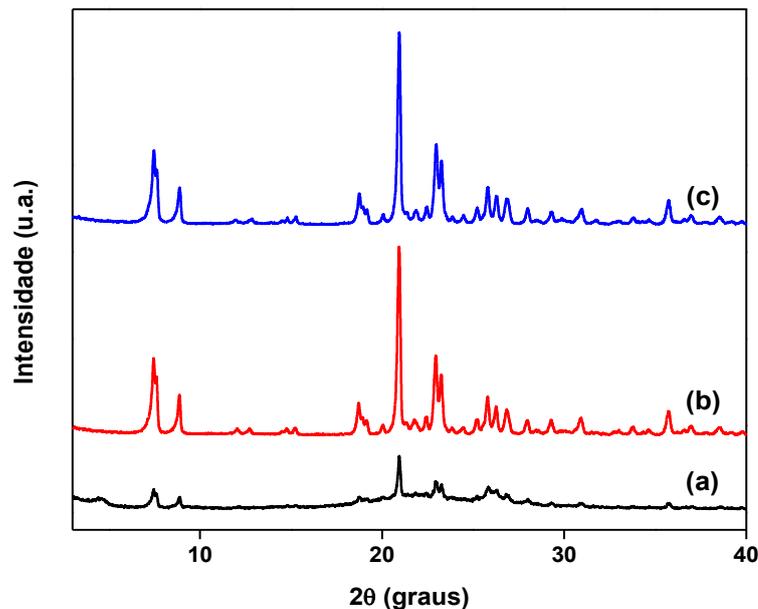
Tabela 6.5 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-11, Z12-12 e Z12-13

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Li/(Li +Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-11	0,0	1,0	80	48	170	----	----	ZSM-12*
Z12-12	0,088	1,0	80	72	170	96	92	ZSM-12
Z12-13	0,175	1,0	80	48	170	100	87	ZSM-12

^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido. ZSM-12* = Traços da ZSM-12. Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.12 retrata os difratogramas das amostras das ZSM-12 com a relação de cátions (Li/(Li +Na)) = 0,5 e com proporções diferentes do MTEACl.

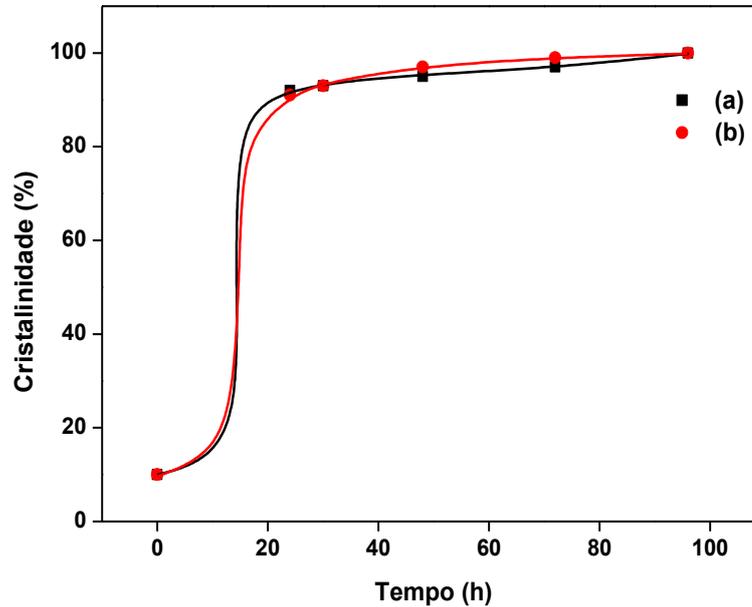
Figura 6.12 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) Z12-14-72h; (b) Z12-15-48h; (c) Z12-16-48h



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 6.13, são mostrados os perfis de cristalização das zeólitas: Z12-15 e Z12-16.

Figura 6.13 – Perfis de cristalização das ZSM-12: (a) Z12-15 (b) Z12-16



Fonte: Autora (2017).

O experimento Z12-14 apresentou a formação da ZSM-12 com baixa cristalinidade até 48 h e, em tempos maiores de sínteses, houve o aparecimento da mordenita.

A Tabela 6.6 confirma as cristalinidades e os rendimentos das amostras citadas acima.

Tabela 6.6 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-14, Z12-15 e Z12-16

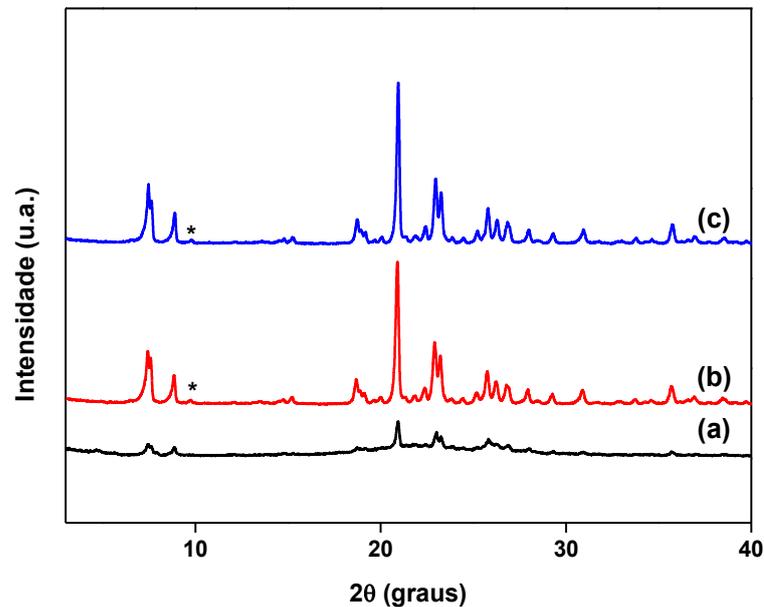
Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Li/(Li +Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-14	0,0	0,5	80	72	170	---	---	ZSM-12*
Z12-15	0,088	0,5	80	48	170	95	89	ZSM-12
Z12-16	0,175	0,5	80	48	170	97	87	ZSM-12

^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido. ZSM-12* = Traços da ZSM-12.

Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.14 retrata os difratogramas das amostras das ZSM-12 com a relação de cátions (Li/(Li +Na)) = 0,25 e com proporções diferentes do MTEACl.

Figura 6.14 – Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Z12-17-30h; (b) Z12-18-30h; (c) Z12-19-30h



* Mordenita.

Fonte: Autora (2017).

As Figuras B.17, B.18 e B.19, no Apêndice B, mostram os difratogramas de raios X das zeólitas Z12-17, Z12-18 e Z12-19 nos seguintes tempos: 24 h, 30 h, 48 h, 72 h e 96 h.

Na Tabela 6.7 são apresentadas as condições e os resultados das sínteses das zeólitas: Z12-17, Z12-18 e Z12-19. Nessas sínteses, a mordenita coexiste com a ZSM-12.

Tabela 6.7 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-17, Z12-18 e Z12-19

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Li/(Li +Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-17	0,0	0,25	80	30	170	---	---	ZSM-12*
Z12-18	0,088	0,25	80	30	170	---	---	ZSM-12+MOR
Z12-19	0,175	0,25	80	30	170	---	---	ZSM-12+MOR

^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido. ZSM-12* = Traços da ZSM-12.

Fonte: Autora (2017).

A Tabela 6.8 descreve as condições de sínteses para a relação $(\text{Na}/(\text{Li} + \text{Na})) = 1$ com redução do agente orgânico direcionador de estruturas, o MTEACl. Nessas sínteses, a ZSM-12 coexiste com impurezas.

Tabela 6.8 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-20 e Z12-21

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto	
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Na/(Li + Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	t (h)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-20	0,088	1	80		170	---	---	ZSM-12+IMP
Z12-21	0,175	1	80		170	---	---	ZSM-12+IMP

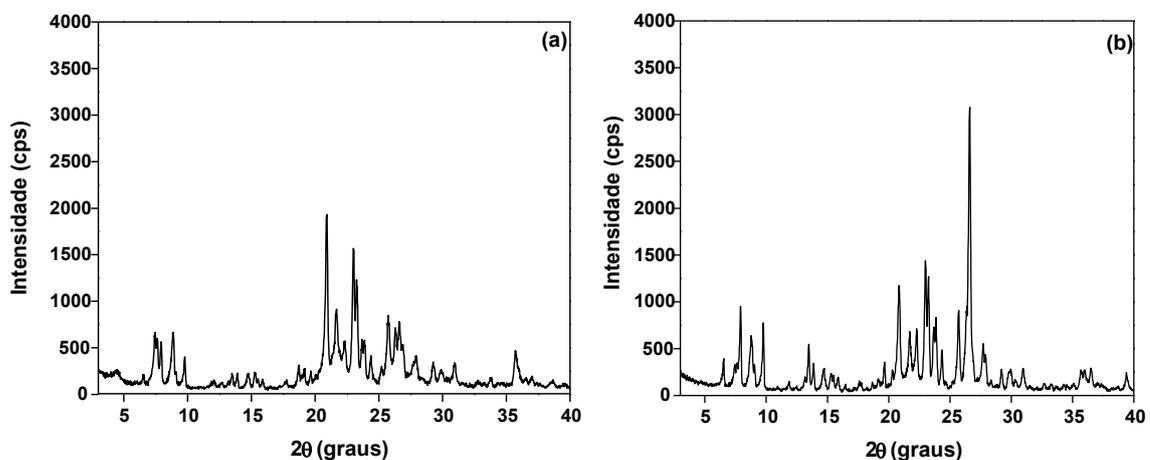
^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido. IMP = Impurezas.

Fonte: Autora (2017).

Nos experimentos realizados com a sílica gel 60, com redução do agente orgânico direcionador de estruturas e com a presença do cátion de lítio, a ZSM-12 foi obtida com alto grau de cristalinidade, diferentemente das sínteses realizadas sem a presença do lítio (Z12-20 e Z12-21), nas quais a ZSM-12 coexiste com impurezas, confirmando a influência do cátion lítio.

Em relação à sílica fumed, todas as sínteses sem o agente orgânico direcionador de estruturas produziram a ZSM-12 com impurezas, como pode ser verificado nos difratogramas da Figura 6.15.

Figura 6.15 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) Z12-22-48h e (b) Z12-28-48h



Fonte: Autora (2017).

Na Tabela 6.9 são apresentadas as condições de reação para as sínteses com sementes, sem o agente orgânico direcionador de estruturas e com diferentes parâmetros de sínteses.

Tabela 6.9 - Composição inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das zeólitas: Z12-22 a Z12-33

Código	Gel Inicial ^a			Condição ^b			Produto
	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(Na/(Li +Na))	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	T (°C)	C (%) ^c	R (%) ^d	Fase
Z12-22	0	0,5	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-23	0	0,5	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-24	0	0,5	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-25	0	0,5	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-26	0	0,5	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-27	0	0,5	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-28	0	1	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-29	0	1	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-30	0	1	60	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-31	0	1	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-32	0	1	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP
Z12-33	0	1	80	170	---	---	ZSM-12 + IMP

^a(H₂O/SiO₂) = 25; ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ^dRendimento do sólido. IMP = Impurezas.

Fonte: Autora (2017).

Dessa forma, foi comprovado que a síntese da ZSM-12 foi alcançada através da adição de sementes e do cátion de lítio e que as espécies amorfas extra-estruturais coexistiram nas zeólitas MTW sintetizadas, como relatado por Iyoki et al. (2010).

A adição de hidróxido de lítio à solução alcalina permitiu a criação de condições ideais para a cristalização da estrutura em meio hidrotérmico. Os íons de lítio, cujos raios são significativamente menores do que os de íons de sódio, diminuíram o comprimento das ligações entre os átomos. É possível que tal característica sirva como um agente facilitador da estrutura. Além disso, também poderia auxiliar nas diminuições do tempo de cristalização e da

concentração alcalina nas soluções de cristalização (GEORGIEV et al., 2013), facilitando o equilíbrio químico com respeito ao produto final.

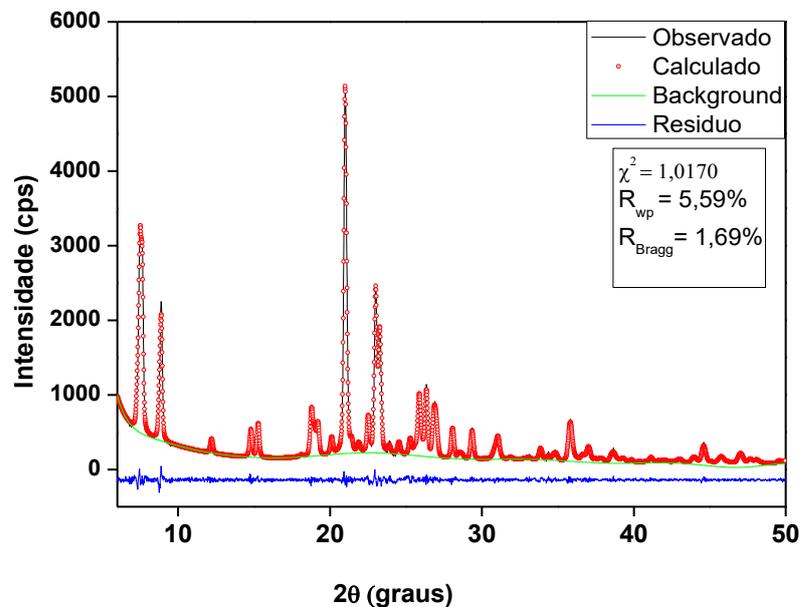
6.2 Refinamento de Estruturas (MÉTODO RIETVELD)

Para o refinamento das amostras, foi necessária a utilização do arquivo cristalográfico (.cif) ZSM12Code40137 referente à estrutura tipo MTW.

As Figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 mostram os difratogramas de raios X das zeólitas HZ12-04-24h, HZ12-07-24h, HZ12-08-24h e HZ12-13-48h. Essas amostras foram submetidas aos tratamentos de calcinação para remoção do direcionador orgânico, em seguida, realizou-se a troca iônica e, por último, uma nova calcinação, para a obtenção de sítios ácidos, sendo mantidas as estruturas cristalinas dos materiais.

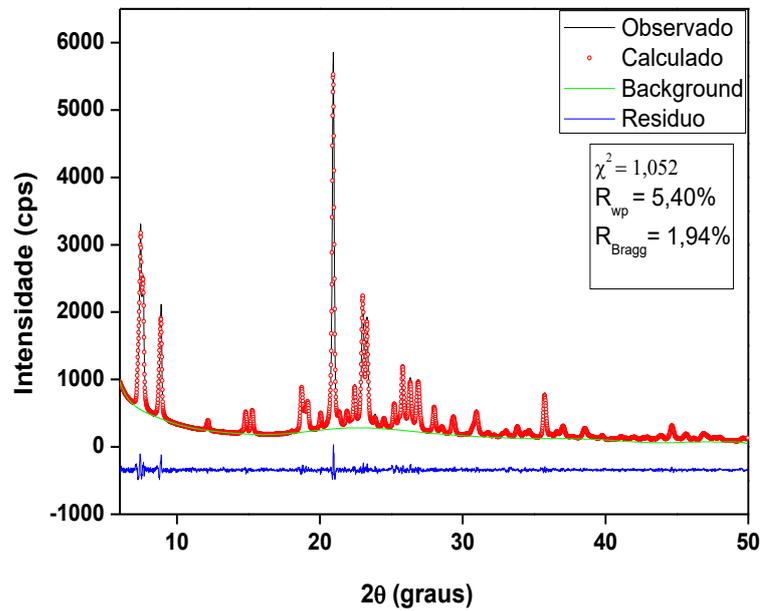
A pureza da fase (100 % MTW) das amostras foi confirmada pela aplicação do refinamento de Rietveld, com a sobreposição dos padrões experimental (linha preta) e calculado (pontos vermelhos), com fatores excelentes de confiabilidade, como pode ser visto nas figuras.

Figura 6.16 – Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-04-24h



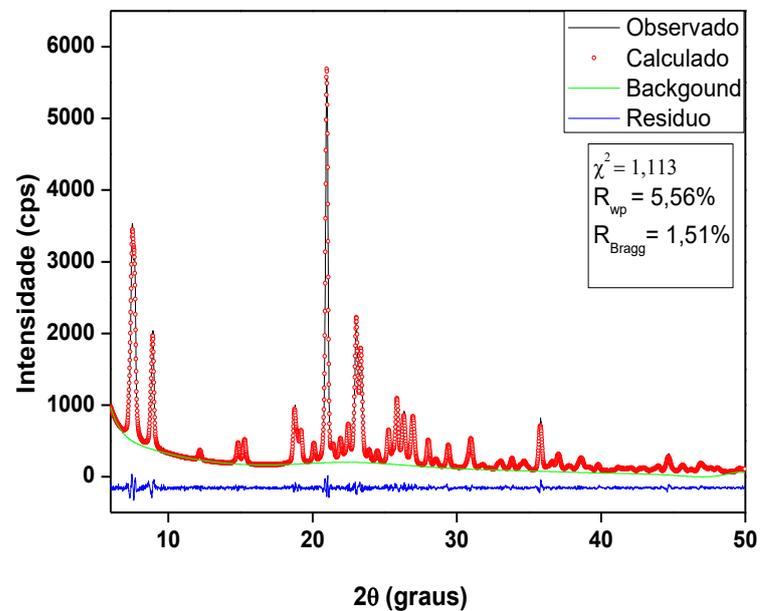
Fonte: Autora (2017).

