

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

**SÍNTESE DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM A UTILIZAÇÃO DE DIRECIONADOR
ORGÂNICO A PARTIR DE SISTEMA CONTENDO SEMENTES**

Paulo Henrique Leite Quintela

**MACEIÓ
2011**

PAULO HENRIQUE LEITE QUINTELA

SÍNTESE DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM A UTILIZAÇÃO DE DIRECIONADOR
ORGÂNICO A PARTIR DE SISTEMA CONTENDO SEMENTES

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

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

MACEIÓ

2011

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- Q7s Quintela, Paulo Henrique Leite.
Síntese da zeólita ferrierita sem utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes / Paulo Henrique Leite Quintela. – Maceió, 2011.
86 f. : il., tabs. e graf.
- Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Co-Orientadora: Maritza Montoya Urbina.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2011.
- Bibliografia: f. 79-86.
1. Catalisadores. 2. Zeólitas. 3. Ferrierita. 4. Síntese hidrotérmica. 5. Sementes de Cristalização. I. Título.

CDU: 66.097

Paulo Henrique Leite Quintela

**SÍNTESE DA ZEÓLITA FERRIERITA SEM A UTILIZAÇÃO DE
DIRECIONADOR ORGÂNICO A PARTIR DE SISTEMA CONTENDO
SEMENTES**

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

Aprovada em: Maceió, 04 de Abril de 2011.

BANCA EXAMINADORA



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



Profª. Drª. Maritza Montoya Urbina
(PPGEQ/UFAL - Co-orientadora)



Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
(PPGEQ/UFAL)



Profª. Drª. Anne Michelle Garrido Pedrosa
(UFS - Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo Correia e Maria das Dores, e à minha irmã Erika Patrícia, por toda a dedicação, amor e compreensão ao longo de toda minha vida.

À minha amada Ariana, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos, e por me incentivar a seguir o caminho no qual me sinto realizado, mesmo que seja mais longo e árduo.

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

A todos do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), especialmente ao Tiago, Monique, Pedro Paulo e Bruno, pelo auxílio nos experimentos e por proporcionarem um ambiente agradável e familiar, no qual realmente me sinto em casa. Agradeço também à minha amiga Jailma, sempre presente e disposta a ajudar no que fosse preciso.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL, pelas análises térmicas e de espectroscopia de infravermelho.

Ao Grupo de Óptica e Materiais (Optma) da UFAL, pelas análises de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

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

À CAPES, pelo suporte financeiro ao longo deste trabalho.

RESUMO

A ferrierita é uma zeólita de alta sílica, com estrutura microporosa bidimensional, que apresenta notável desempenho como catalisador ácido em algumas reações envolvendo hidrocarbonetos, com destaque para a isomerização do *n*-buteno em isobuteno. Na maioria dos casos, a síntese da ferrierita exige a utilização de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, o que aumenta o custo de produção do material e, conseqüentemente, dificulta sua aplicação em escala industrial. No presente trabalho foi desenvolvida uma rota de síntese da zeólita ferrierita sem o uso de direcionador orgânico, partindo de uma mistura reacional contendo sementes de cristalização. As amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico à temperatura de 170 °C, empregando os seguintes reagentes: pseudoboemita, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e sílica comercial. As sementes foram preparadas a partir de uma amostra de ferrierita comercial com alta cristalinidade. Os parâmetros de síntese avaliados foram o percentual