Figura 6.17 - Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-07-24h



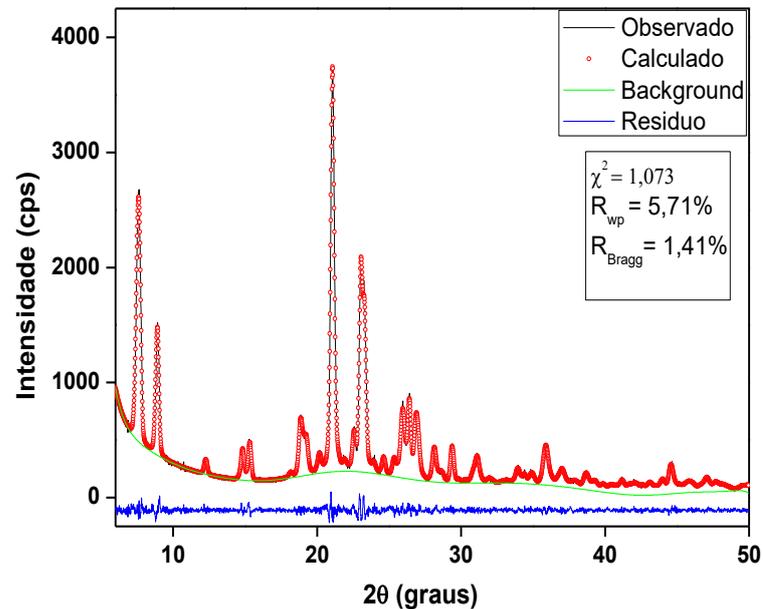
Fonte: Autora (2017).

Figura 6.18 - Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-08-24h



Fonte: Autora (2017).

Figura 6.19 - Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita: HZ12-13-48h



Fonte: Autora (2017).

Os seis parâmetros de rede definem a célula unitária da seguinte forma: a, b e c indicam o comprimento dos três eixos, enquanto α , β e γ são os três ângulos existentes em um vértice da célula. No caso das amostras, como $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, o sistema cristalino é monoclinico.

Os tamanhos médios dos cristalitos (D_{hkl}) foram obtidos através da Equação de Scherrer (5.12). Em relação à microdeformação, esse parâmetro indica a deformação da célula unitária do material obtido, portanto, quanto maior a cristalinidade, menor será a microdeformação. Esses parâmetros estão descritos na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação das células unitárias das amostras HZ12

Amostra	Parâmetros de rede (Å)		Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação (%)
HZ12-04-24h	a = 24,943064	$\alpha = 90^\circ$	103,5009	0,86
	b = 5,018382	$\beta = 107,9076^\circ$		
	c = 24,425333	$\gamma = 90^\circ$		
HZ12-07-24h	a = 24,972759	$\alpha = 90^\circ$	108,8701	0,65
	b = 5,025274	$\beta = 107,7747^\circ$		
	c = 25,361433	$\gamma = 90^\circ$		
HZ12-08-24h	a = 24,960835	$\alpha = 90^\circ$	107,7712	0,93
	b = 5,025823	$\beta = 107,6433^\circ$		
	c = 24,381500	$\gamma = 90^\circ$		
HZ12-13-48h	a = 24,947308	$\alpha = 90^\circ$	68,98779	0,88
	b = 5,013845	$\beta = 108,0440^\circ$		
	c = 24,449251	$\gamma = 90^\circ$		

Fonte: Autora (2017).

Os parâmetros de refinamentos finais pelo MR e dados das amostras HZ12 (formas protônicas) estão descritos na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Dados dos cristais HZ12 e parâmetros finais de refinamento pelo MR

	HZ12-04-24h	HZ12-07-24h	HZ12-08-24h	HZ12-13-48h
Grupo Espacial	C 1 2/c 1			
a (Å)	24,9431(12)	24,9728(11)	24,9608(11)	24,9473(12)
b (Å)	5,01838(16)	5,02527(13)	5,02582(13)	5,01384(17)
c (Å)	24,4253(8)	24,3614(8)	24,3815(8)	24,4493(12)
V (Å ³)	2909,29(19)	2911,30(18)	2914,76(17)	2907,76(22)
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1920	1919	1919	1921
R _{wp} (%)	5,59	5,40	5,66	5,71
R _{exp} (%)	1,07	1,052	1,113	1,07

Background: Shifted Chebyshev com 16 termos; Profile function: Função Pseudovoigt com 21 termos
Fonte: Autora (2017).

Através dos refinamentos, foi observado que as amostras possuem fase única, grupo espacial $C 1 2/c 1$, fórmula química $Si_{112}O_{56}$, volumes das células unitárias (V) e densidades (ρ_{calc}) muito próximas.

Os parâmetros de rede calculados no refinamento estão bem próximos aos encontrados na literatura descritos por Jeegatheeswaran, Cheng e Cheng (2015) e Fyfe et al., (1990). Kasunic et al., (2009), relatam os parâmetros de rede ($a = 24,8633 \text{ \AA}$ (3), $b = 5,01238 \text{ \AA}$ (7), $c = 24,3725 \text{ \AA}$ (7), $\beta = 107,7210^\circ$ (6)), o volume ($2893,28 \text{ \AA}^3$) e a densidade da célula unitária ($1.931 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) da ZSM-12, muito próximo aos valores descritos na Tabela 6.11.

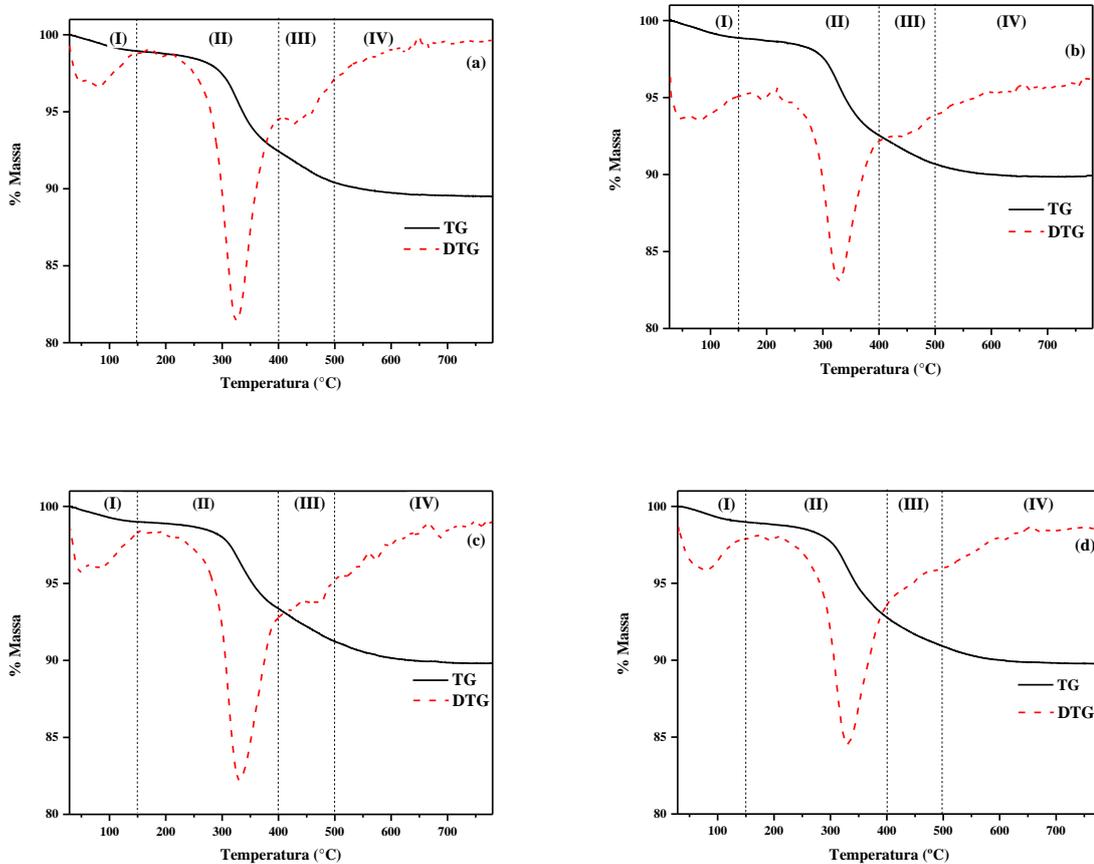
Os fatores excelentes de confiabilidade R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} confirmam a pureza da fase (100 % MTW).

6.3 Análises Térmicas

A Figura 6.20 exibe o resultado das análises térmicas das amostras das zeólitas a diferentes temperaturas de sínteses, nas formas não calcinadas, obtidas em atmosfera de ar sintético. As curvas apresentam comportamento semelhante ao encontrado por Araújo (2005) e Gopal, Yoo e Smirniots (2001). Baseado em seus trabalhos, tem-se que as curvas TG das zeólitas ZSM-12 apresentam quatro etapas principais de perda de massa:

- (I) Dessorção de água intracristalina;
- (II) Saída do $MTEA^+$ ligado fracamente à superfície;
- (III) Decomposição do direcionador $MTEA^+$ fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura);
- (IV) Remoção de coque e fragmentos amínicos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico.

Figura 6.20 – Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h

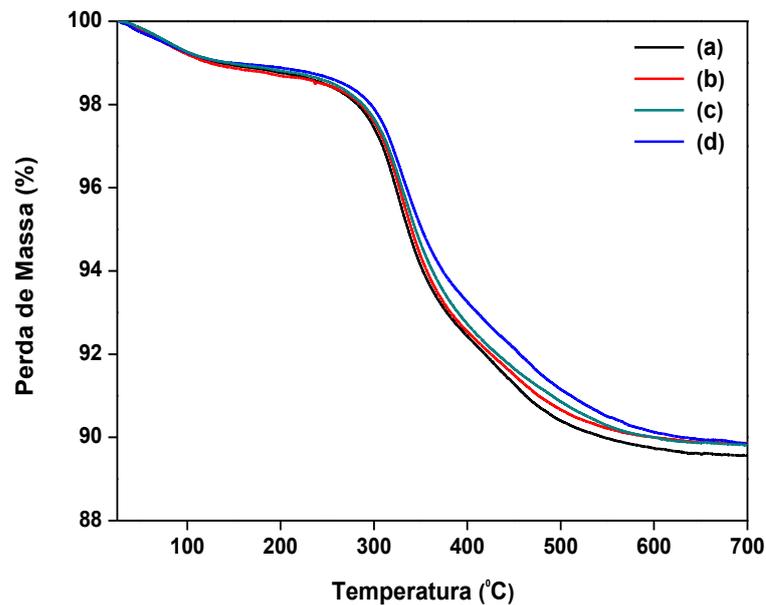


Fonte: Autora (2017).

As variações da perda de massa e a faixa de temperatura associada aos diversos eventos de decomposição das amostras das zeólitas estão indicadas na Tabela 6.12. A soma das perdas de massa (II) + (III) + (IV) corresponde à quantidade do agente orgânico direcionador de estruturas das amostras, apresentando um decréscimo com o aumento da temperatura.

As análises da perda de massa (TG) das diferentes amostras foram comparadas a fim de perceber modificações entre elas, como mostrado na Figura 6.21. No entanto, nesse intervalo de temperatura de sínteses, a semelhança no comportamento das curvas foi confirmada.

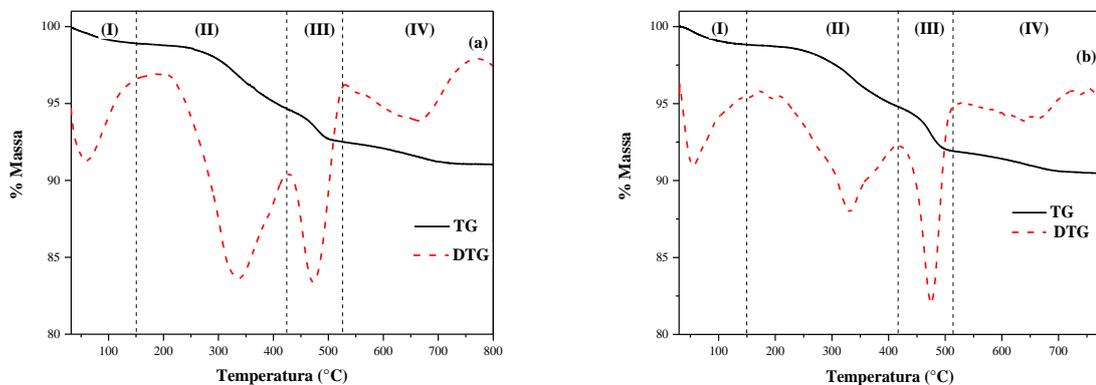
Figura 6.21 – Perfis de perda de massa das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h



Fonte: Autora (2017).

As amostras Z12-05-96h e Z12-06-96h com o aluminato de sódio, sintetizadas a 160 °C e 170 °C, apresentaram comportamentos semelhantes aos obtidos nas sínteses com a pseudoboemita Catapal®B (Sasol) como fonte de alumínio, conforme Figura 6.22.

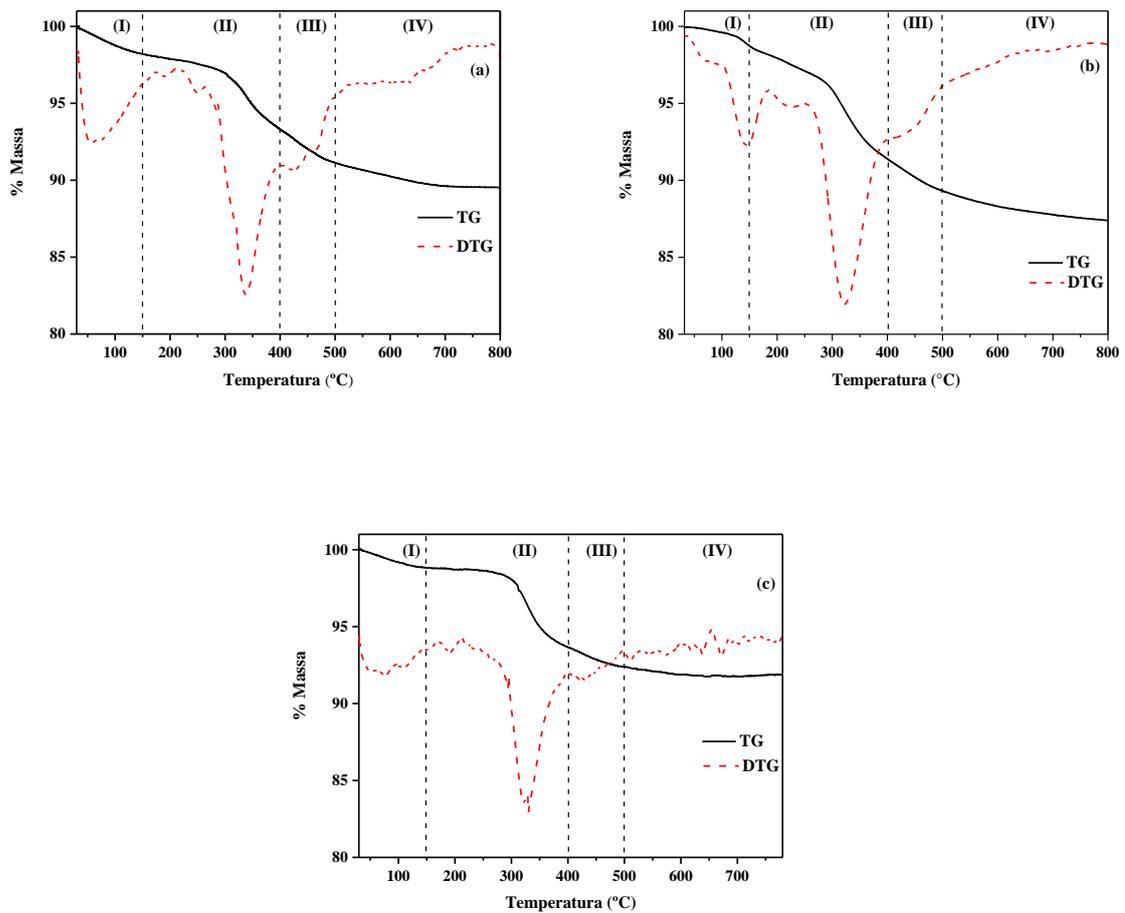
Figura 6.22 - Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-05-96h e (b) Z12-06-96h



Fonte: Autora (2017).

As Figuras 6.23 e 6.24 exibem os resultados das análises termogravimétricas das amostras das zeólitas a diferentes relações de cátions inorgânicos nas sínteses, nas formas não calcinadas, obtidas em atmosfera de ar sintético.

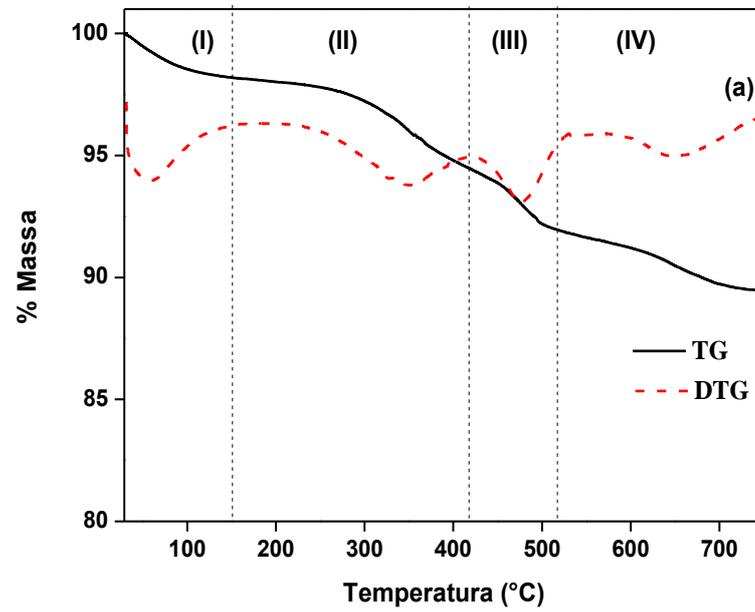
Figura 6.23 – Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h; (c) Z12-09-48h



Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.24 exhibe os resultados das análises termogravimétricas da amostra: Z12-10-48h.

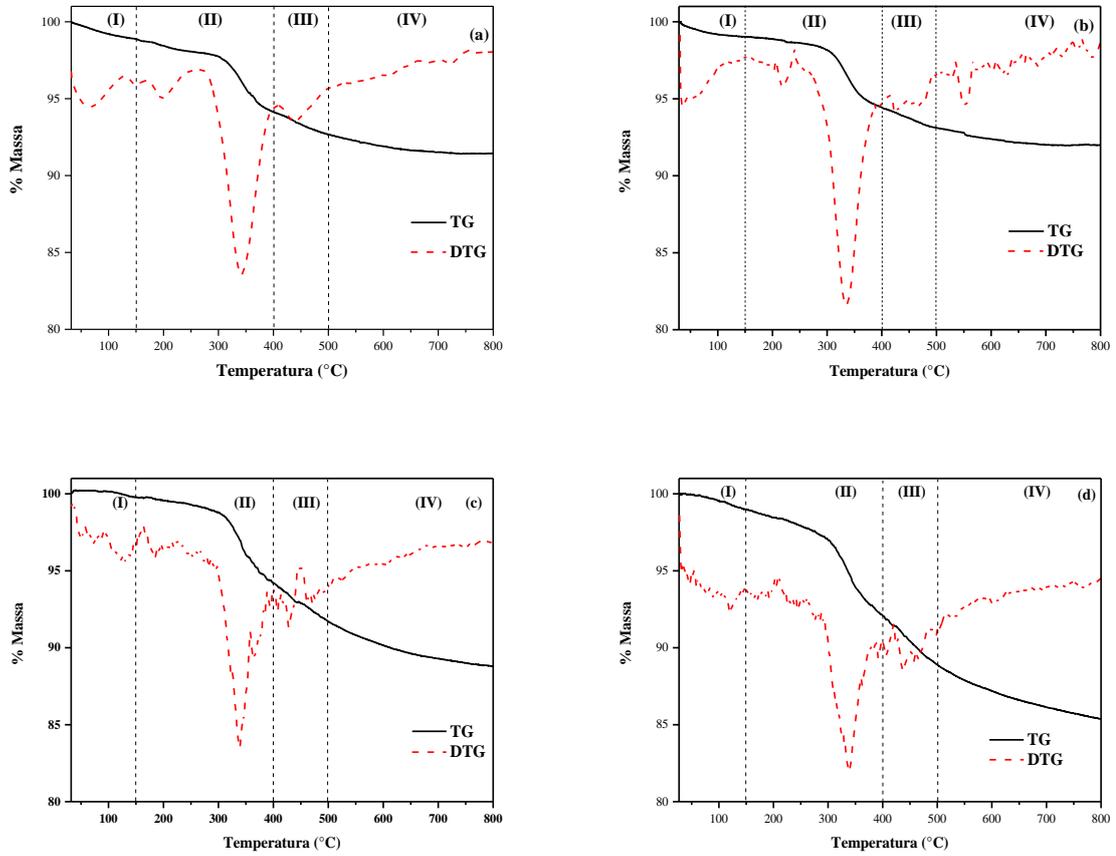
Figura 6.24 – Curva de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) da amostra: (a) Z12-10-48h



Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.25 exibe os resultados das análises termogravimétricas das amostras: Z12-12-72h, Z12-13-48h, Z12-15-48h e Z12-16-48h, nas formas não calcinadas, obtidas em atmosfera de ar sintético.

Figura 6.25: Curvas de perda de massa (TG) e de derivada da perda de massa (DTG) das amostras: (a) Z12-12-72h; (b) Z12-13-48h; (c) Z12-15-48h e (d) Z12-16-48h



Fonte: Autora (2017).

Os valores das perdas de massa e a faixa de temperatura associada aos eventos de decomposição das amostras estão indicados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 – Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12

Amostras	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)				Σ (%)
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(I)	(II)	(III)	(IV)	
Z12-01-72h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,14	7,00	2,30	1,56	12,00
Z12-02-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,19	6,90	2,15	1,50	11,74
Z12-03-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,19	6,21	2,33	2,03	11,76
Z12-04-24h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,19	5,15	2,63	1,28	10,25
Z12-05-96h	T _{amb} -150	150-430	430-520	520-800	1,00	4,40	2,00	2,16	9,56
Z12-06-96h	T _{amb} -150	150-430	430-520	520-800	1,20	4,50	3,00	1,90	10,60
Z12-07-24h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,60	4,90	2,17	1,60	10,27
Z12-08-24h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,78	6,86	2,00	1,90	12,54
Z12-09-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,18	5,15	1,28	2,63	10,24
Z12-10-48h	T _{amb} -150	150-420	420-520	520-800	1,80	3,78	2,52	3,24	11,34
Z12-12-72h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	1,20	4,30	1,80	2,00	9,30
Z12-13-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	0,94	4,60	1,32	1,12	7,98
Z12-15-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	0,94	6,24	2,00	2,66	11,84
Z12-16-48h	T _{amb} -150	150-400	400-500	500-800	0,98	6,90	3,18	3,52	14,58

Fonte: Autora (2017).

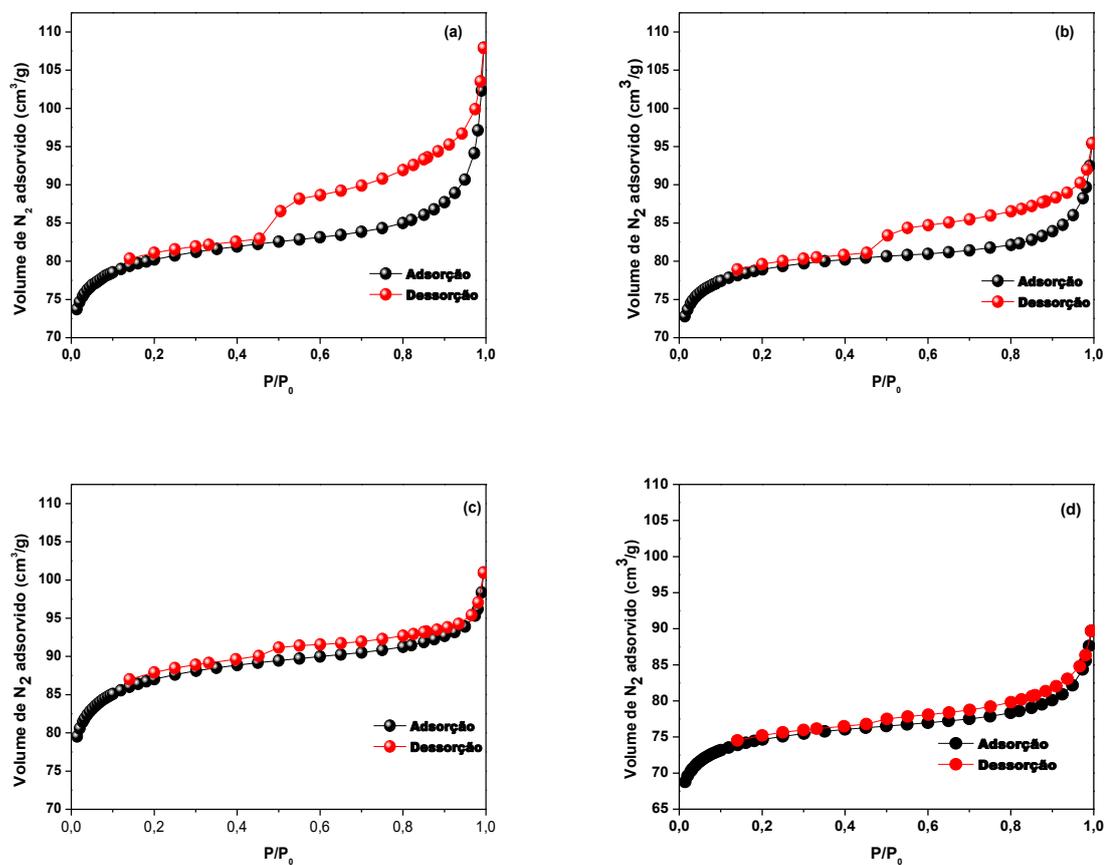
A partir dos dados da Tabela 6.12, torna-se evidente que a maior parte do agente orgânico direcionador de estruturas é removida em temperaturas inferiores a 400 °C nas zeólitas ZSM-12 sintetizadas. A pequena perda de massa que ocorre acima dessa temperatura indica que a calcinação para remoção das moléculas de MTEA não deve ser realizada apenas em atmosfera inerte, pois a decomposição do direcionador orgânico produz uma considerável quantidade de coque e resíduos amínicos, os quais devem ser removidos em atmosfera oxidante, como o ar sintético. Os resultados apresentaram estruturas com perdas de massa com valores aproximados, estando em concordância com os dados obtidos nas medidas de área superficial específica, item 6.4.

6.4 Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (MÉTODO BET)

As isotermas de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de amostras selecionadas da zeólita ZSM-12 são mostradas nas Figuras 6.26 a 6.32. Com base nessas análises, utilizando-se o método de BET na faixa de P/P_0 de 0,01 a 1,0, foi possível determinar as áreas superficiais e os volumes de poros, conforme indicado na Tabela 6.19.

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os resultados mostraram que as zeólitas sintetizadas a diferentes temperaturas apresentaram perfis de isotermas do Tipo I, característicos de materiais microporosos, os quais absorvem grande quantidade de nitrogênio em pressões relativas baixas. Observa-se, porém, para as amostras sintetizadas a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, a predominância de microporos e a presença de mesoporos secundários, apresentando uma histerese do Tipo H4. Para esse tipo de histerese, os materiais não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, comprovando que eles não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (AMGARTEN, 2006).

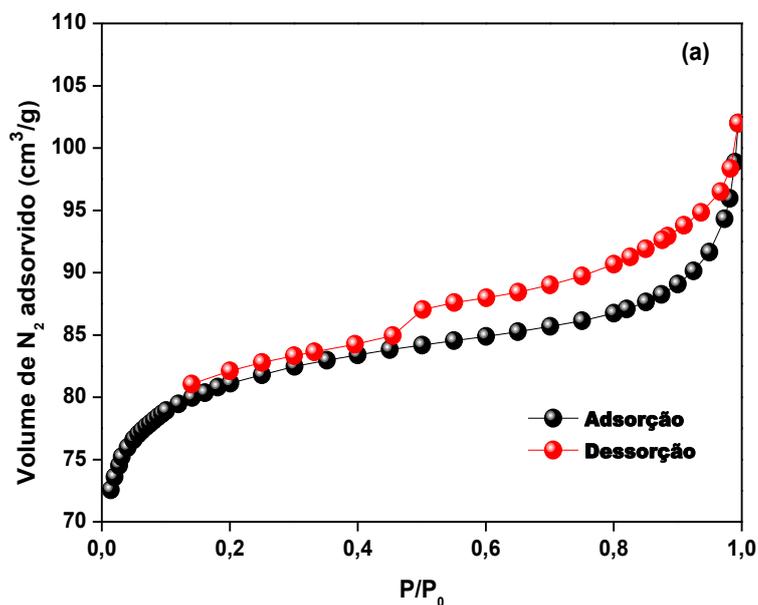
Figura 6.26 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h



Fonte: Autora (2017).

Foram realizadas medidas de área superficial para uma amostra obtida na sua forma protônica e para sua correspondente sem troca iônica. A HZSM-12 (forma protônica) não apresentou ganho significativo nas propriedades texturais da Z12-04-24h, como pode ser mostrado na Figura 6.27. Tal fato indica que a calcinação da amostra retirou todo o direcionador orgânico das suas cavidades e que a troca do Na pelo H⁺ não influencia na medida da área superficial do material (Figuras 6.26 (d) e 6.27).

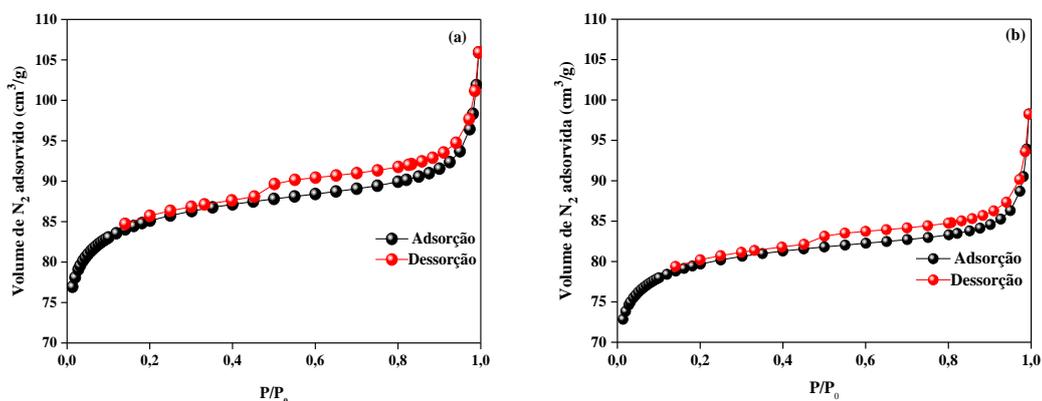
Figura 6.27 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C da amostra: (a) HZ12-04-24h



Fonte: Autora (2017).

A Figura 6.28 apresenta os perfis de isotermas do Tipo I, característicos de materiais microporosos, para as amostras de sínteses com o aluminato de sódio como fonte de alumínio, a temperaturas de 160 °C e 170 °C.

Figura 6.28 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) Z12-05-96h e (b) Z12-06-96h

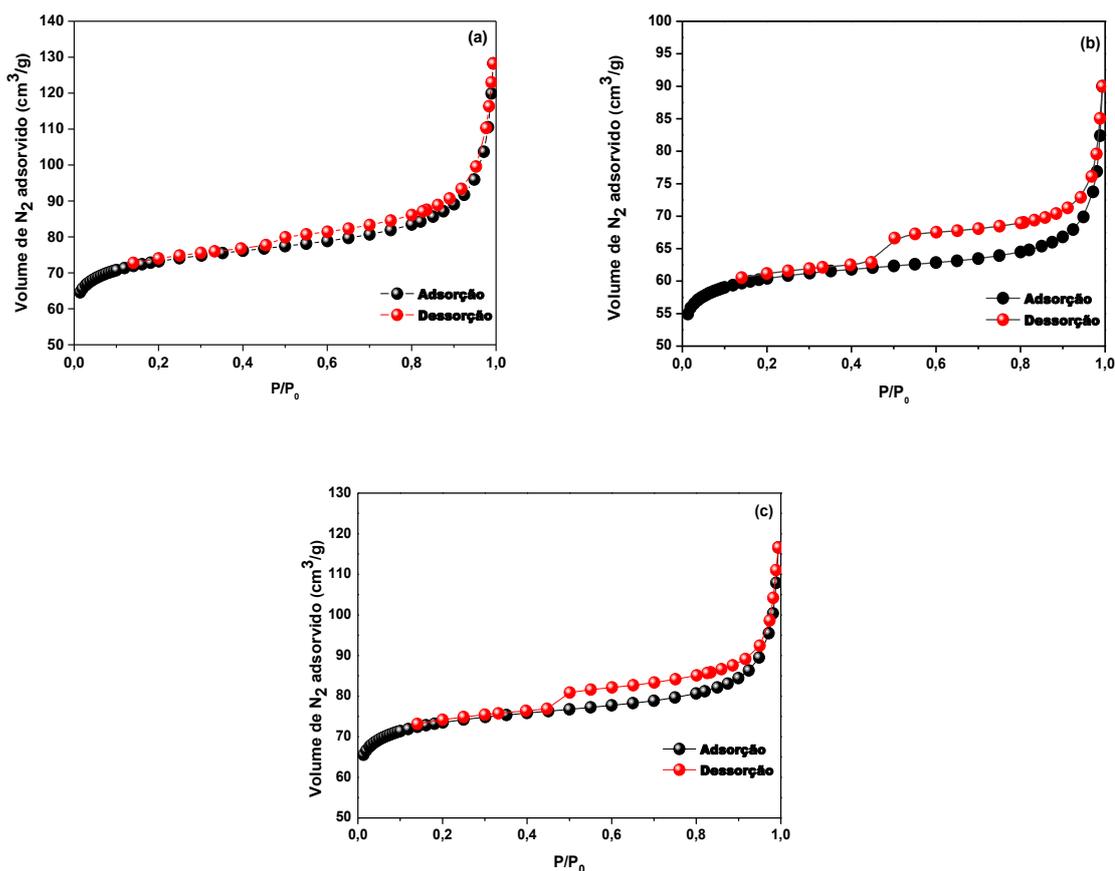


Fonte: Autora (2017).

As propriedades texturais das amostras Z12-05-96h e Z12-06-96h estão descritas na Tabela 6.13. Gopal et al., (2001), confirmam as medidas da área superficial pelo método BET de amostras de ZSM-12, com valores entre 290 e 330 m²·g⁻¹.

As zeólitas sintetizadas com diferentes relações de cátions, segundo a classificação da IUPAC, apresentaram perfis de isotermas do Tipo I, característicos de materiais microporosos. Para as amostras sintetizadas com as relações (Li/(Li +Na)) = 0,5 e 1,0, a predominância de microporos e a presença de mesoporos secundários estão demonstradas pela apresentação de uma histerese do Tipo H4, conforme mostra a Figura 6.29, comprovando que elas não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (AMGARTEN, 2006).

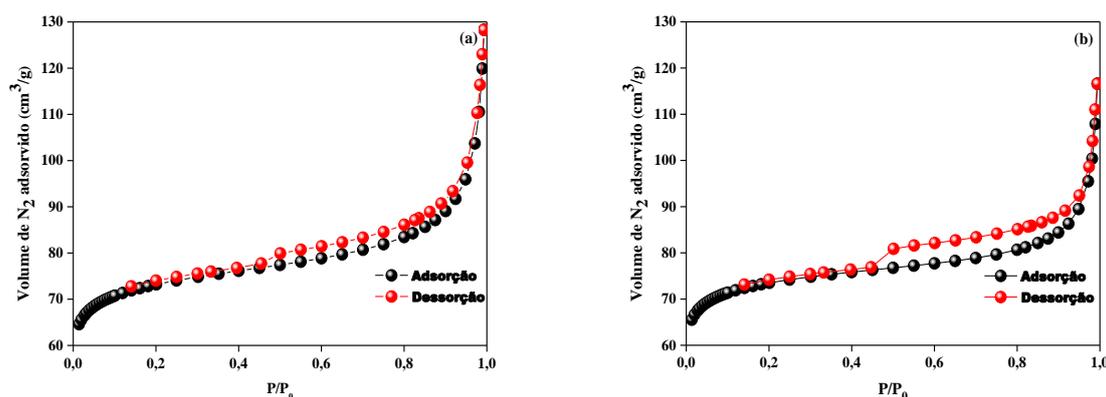
Figura 6.29 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) Z12-07-24h; (b) Z12-08-24h; (c) Z12-09-48h



Fonte: Autora (2017).

A HZ12-07 e HZ12-08 (formas protônicas) não apresentaram ganhos significativos nas propriedades texturais das Z12-07 e Z12-08, como pode ser mostrado na Figura 6.30 e na Tabela 6.13. As propriedades texturais das ZSM-12 sintetizadas com a inserção do cátion lítio condizem com as encontradas na literatura por Araújo et al., (2005).

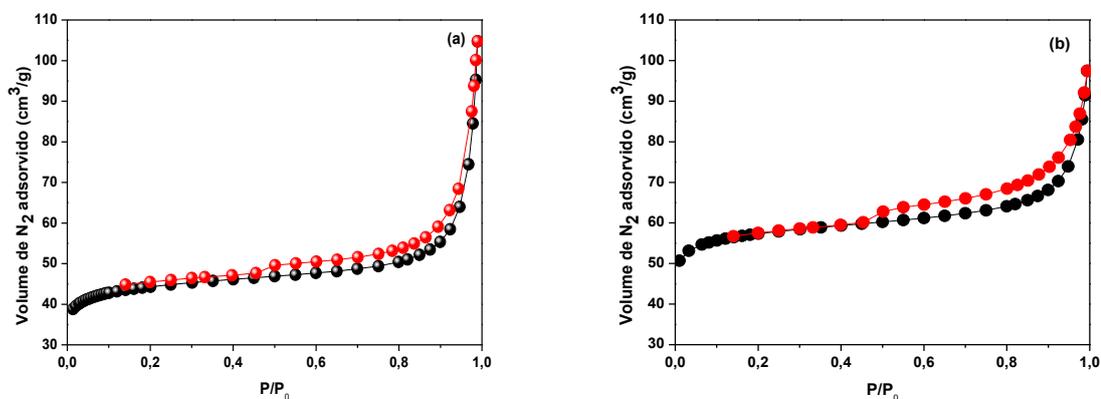
Figura 6.30 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) HZ12-07-24h e (b) HZ12-08-24h



Fonte: Autora (2017).

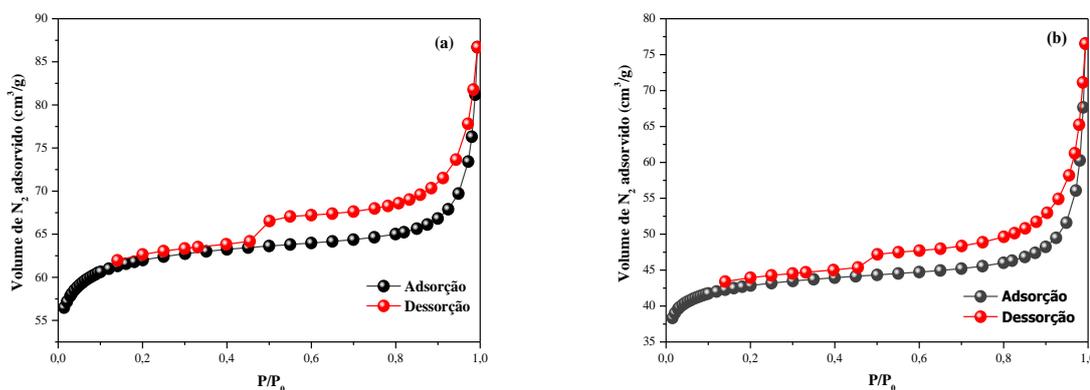
As zeólitas sintetizadas com redução do agente orgânico direcionador de estruturas (MTEACl) e com a inserção do cátion lítio, segundo a classificação da IUPAC, apresentaram perfis de isotermas do Tipo I, característicos de materiais microporosos, como pode ser visto na Figura 6.31. Para as amostras sintetizadas com as relações $(Li/(Li + Na)) = 0,5$, a predominância de microporos e a presença de mesoporos secundários estão demonstradas pela apresentação de uma histerese do Tipo H4, conforme apresentado na Figura 6.32, comprovando que eles não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (AMGARTEN, 2006).

Figura 6.31 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: (a) Z12-12-72h e (b) Z12-13-48h



Fonte: Autora (2017).

Figura 6.32 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ -196 °C das amostras: (a) Z12-15-48h e (b) Z12-16-48h



Fonte: Autora (2017).

A Tabela 6.13 mostra as propriedades texturais das ZSM-12 sintetizadas com a inserção do cátion lítio e com a redução do agente orgânico direcionador de estruturas (MTEACl). Esses valores são superiores aos encontrados na literatura (sem OSDA), que é de 70 a 105 m²·g⁻¹, relatados por Kamimura, Itabashi, Okubo (2012a).

Tabela 6.13 – Propriedades texturais das zeólitas

Amostra	S (m ² ·g ⁻¹)			V (cm ³ ·g ⁻¹)		
	S _{BET}	S _{Ex}	S _{Micro}	V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Total}
Z12-01-72h	306	34	272	0,109	0,037	0,146
Z12-02-48h	301	30	271	0,109	0,028	0,137
Z12-03-48h	332	40	292	0,117	0,030	0,147
Z12-04-24h	285	30	255	0,102	0,029	0,131
HZ12-04-24h	308	44	264	0,106	0,040	0,146
Z12-05-96h	324	42	282	0,113	0,036	0,149
Z12-06-96h	304	34	270	0,108	0,029	0,137
Z12-07-24h	277	51	226	0,090	0,070	0,160
HZ12-07-24h	289	44	245	0,102	0,056	0,158
Z12-08-24h	279	43	236	0,095	0,053	0,148
HZ12-08-24h	290	37	253	0,099	0,043	0,142
Z12-09-48h	262	40	222	0,095	0,045	0,140
Z12-10-48h	325	55	270	0,108	0,062	0,170
Z12-12-72h	168	32	136	0,055	0,060	0,115
Z12-13-48h	219	37	182	0,073	0,052	0,125
Z12-15-48h	163	22	141	0,056	0,031	0,087
Z12-16-48h	236	27	209	0,084	0,030	0,114

S_{BET}: área pelo método BET; S_{Ex}: área externa; S_{Micro}: área dos microporos; V_t: volume total dos poros; V_{Micro}: volume de microporos. A letra H indica amostra na forma protônica.

Fonte: Autora (2017).

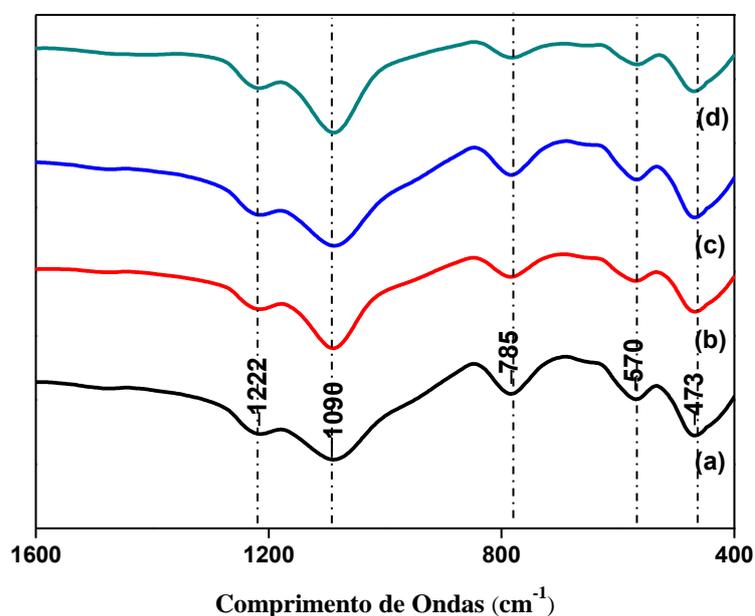
Os valores das áreas superficiais no presente trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura por Araújo (2005) e Kamimura et al. (2012a), que utilizam misturas reacionais com composição molar semelhante. Os volumes microporosos das amostras determinados pelo método t-plot apresentam valores próximos aos relatados na literatura, que é de 0,11 cm³ g⁻¹ para a ZSM-12 (GUIL et al., 1998).

Foi observado, nesses resultados, que, a medida em que houve uma diminuição no teor de direcionador, a área superficial também sofreu uma diminuição, sendo coerente com a falta de espécies volumosas para preencher os canais e as cavidades da zeólita no momento da síntese.

6.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 6.33 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 1600 a 400 cm^{-1} , das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas, em que se observam bandas características das estruturas das zeólitas (Szostak, 1989), conforme indicado na Tabela 6.14.

Figura 6.33 – Espectros de infravermelho das amostras (a) Z12-01-72h; (b) Z12-02-48h; (c) Z12-03-48h e (d) Z12-04-24h



Fonte: Autora (2017).

As bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros TO_4 e as referentes às ligações entre eles foram observadas nas zeólitas estudadas. A banda na região de 1000 – 1100 cm^{-1} é atribuída a ligações externas dos tetraedros e a observada em torno de 570 cm^{-1} é decorrente de ligações internas daqueles nas estruturas zeolíticas. A banda em 785 cm^{-1} é atribuída à ligação C-Cl devido à presença do MTEACl, sendo esses valores próximos aos descritos por Moraes et al., (2010).

Tabela 6.14 - Atribuições para as principais bandas de absorção no infravermelho das zeólitas ZSM-12

Atribuições	ZSM-12
Tipo de Vibração:	Número de Onda (cm ⁻¹)
Interna aos Tetraedros	
Estiramento Assimétrico	1090
Estiramento Simétrico	---
Flexão (T-O)	473
Externas aos Tetraedros	
Estiramento Assimétrico ^{Sh}	1222
Estiramento Simétrico	785
Anel Duplo de 5 Membros	570

^{Sh}Ombro.

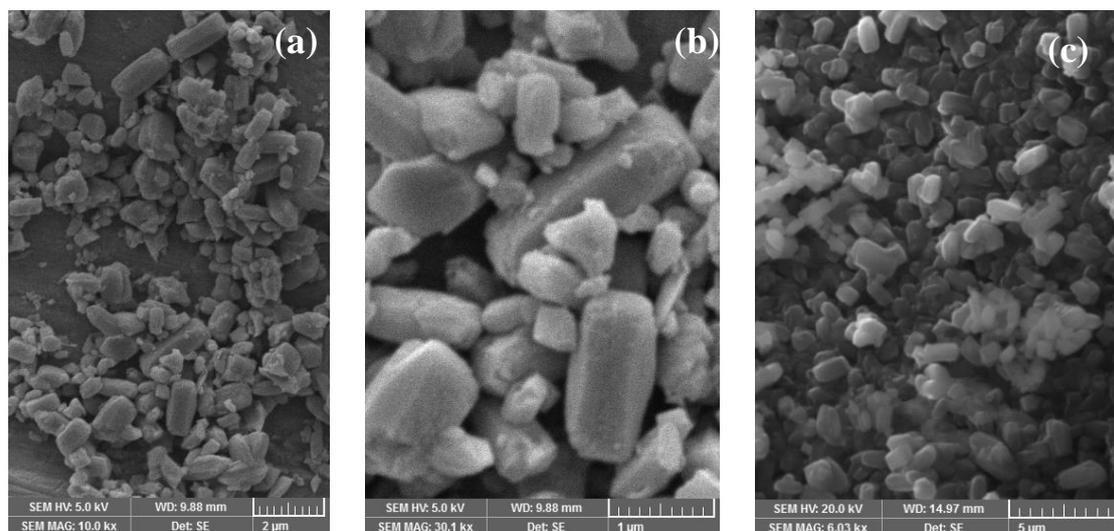
Fonte: Autora (2017).

6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura das zeólitas Z12-03-48h e Z12-04-24h ampliadas 6.000, 10.000 e 30.000 vezes são mostradas na Figura 6.34. Essas micrografias com baixa resolução indicam que os materiais são formados pelo aglomerado de cristais na forma de bastonetes, com tamanho médio entre 1 e 2 μm , com ausência de material amorfo.

As zeólitas de alta sílica, tais como a ZSM-12, são sintetizadas, principalmente, por meio de tratamento hidrotérmico. Usando essa técnica clássica, foram observados microcristais da ZSM-12 com diferentes morfologias, como: agulha, cristais cúbicos, esféricas, hexagonais e em forma de grão de arroz (LAI; ELKS; KAY, 2011; LAI; JOHNSON, 2005; ARAÚJO et al., 2005; ERNST et al., 1987).

Figura 6.34 – Micrografias de varreduras das amostras: (a) Z12-03-48h (ampliação 10 KX); (b) Z12-03-48h (ampliação 30 KX) e (c) Z12-04-24h (ampliação 6 KX)

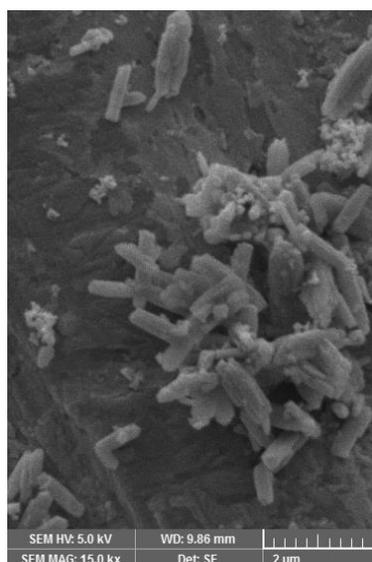


Fonte: Autora (2017).

Essa diversidade quanto à morfologia é atribuída, principalmente, aos tipos de direcionadores orgânicos utilizados para a síntese da ZSM-12, os quais atuam tanto como estruturas de direcionamento quanto como agentes de preenchimento de poros (KATOVIC et al., 1995; JELFS et al., 2007). Davis et al., (2006), mostram o papel crucial desempenhado pelos direcionadores orgânicos na síntese hidrotérmica da ZSM-12, os quais afetam os produtos da cristalização em sua fase cristalina, em seu tamanho e na sua morfologia.

A micrografia da amostra Z12-08-24h ampliada 15.000 vezes é mostrada na Figura 6.35. Essa imagem indica que esse material é formado pelo aglomerado de cristais com formato, em sua maioria, cilíndrico e com tamanho médio entre 1 e 2 µm, com ausência de material amorfo. Verificamos, então, que a inserção do cátion lítio na síntese da ZSM-12 modifica a morfologia do cristal.

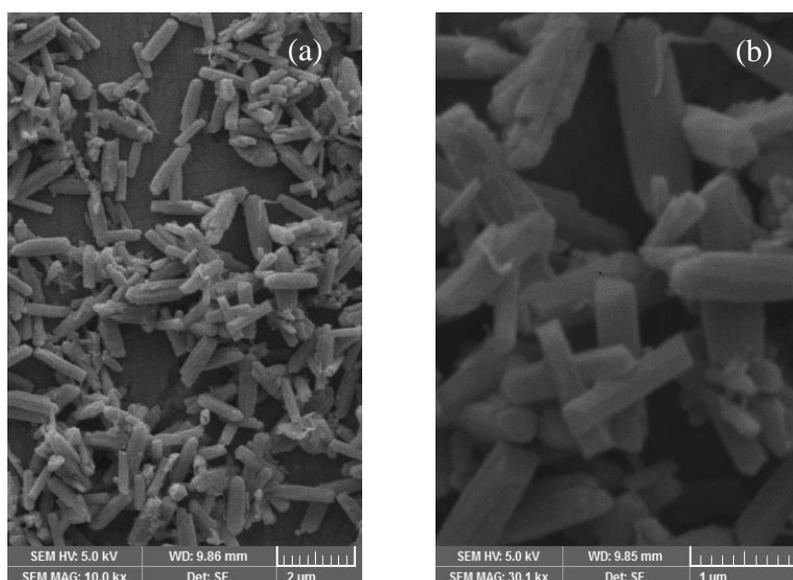
Figura 6.35 – Micrografia de varredura da amostra Z12-08-24h (15 KX)



Fonte: Autora (2017).

As micrografias de varredura da zeólita Z12-13-48h ampliadas 10.000 e 30.000 vezes são mostradas na Figura 6.36. Essas imagens indicam que a zeólita é formada pelo aglomerado de cristais na forma de bastonetes, medindo cerca de 1 a 2 μm.

Figura 6.36 – Micrografias de varredura da amostra Z12-13-48h nas ampliações: (a)10 KX e (b) 30 KX



Fonte: Autora (2017).

7 CONCLUSÕES

A adição de sementes de cristalização possibilitou a obtenção da zeolita ZSM-12 no meio hidrotérmico estático, com qualidade análoga à sintetizada pela rota convencional, com duas grandes vantagens: tempo reduzido de tratamento hidrotérmico e diminuição substancial do teor de direcionador (de 20 para 7 na equação da mistura reacional). A combinação desses fatores traz como consequência uma diminuição de custos de produção.

As preparações das zeólitas ZSM-12, nas condições de síntese utilizadas, promoveram a obtenção do material homogêneo com alto grau de cristalinidade para temperaturas menores de cristalização, o que melhora a relação custo benefício do material.

As amostras preparadas com aluminato de sódio apresentaram cristalinidade menor para tempos iguais quando comparadas com as amostras sintetizadas com pseudoboemita, para ambas situações de cátions de substituição. Devido ao custo da pseudoboemita, é possível utilizar um tempo de cristalização otimizado para obter o material a um melhor custo.

Em relação à inserção do cátion de lítio nas sínteses das ZSM-12, percebeu-se que as propriedades da estrutura não foram afetadas para as amostras sintetizadas na presença de direcionador orgânico.

Constatou-se, também, que a utilização de MTEACl em proporções reduzidas, quando utilizado o cátion Li, pode contribuir de forma significativa para a melhoria da ZSM-12, sendo esta produzida dentro de uma síntese eficiente e de fácil procedimento.

As sínteses das zeólitas ZSM-12, utilizando sistemas com baixos teores de direcionador, somente foram possíveis com a utilização dos cátions Li. Já as amostras com o Na⁺ apresentaram-se heterogêneas com misturas de fases.

De acordo com os difratogramas (Figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19), pode-se observar que as estruturas microporosas dos materiais sintetizados não foram afetadas significativamente pela substituição do cátion alcalino por íons H⁺. Isso indica que as amostras são estáveis termicamente.

Os dados dos refinamentos indicaram que o método de síntese empregado foi eficiente na produção das ZSM-12, com elevada pureza e cristalinidade.

Através dos difratogramas calculados pelo refinamento de Rietveld, é possível observar que as amostras, em sua totalidade, são cristalinas. Os parâmetros de confiabilidade dos refinamentos estão dentro dos valores aceitáveis, com os valores do R_{Bragg} e χ^2 próximos de 1 e o valor de R_{wp} próximo de 5% para as quatro amostras refinadas. Por meio dos refinamentos,

foi observado que as amostras possuem fase única de zeólita ZSM-12, monoclinicas, com grupo espacial $C 1 2/c 1$.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliação catalítica dos catalisadores com o cátion Li na estrutura;
- Sínteses para obtenção da estrutura MTW com gel nucleante (GN), sem orgânico;
- Sínteses para obtenção da estrutura MTW com gel nucleante (GN) com adição de HMI (hexa metil amônio) como agente orgânico direcionador de estruturas;
- Sínteses para obtenção da estrutura MTW com sementes com adição do HMI (hexa metil amônio) como agente orgânico direcionador de estruturas.

REFERÊNCIAS

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 66 p., 2006.

ARAÚJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, v. 11, p. 159-165, 2005.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**, 6 Ed., Amsterdam: Elsevier Science, 2007.

BARRER, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. **Journal of the Chemical Society**, p. 127-132, 1948.

BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, v. 1, p.130-140, 1981.

BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**, London: Academic Press, p. 360, 1982.

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

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use**. New York: Wiley - Interscience, p. 29-185, 1974.

BIGOT, B.; PEUCH, V. H. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8696-8703, 1998.

BYRAPPA K.; YOSHIMURA M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 2^a Ed., New York: Elsevier, p. 269-348, 2013.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8^a Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CHENG, Y. T.; WANG, Z. P.; GILBERT, C. J.; FAN, W.; HUBER, G. W. Production of p-Xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings. **Angew Chem-Int Edit.** v. 51, p. 11097-11100, 2012.

CHOKKALINGAM, A.; KAWAGOE, H.; WATANABE, S.; MORIYAMA, Y.; KOMURA, K.; KUBOTA, Y.; H. KIM, J.; SEO, G.; VINU, A.; SUGI, Y. Isopropylation of biphenyl over ZSM-12 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 23-30, 2013.

CORMA, A.; MELO, F.V.; MENDIORZ, S.; FIERRO, J.L.G. (Eds.) **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, p. 857-862, 2000.

CORMA, A.; GARCIA, H. Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 4307-4365, 2003.

CORMA, A., REY, F.; RIUS, J.; SABATER, M. J.; VALENCIA, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. **Nature**, v. 431, p. 287, 2004.

COSTA, A. F.; FERREIRA, J. M. M.; AGUIAR-SOUSA, E. F. Síntesis de Zeolitas. In: MARTÍNEZ, J. G., PARIENTE, J. P. **Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones**. Universidad de Alicante, p. 27-40, 2002.

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

DAI, F. Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H.; SAITO, Y. New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th IZC, Tokyo, Japan, 1986. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 28, MURAKAMI, Y.; IJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 223, 1986.

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

DAVIS, T.M.; DREWS, T.O.; RAMANAN, H.; HE, C.; DONG, J.; SCHNABLEGGER, H.; KATSOULAKIS, M.A.; KOKKOLI, E.; McCORMICK, A.V. PENN, R.L.; TSAPATSI, M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals. **Nature Materials**, v. 5, p. 400-408, 2006.

DELPATO, F.; DELMOTTE, L.; GUTH, J. L.; HUVE, L. Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates. **Zeolites**, v.10, p. 546-552, 1990.

DÍAZ, U.; FORNE´S, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.90, p.73-80, 2006.

DIMITROV, L.; MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K.; MAVRODINOVA, V. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.143, p. 291-301, 2011.

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

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2^a Ed., v. 1, p.161, 2008.

FELLAH, M. F. Hydrogen adsorption on M-ZSM-12 zeolite clusters (M = K, Na and Li): a density functional theory study. **Journal of Porous Materials**, v. 21, p. 883-888, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2^a Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLANIGEN, E. M; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. Introduction. In KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Wiley-vch, 2010.

FUJITA, S.; INAGAKI, S. Self-Organization of Organosilica Solids with Molecular-Scale and Mesoscale Periodicities. **Chem. Mater.** 20 (3), p. 891-908, 2008.

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

GEORGIEV, D.; BOGDANOV, B.; MARKOVSKA, I.; HRISTOV, Y. A Study on The Synthesis and Structure of Zeolite NAX. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, 48, 2, p. 168-173, 2013.

GIES, H.; MARLER, B. The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the system SiO₂/template/H₂O. **Zeolites**, v. 12, p. 42-49, 1992.

GILSON, J. P. Organic and Inorganic Agents in the Synthesis of Molecular Sieves. **Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity**, E. G. DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RIBEIRO, F. R. Ribeiro (Eds.), NATO ASI Series, New York: Plenum Press, v. 352, p. 19-48, 1992.

GIORDANO, G., ZSM-12, In: ROBSON, H. (editor) & LILLERUD, K. P. (XRD Patterns), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2^a Ed., p. 220, 2001.

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.

GOPAL, S.; ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Comparison of Hydroisomerization and Hydrocracking Reactions of Normal and Branched Octanes over USY and ZSM-12 Catalysts, Ind. Eng. **Journal of Chemical Research**, v. 43 p. 2950-2956, 2003a.

GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P.G. Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C₅-C₇ nalkanesturation of benzene. **Applied Catalysis**, v. 247, p. 113-123, 2003b.

GRAÇA, I.; RIBEIRO, F. R.; CERQUEIRA, H. S.; LAM, Y. L.; DE ALMEIDA, M. B. B. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.90, p. 556-563, 2009.

GRIGOR'EVA, N. G.; TALIPOVA, R.R. ; KORZHOVA, L.P.; BUBENNOV, L.P.; B.I. KUTEPOV, B.I.; DZHEMILEV, U.M. Styrene oligomerization catalyzed by zeolites of different structural types, **Petroleum Chemistry - Springer**, v. 50, p. 129-134, 2010.

GUIL, J. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CORMA, A. Determining the topology of zeolites by adsorption microcalorimetry of organic molecules, **Microp. Mesop. Mater.**, v. 22, p. 269-279, 1998.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbernkian, 221 p, 2004.

GUTH, J. L.; CAULLET, A.; PATARIN, J. DELPRATO, F. in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, **Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality**. BARTHOMEUF, D.; DEROUANCE, E.

G.; ODERICH, W. H. (Eds), NATO ASI Series, v. 221, New York: Plenum Press, p. 69, 1990.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2^a Ed. Wiley-VCH, p. 239. 2006.

HASEGAWA, I.; SAKKA, S. Silicate Species with Cagelike Structure in Solutions and Rapid Solidification with Organic Quaternary Ammonium Ion in *Zeolite synthesis*. OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (Eds.), ACS Symposium Series, v. 398, Washington: **American Chemical Society**, p. 140-151, 1989.

HAYHURST, D. T.; NASTRO, A.; AIELLO, R.; CREA, F.; GIORDANO, G. Effect of hydroxide on growth rate and morphology in silicalite synthesis. **Zeolites**, v.8, p.416-422, 1998.

HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angew Chem-Int Edit**, v. 46, p.7184-7201, 2007.

IIER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**, New York: Wiley, p. 896, 1979.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. <<http://www.iza-online.org>>Acesso em: Jan de 2017.

ISHII, R.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Re-crystallization of silicalite-1 crystals from a crystalline layered silicate using nanosized seeds. **Materials Letters**, v. 62, p. 3465-3467, 2008.

IYOKI, K.; ITABASHI, K.; SHIMOJIMA, A.; OKUBO, T. Synthesis of MTW-type zeolite in the absence of organic structure-directing agent. **Chem. Lett.** 39, p. 730-731, 2010.

IYOKI, K. Organic Structure-Directing Agent-Free Synthesis of Zeolites through a Seed-Directed Approach. Department of Chemical System Engineering. Dissertation, The University of Tokyo. 175 p., 2014a.

IYOKI, K.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials** v.189 p. 22-30, 2014b.

JACOBS, P.A.; in **Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity**, DEROUANE E. G.; LEMOS F.; NACCACHE C.; RIBEIRO, F. R. (Eds.), NATO ASI Series, v. 352, New York: Plenum Press, p. 3, 1992.

JANSEN, C. **Introduction to zeolite science and practice**, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 58, VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Eds.), Amsterdam: Elsevier Science, p. 77, 1991.

JEGATHEESWARAN, S.; CHENG, C-M.; CHENG, C-H. Effects of adding alcohols on ZSM-12 synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 201, p. 24-34, 2015.

JELFS, K. E.; SLATER, B.; LEWIS, D. W.; WILLOCK, D. J. The role of organic templates in controlling zeolite crystal morphology, in: XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J.; YAN, W. (Eds.), From Zeolites to Porous MOF Materials. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, p. 1685-1692. Elsevier, Amsterdam, 2007.

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

KAMIMURA, Y.; IYOKI, K.; ELANGO VAN, S.; ITABASHI, K.; SHIMOJIMA, A.; OKUBO, T. OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 282-290, 2012a.

KAMIMURA, Y.; IYOKI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and "Green MTW" from sodium aluminosilicate gel systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 149-156, 2012b.

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**, 122, p. 255-263, 2009.

KATOVIC, A.; GIORDANO, G.; NAGY, J.B.; FONSECA, A. An NMR characterization of MTW zeolite synthesized in presence of TEA⁺ and/or MTEA⁺ cations, in: BEYER, H.K.; KARGE, H.G.; KIRICSI, I.; NAGY, J.B.(Eds.), **Catalysis by Microporous Materials**, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, Elsevier, Amsterdam, p. 333-340, 1995.

KATOVIC, A.; GIORDANO, G. Factors Affecting the MTW Zeolite Crystallization Process. **Synthesis of porous materials: zeolites, clays, and nanostructures**. OCCELLI, M. L.; KESSLER, H. (Eds.) Marcel Dekker. New York. United States, p.127-138, 1997.

KATOVIC, A.; CHICHE, B.H. ; DI RENZO, F. ; GIORDANO, G.; FAJULA, F. Influence of the aluminium content on the acidity and catalytic activity of MTW-type zeolites, in: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 130, p. 857-862, 2000.

KERR, G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates I. Factors affecting the formation of zeolite A. **J. Phys. Chem.**, 70 (4), p. 1047-1050, 1966.

KERR, G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. IV. Factors affecting the formation of zeolites X and B. **J. Phys. Chem.**, 72 (4), p. 1385-1386, 1968.

KIRICSI, I.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; PARKER JR., W. O.; MILLINI, R.; PEREGO, C.; BELLUSSI, G. Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and ²⁷Al NMR Spectroscopic Study. **J. Phys. Chem.**, 98 (17), p. 4627-4634, 1994.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, Harry Robson; Karl Petter Lillerud (Ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 19, 2001.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

KUPERMAN, A.; NADIMI, S.; OLIVER, S.; OZIN, A. G.; GARCÉS, J. M.; OLKEN, M. M. Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolite and molecular sieves. **Nature**. v.365, p. 239-242, 1993.

LA PIERRE, R.B.; ROHRMAN JR., A.C.; SCHLENKER, J.L.; WOOD, J.D.; RUBIN, M.K.; ROHRBAUGH, W.J. The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite. **Zeolites**, 5, p. 346-348, 1985.

LAI, W.F.; JOHNSON, I. D. High Activity Small Crystal ZSM-12, US 6893624B2, **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**, 2005.

LAI, W. F.; ELKS, J. T.; KAY, R. E. Synthesis and Use of ZSM-12, US2011/0034749A1, **ExxonMobil Research and Engineering Company**, 2011.

LARSON, A.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos – New Mexico: Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748, 2004.

LETHBRIDGE, Z.A. D; WILLIAMS, J. J.; WALTON, R. I.; EVANS, K. E; SMITH, C. W. Methods for the synthesis of large crystals of silicate zeolite. **Microporous Mesoporous Mater**, 79, p. 339-352, 2005.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, 402, p. 276-279, 1999.

LI, C.; LI, L.; WU, W.; WANG, D.; TOKTAREV, A.V.; KIKHTYANIN, O.V. ; ECHEVSKII, G.V. ; Highlyselective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite, **Procedia Eng.**, 18, p. 200-205, 2011.

LI, J.; LOU, L. -L.; XU, C.; LIU, S. Synthesis, characterization of Al-rich ZSM-12 zeolite and their catalytic performance in liquid-phase tert-butylation of phenol, **Catal. Commun**, 50, p. 97-100, 2014.

LIU, X. H; GUAN, C. Z; DING, S. Y; WANG W; YAN H. J; WANG D; WAN, L. On-Surface Synthesis of Single-Layered Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks via Solid-Vapor Interface Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 135 (28), p. 10470-10474, 2013.

LOBO, R. F.; PAN, M.; CHAN, I.; MEDRUD, R. C.; ZONES, S. I.; CROZIER, P. A.; DAVIS, M. E. Physicochemical Characterization of Zeolites SSZ-26 and SSZ-33. **Journal of Physical Chemistry**, 98 (46), 12040-12052, 1994.

LOK, B. M.; CANNAN, T. R.; MESSINA, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. **Zeolites**, v. 3, p. 282-291, 1983.

MALLON, E. E.; BHAN, A.; TSAPATSI, M. Driving forces for adsorption of polyols onto zeolites from aqueous solutions. **J Phys Chem B**, 114: 1939-1945, 2010.

MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. **Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions**, in: H. VAN BEKKUM, E. M. FLANIGEN, P.A. JACOBS AND J. C. JANSEN (Eds.) Stud. Surf.Sci. Catal., Amsterdam: Elsevier Science B.V, p. 633-671, 2001.

MARTINEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, 255, p. 1558-1580, 2011.

MASOUMIFARD, N; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 227, p 258-271, 2016.

McCORMICK, A. V.; BELL, A. T; RADKE, C. J. Effect of Alkali Metal Cations on Silicate Structures in Aqueous Solution . In **Perspectives in Molecular Sieve Science**, W. FLANK, W. H.; WHYTE, T. E. (Eds.), ACS Symposium Series, v. 368, cap. 14. American Chemical Society, Washington: p. 222-235, 1988.

McCORMICK, A. V.; BELL, A. T. The Solution Chemistry of Zeolite Precursors. **Catalysis Reviews-Sci. Eng.**, v. 31, p. 97-127, 1989.

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

MEHLA, S.; KRISHNAMURTHY, K. R.; VISWANATHAN, B.; JOHN, M.; NIWATE, Y.; KUMAR, S. A. K.; PAI, S. M.; NEWALKAR B. L. n-Hexadecane hydroisomerization over BTMACI/TEABr/MTEABr templated ZSM-12. **Microporous and Mesoporous Materials**, 177, 120-126, 2013.

MINTOVA, S.; GILSON, J.-P.; VALTCHEV, V. **Advances in nanosized zeolites, Nanoscale**, 5, p. 6693-6703, 2013.

MORAES, M. R. F. S.; JESUS, D. B.; SANTOS, C. D.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. ZSM-12 utilizando diferentes fontes de alumínio. **Scientia Plena**, v. 6, n. 12, 2010.

MURAZA, O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 54, p. 781-789, 2015.

NUEANGNORAJ, K.; NISHIHARA, H.; IMAI, K.; ITOI, H.; ISHII, T; KIGUCHI, M.; SATO, Y.; TERAUCHI, M.; KYOTANI, T. Formation of crosslinked-fullerene-like framework as negative replica of zeolite Y. **Elsevier. Carbon** 62, p. 455-464, 2013.

OLEKSIK, M.; RIMER, J. D. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism. **Rev. Chem. Eng.**, 30(1): p. 1-49, 2014.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S. M.; CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M. E. Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angew Chem-Int Edit**, 49: p. 8954-8957, 2010.

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. Crystalline zeolite ZSM-12. US Patent 3, 832, 449, 1974.

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

SANHOOB, M. A.; MURAZA, O.; AL-MUTAIRI, E. M.; ULLAH, N. Role of crystal growth modifiers in the synthesis of ZSM-12 zeolite. **Advanced Powder Technology**, 26, p. 188-192, 2015.

SARSHAR, Z.; ZAHEDI-NIAKI, M. H.; HUANG, Q.; EIC, M. ; KALIAGUINE, S. MTW zeolites for reducing cold-start emissions of automotive exhaust, **Appl. Catal. B**, 87, p. 37-45, 2009.

SCHUTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. **Handbook of Porous Solids**. WILEY-VCH, v.1, p. 24, 2002.

SERRANO, D. P.; VAN GRIEKEN, R. Heterogenous events in the crystallization of zeolite. **J. Mater. Chem.**, 11, p. 2391-2407, 2001.

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**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 203 p., 2004.

SIMONETTI, D.A.; DUMESIC, J. A. Catalytic strategies for changing the energy content and achieving C-C coupling in biomass-derived oxygenated hydrocarbons. **ChemSusChem**, 1: p. 725-733, 2008

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

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**, 1 Ed., New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid±base catalysts. **Appl. Catal. A**, 181, p. 399-434, 1999.

TARAMASSO, M.; PEREGO, J.; NOTARI, B. UK **Patent 2071 071 A** .1980.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

WANG, Q.; CUI, Z.-M.; CAO, C.-Y. ; W.-G. SONG, W.-G. 0.3 Å Makes the Difference: Dramatic Changes in Methanol-to-Olefin Activities between H-ZSM-12 and H-ZSM-22 Zeolites, **J. Phys.Chem. C**, 115, p. 24987-24992, 2011.

WATANABE, G.; A, NAKASAKA, Y.; TANIGUCHI, T.; YOSHIKAWA T.; TAGO T.; MASUDA T. Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes. **Chemical Engineering Journal** 312, p. 288-295, 2017.

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

WICHTELOVÁ, B., SOBALÍK, Z. DĚDEČEK, J., “Redox catalysis over metallozeolites Contribution to environmental catalysis”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 41, p. 97-114, 2003.

WU, W.; WU, W.; KIKHTYANIN, O.V. ; LI, L.; TOKTAREV, A.V. ; AYUPOV, A.B. ; KHABIBULIN, J.F. ;ECHEVSKY, G.V ; HUANG, J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga, **Appl. Catal. A**, 375, p. 279-288, 2010.

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

YOO, K.; KASHFI, R.; GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; GAGODA, M.; BOSE, R. N. TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 60, p. 57-68, 2003a.

YOO, K.; SMIRNIOTIS, P.G. The deactivation pathway of one-dimensional zeolites, LTL and ZSM-12, for alkylation of isobutane with 2-butene, **Appl. Catal. A**, 246, p. 243-251, 2003b.

YOSHIKAWA, M.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Synthesis of VPI-8I. The effects of Reaction Components, In *Microporous Materials*, 11, p. 127-136, 1997.

ZAPATA, P. A.; FARIA, J.; RUIZ, M. P.; JENTOFT, R. E.; RESASCO, D. E. Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions. **J. Am. Chem. Soc.**, 134, p. 8570-8578, 2012.

ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. On the exceptional time-on-stream stability of HZSM-12 zeolite: relation between zeolite pore structure and activity, **Catal. Lett.**, 60, p. 223-228, 1999.

ZONES, S. I.; OLMSTEAD, M. M.; SANTILLI, D. S. Guest/host relationships in the synthesis of large pore zeolite SSZ-26 from a propellane quaternary ammonium compound. **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (11), p. 4195-4201, 1992.

ZONES, S. I.; RUAN J.; ELOMARI, S.; TERASAKI, O.; CHEN, C. Y.; CORMA, A. Studies on zeolite SSZ-57: a structural enigma. **Solid. State Sci.**, 13, p. 706-713, 2011.

APÊNDICE A - Método Rietveld - Avaliação da Qualidade do Refinamento dos Dados de DRX

A avaliação da qualidade do refinamento do método de Rietveld é realizada através de fatores de concordância (os resíduos), os índices R, na qual é calculada uma estimativa do desvio padrão, definido a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, baseado no método dos mínimos quadrados. Na Tabela A.1, estão relacionados os índices (resíduos) mais utilizados.

Tabela A.1 - Resíduos utilizados para o Método Rietveld

Resíduos	Equação
R – Padrão Ponderado	$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$
R – Bragg	$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_k I_{ok} - I_{ck} }{\sum_k y_{ok} }$

O Resíduo ponderado, R_{wp} , é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem-sucedido. No final do refinamento ele não deve estar variando, significando que o mínimo já foi atingido.

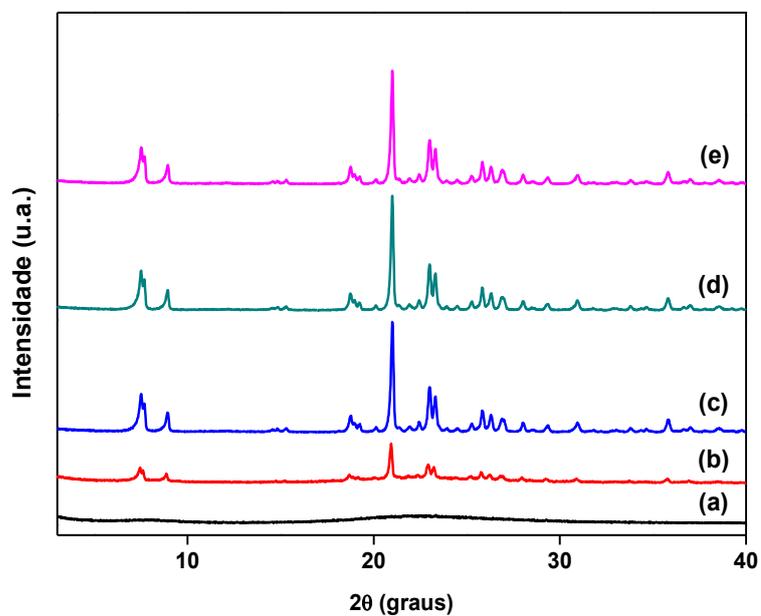
$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (A.1)$$

Em que o R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . O χ^2 é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O R_{exp} é dado por:

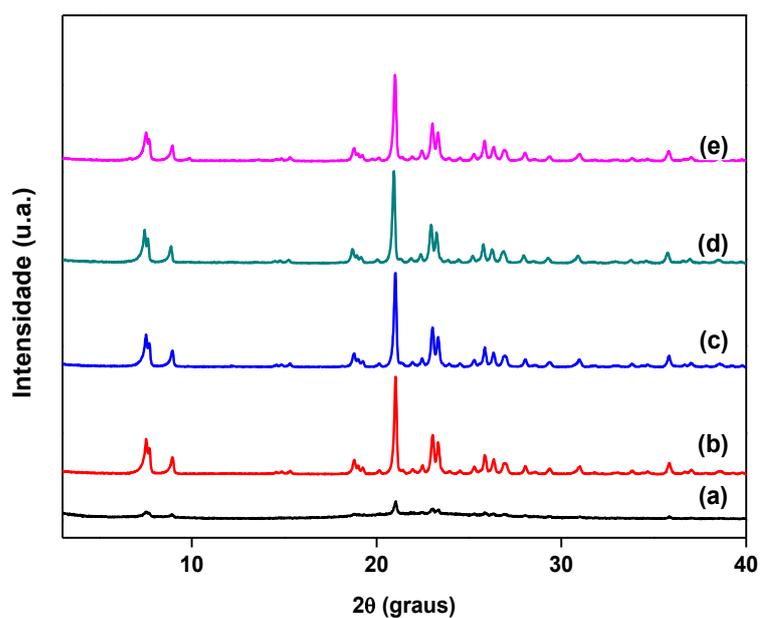
$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A.2)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados.

Para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), utilizamos o resíduo R_{Bragg} , sendo definido como uma medida da concordância entre a intensidade observada e calculada (I_{ok} e I_{ck}) dos picos, para as reflexões de Bragg.

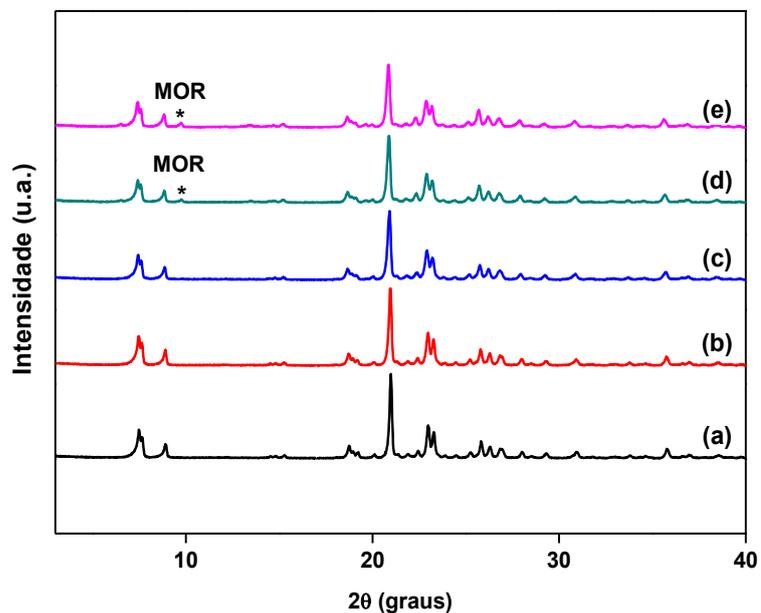
APÊNDICE B – Difratomogramas de Raios X das Sínteses das ZSM-12**Figura B.1 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-01: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h**

Fonte: Autora (2017).

Figura B.2 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-02: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h

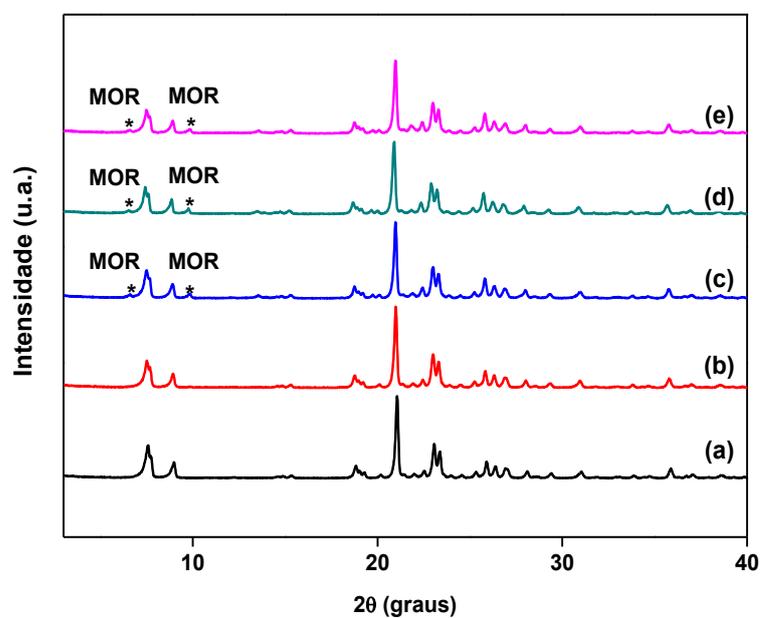
Fonte: Autora (2017).

Figura B.3 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-03: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h



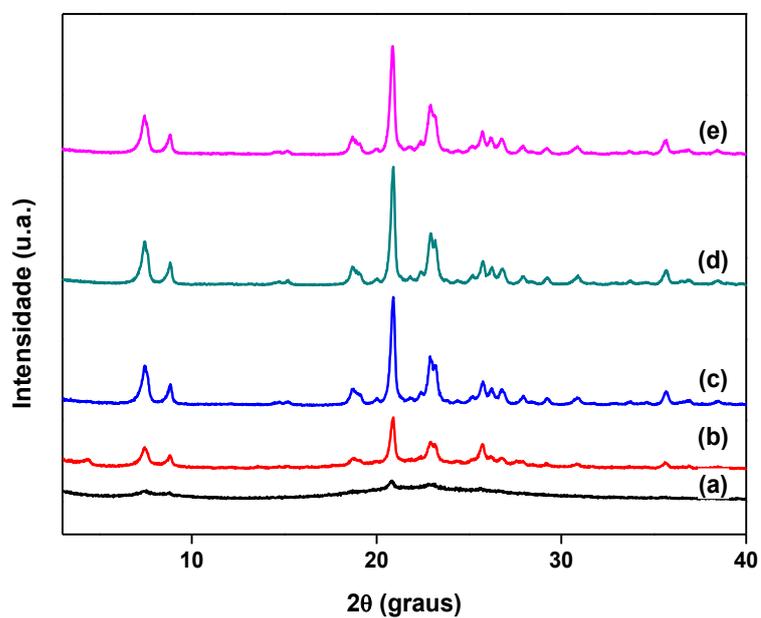
Fonte: Autora (2017).

Figura B.4 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-04: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h



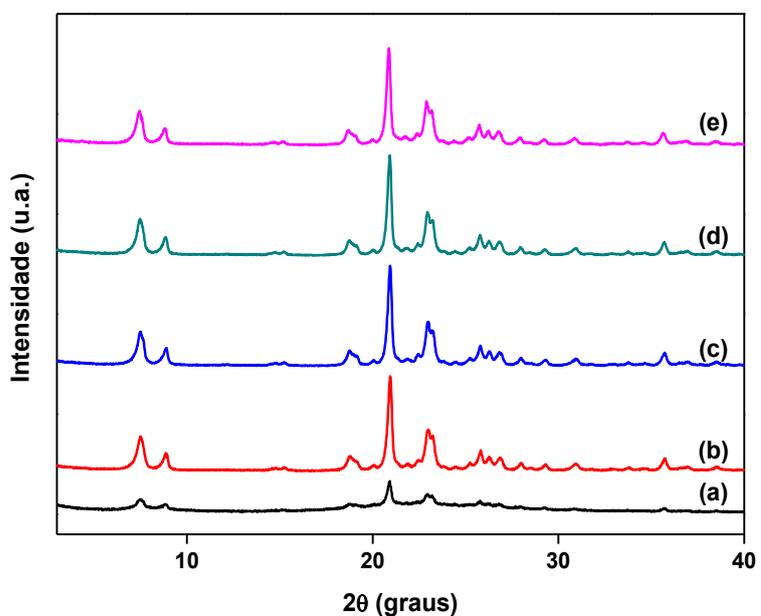
Fonte: Autora (2017).

Figura B.5 – Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-05: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h



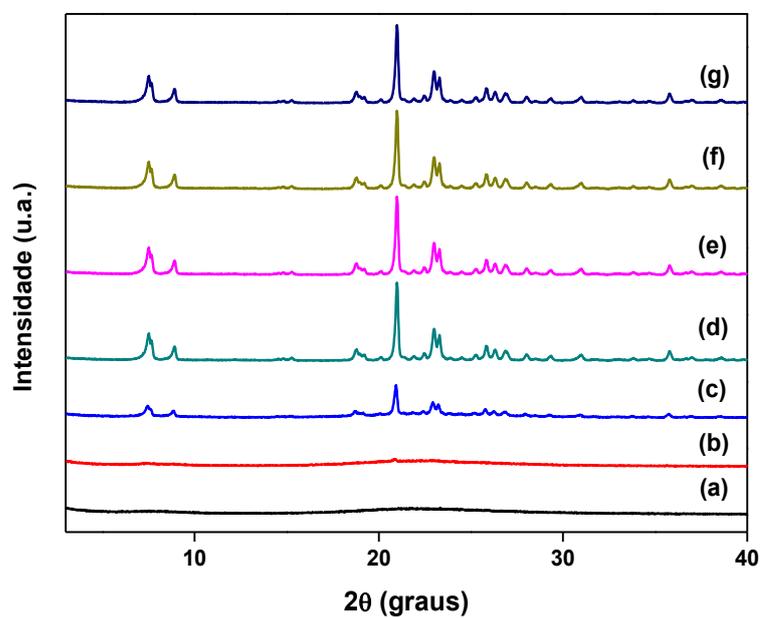
Fonte: Autora (2017).

Figura B.6 – Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-06: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h e (e) 120 h



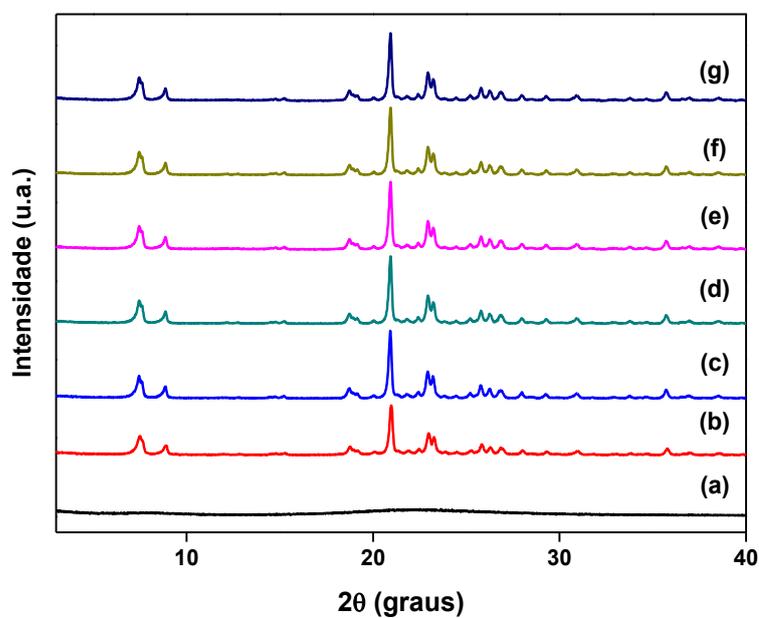
Fonte: Autora (2017).

Figura B.7 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-07: (a) 6 h, (b) 12 h; (c) 18 h; (d) 24 h; (e) 30 h; (f) 36 h e (g) 48 h.



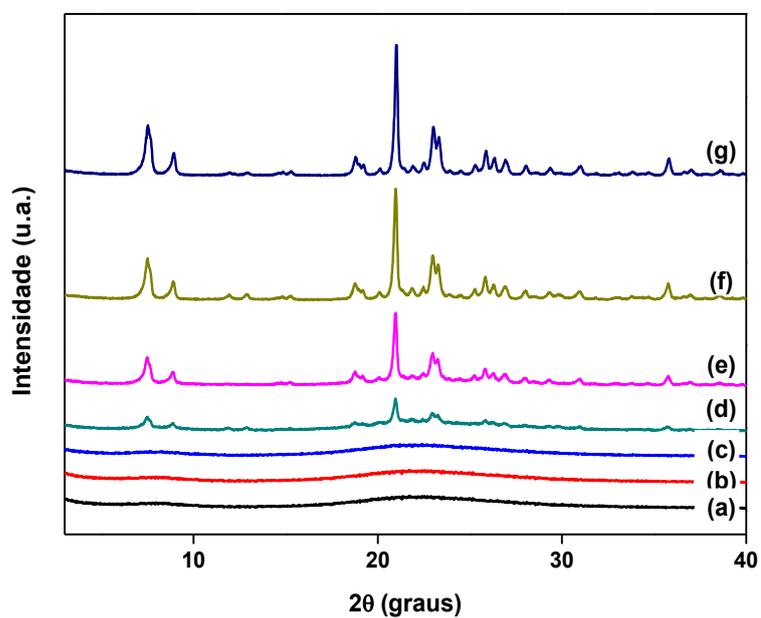
Fonte: Autora (2017).

Figura B.8 – Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-08: (a) 6 h, (b) 12 h; (c) 18 h; (d) 24 h; (e) 30 h; (f) 36 h e (g) 48 h.



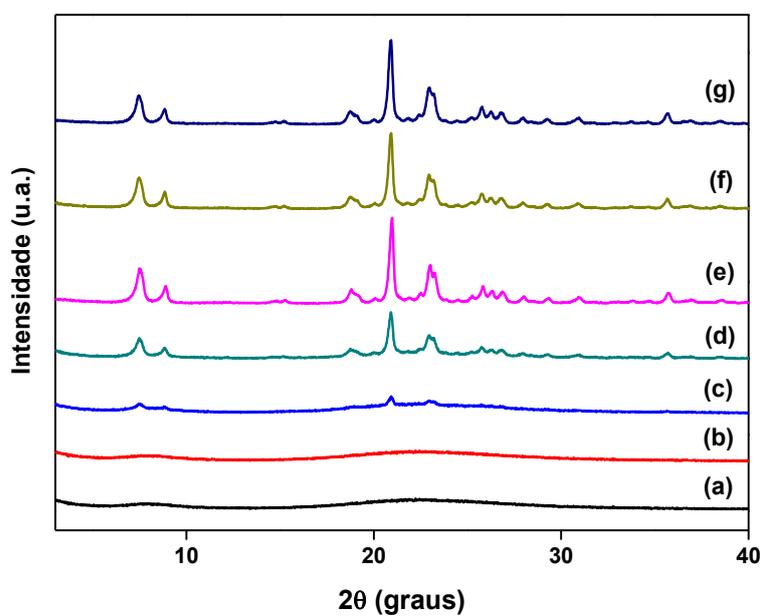
Fonte: Autora (2017).

Figura B.9 – Difratogramas de raios X da zeólita Z12-09: (a) 6 h, (b) 12 h; (c) 18 h; (d) 24 h; (e) 30 h; (f) 36 h e (g) 48 h



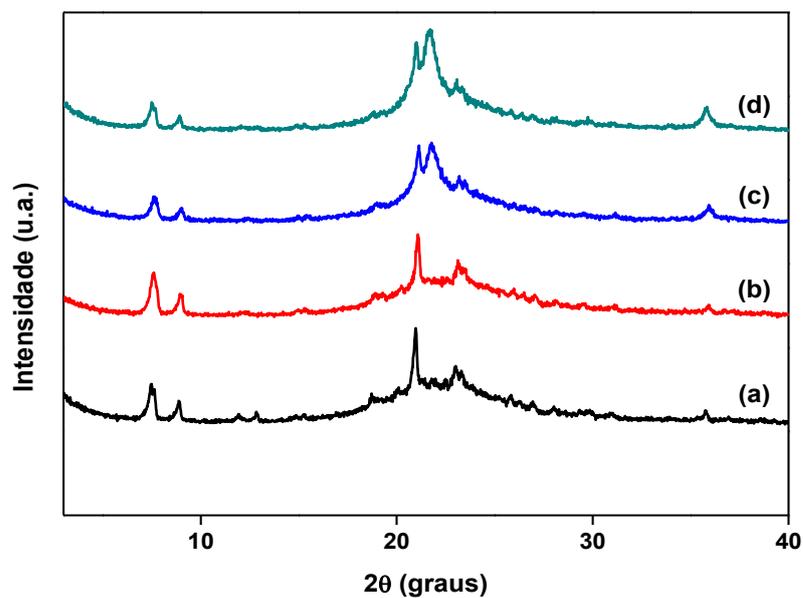
Fonte: Autora (2017).

Figura B.10 – Difratogramas de raios X da zeólita Z12-10: (a) 6 h, (b) 12 h; (c) 18 h; (d) 24 h; (e) 30 h; (f) 36 h e (g) 48 h



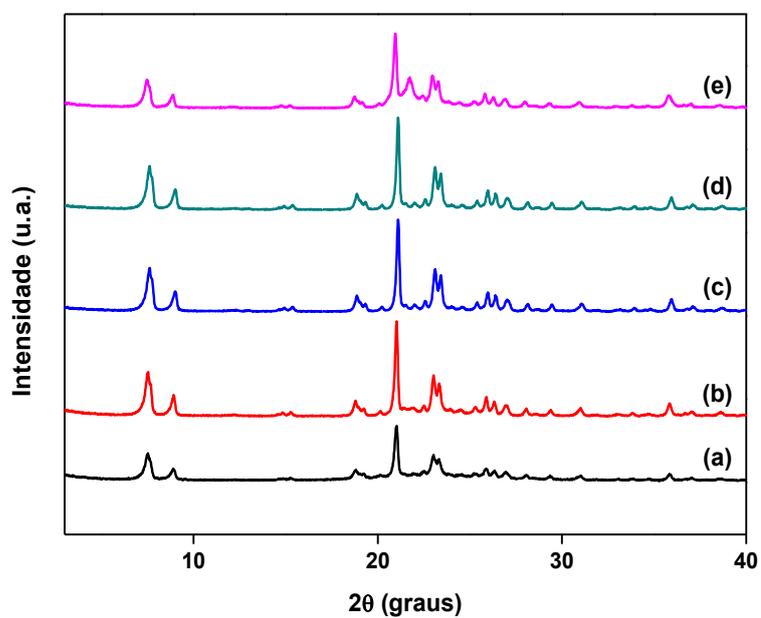
Fonte: Autora (2017).

Figura B.11 – Difratogramas de raios X da zeólita Z12-11: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h e (d) 96 h



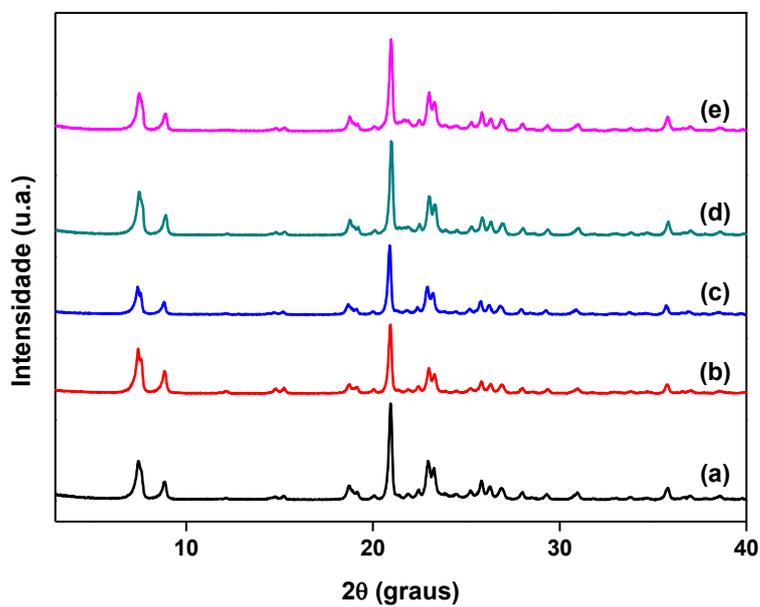
Fonte: Autora (2017).

Figura B.12 – Difratogramas de raios X da zeólita Z12-12: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48; (d) 72 e (e) 96 h



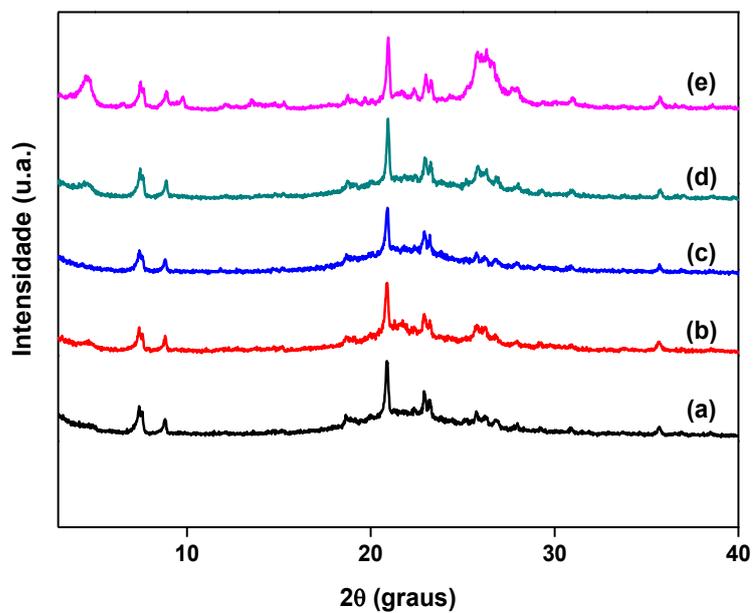
Fonte: Autora (2017).

Figura B.13 - Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-13: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48; (d) 72 e (e) 96 h



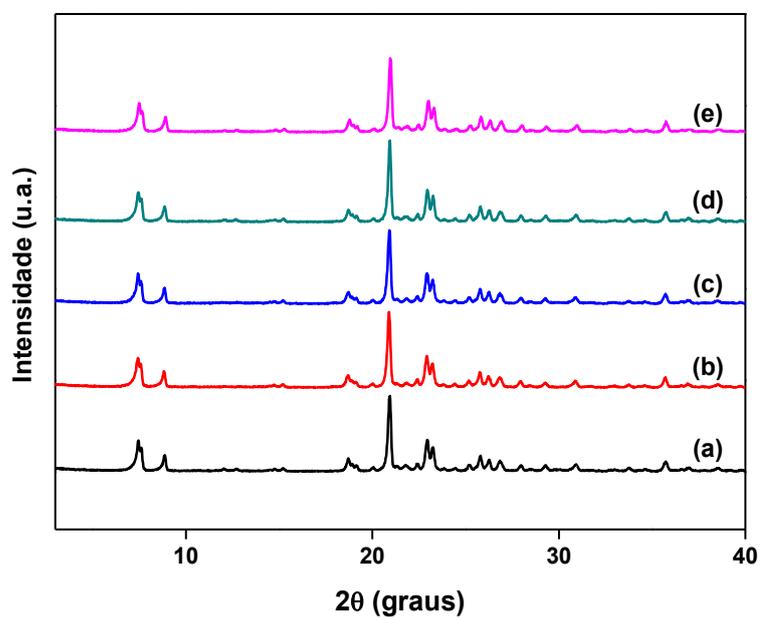
Fonte: Autora (2017).

Figura B.14 - Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-14: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e (e) 96 h



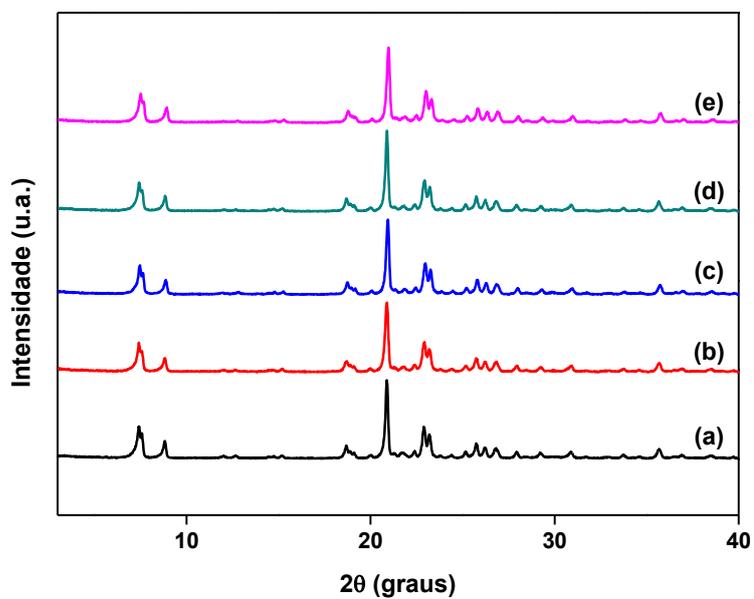
Fonte: Autora (2017).

Figura B.15 - Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-15: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e (e) 96 h



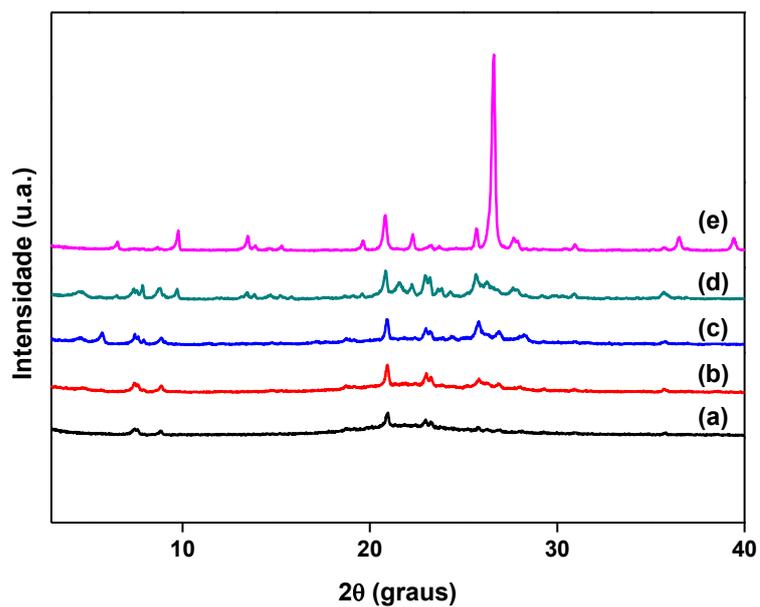
Fonte: Autora (2017).

Figura B.16 - Difratomogramas de raios X da zeólita Z12-16 (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e (e) 96 h



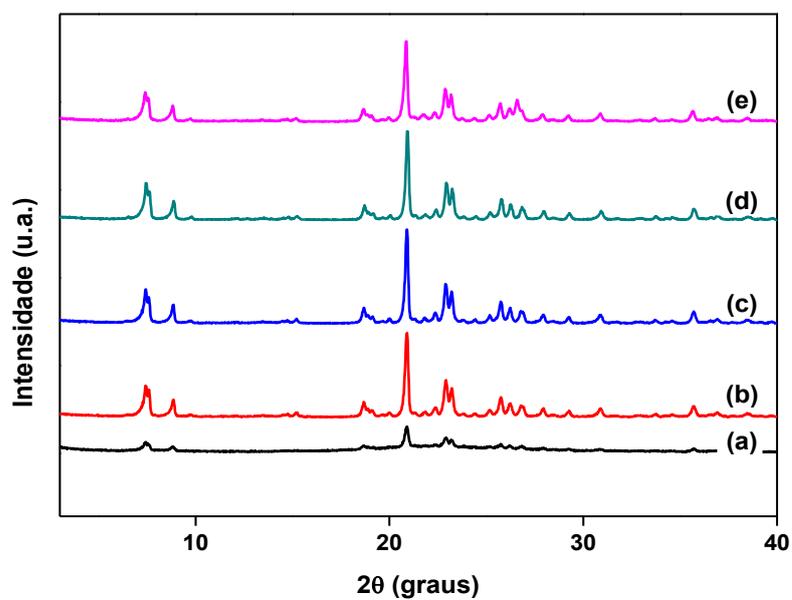
Fonte: Autora (2017).

Figura B17 - Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-17 (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e (e) 96 h



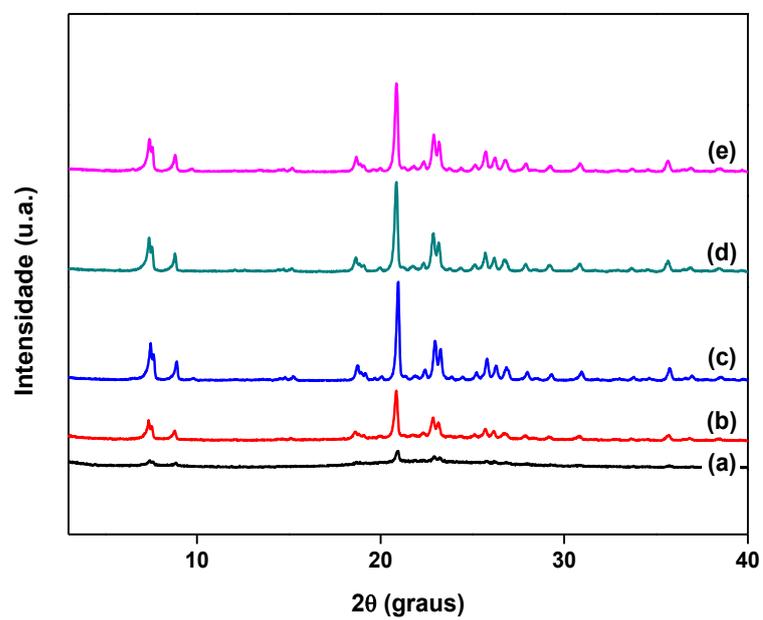
Fonte: Autora (2017).

Figura B18 - Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-18: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e (e) 96 h.



Fonte: Autora (2017).

Figura B.19 - Difratoogramas de raios X da zeólita Z12-19: (a) 24 h; (b) 30 h; (c) 48 h; (d) 72 e
(e) 96 h



Fonte: Autora (2017).

APÊNDICE C - Parâmetros e Resultados das Sínteses das Zeólitas ZSM-12

Tabela C.1 - Composição Inicial do gel, condições de reação e resultados das sínteses das ZSM-12

Continua						
Código	Gel Inicial^a			Condição^b		Fase(s)
	(MTEA⁺/SiO₂)	(OH/SiO₂)	(SiO₂/Al₂O₃)	T (°C)	C (%)^c	
Z12-01-24h	0,25	0,25	80	140	-	AMORFO
Z12-01-48h	0,25	0,25	80	140	34	AMORFO + ZSM-12*
Z12-01-72h	0,25	0,25	80	140	97	ZSM-12
Z12-01-96h	0,25	0,25	80	140	99	ZSM-12
Z12-01-120h	0,25	0,25	80	140	100	ZSM-12
Z12-02-24h	0,25	0,25	80	150	16	AMORFO + ZSM-12*
Z12-02-48h	0,25	0,25	80	150	98	ZSM-12
Z12-02-72h	0,25	0,25	80	150	99	ZSM-12
Z12-02-96h	0,25	0,25	80	160	100	ZSM-12
Z12-02-120h	0,25	0,25	80	160	100	ZSM-12
Z12-03-24h	0,25	0,25	80	160	92	ZSM-12
Z12-03-48h	0,25	0,25	80	160	95	ZSM-12
Z12-03-72h	0,25	0,25	80	160	100	ZSM-12
Z12-03-96h	0,25	0,25	80	160	-	ZSM-12 + MOR
Z12-03-120h	0,25	0,25	80	160	-	ZSM-12 + MOR
Z12-04-24h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-04-48h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-04-72h	0,25	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-04-96h	0,25	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-04-120h	0,25	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-05-24h	0,25	0,25	80	160	8	AMORFO + ZSM-12*
Z12-05-48h	0,25	0,25	80	160	48	ZSM-12
Z12-05-72h	0,25	0,25	80	160	93	ZSM-12
Z12-05-96h	0,25	0,25	80	160	96	ZSM-12
Z12-05-120h	0,25	0,25	80	160	100	ZSM-12
Z12-06-24h	0,25	0,25	80	170	14	AMORFO + ZSM-12*
Z12-06-48h	0,25	0,25	80	170	95	ZSM-12
Z12-06-72h	0,25	0,25	80	170	96	ZSM-12
Z12-06-96h	0,25	0,25	80	170	99	ZSM-12

Continuação

Gel Inicial ^a				Condição ^b		
Código	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(OH/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	T (°C)	C (%) ^c	Fase(s)
Z12-06-120h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-07-6h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-07-12h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-07-18h	0,25	0,25	80	170	40	ZSM-12
Z12-07-24h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-07-30h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-07-36h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-07-48h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-08-6h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-08-12h	0,25	0,25	80	170	82	ZSM-12
Z12-08-18h	0,25	0,25	80	170	99	ZSM-12
Z12-08-24h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-08-30h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-08-36h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-08-48h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-09-6h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-09-12h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-09-18h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-09-24h	0,25	0,25	80	170	20	AMORFO + ZSM-12*
Z12-09-30h	0,25	0,25	80	170	62	ZSM-12
Z12-09-36h	0,25	0,25	80	170	90	ZSM-12
Z12-09-48h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-10-6h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-10-12h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-10-18h	0,25	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-10-24h	0,25	0,25	80	170	62	ZSM-12
Z12-10-30h	0,25	0,25	80	170	84	ZSM-12
Z12-10-36h	0,25	0,25	80	170	98	ZSM-12
Z12-10-48h	0,25	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-11-24h	0	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-11-30h	0	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-11-48h	0	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-11-72h	0	0,25	80	170	-	AMORFO

Continuação

Gel Inicial ^a				Condição ^b		
Código	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(OH/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	T (°C)	C (%) ^c	Fase(s)
Z12-11-96h	0	0,25	80	170	-	CRISTOBALITA
Z12-12-24h	0,088	0,25	80	170	58	AMORFO + ZSM-12*
Z12-12-30h	0,088	0,25	80	170	73	ZSM-12
Z12-12-48h	0,088	0,25	80	170	79	ZSM-12
Z12-12-72h	0,088	0,25	80	170	96	ZSM-12
Z12-12-96h	0,088	0,25	80	170	100	ZSM-12 + CRIST.
Z12-13-24h	0,175	0,25	80	170	93	ZSM-12
Z12-13-30h	0,175	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-13-48h	0,175	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-13-72h	0,175	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-13-96h	0,175	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-14-24h	0	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-14-30h	0	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-14-48h	0	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-14-72h	0	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-14-96h	0	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-15-24h	0,088	0,25	80	170	92	ZSM-12
Z12-15-30h	0,088	0,25	80	170	93	ZSM-12
Z12-15-48h	0,088	0,25	80	170	95	ZSM-12
Z12-15-72h	0,088	0,25	80	170	97	ZSM-12
Z12-15-96h	0,088	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-16-24h	0,175	0,25	80	170	91	ZSM-12
Z12-16-30h	0,175	0,25	80	170	93	ZSM-12
Z12-16-48h	0,175	0,25	80	170	97	ZSM-12
Z12-16-72h	0,175	0,25	80	170	99	ZSM-12
Z12-16-96h	0,175	0,25	80	170	100	ZSM-12
Z12-17-24h	0	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-17-30h	0	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-17-48h	0	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-17-72h	0	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-17-96h	0	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-18-24h	0,088	0,25	80	170	-	AMORFO

						Continuação
Gel Inicial ^a					Condição ^b	
Código	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(OH/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	T (°C)	C (%) ^c	Fase(s)
Z12-18-30h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-18-48h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-18-72h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-18-96h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-19-24h	0,175	0,25	80	170	-	AMORFO
Z12-19-30h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-19-48h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-19-72h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-19-96h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + MOR
Z12-20-24h	0,088	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-20-48h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-20-72h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-20-96h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-20-120h	0,088	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-21-24h	0,175	0,25	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-21-48h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-21-72h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-21-96h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-21-120h	0,175	0,25	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-22-24h	0,0	0,2	60	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-22-48h	0,0	0,2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-22-72h	0,0	0,2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-22-96h	0,0	0,2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-23-24h	0,0	0,3	60	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-23-48h	0,0	0,3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-23-72h	0,0	0,3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-23-96h	0,0	0,3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-24-24h	0,0	0,4	60	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-24-48h	0,0	0,4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-24-72h	0,0	0,4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-24-96h	0,0	0,4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-25-24h	0,0	0,2	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*

						Conclusão
Gel Inicial ^a				Condição ^b		
Código	(MTEA ⁺ /SiO ₂)	(OH/SiO ₂)	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	T (°C)	C (%) ^c	Fase(s)
Z12-25-48h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-25-72h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-25-96h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-26-24h	0,0	0.3	80	170	-	AMORFO + ZSM-12*
Z12-26-48h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-26-72h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-26-96h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-27-24h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-27-48h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-27-96h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-28-24h	0,0	0.2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-28-48h	0,0	0.2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-28-72h	0,0	0.2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-28-96h	0,0	0.2	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-29-24h	0,0	0.3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-29-48h	0,0	0.3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-29-72h	0,0	0.3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-29-96h	0,0	0.3	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-30-24h	0,0	0.4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-30-48h	0,0	0.4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-30-72h	0,0	0.4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-30-96h	0,0	0.4	60	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-31-24h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-31-48h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-31-72h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-31-96h	0,0	0.2	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-32-24h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-32-48h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-32-72h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-32-96h	0,0	0.3	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-33-24h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-33-48h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-33-72h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS
Z12-33-96h	0,0	0.4	80	170	-	ZSM-12 + IMPUREZAS

^a ((Na₂O + LiO₂)/SiO₂) = 0,125; ^bEstático; ^cCristalinidade; ZSM-12*(traços da ZSM-12); MOR - MORDENITA; CRIS - CRISTOBALITA.

Fonte: Autora (2017).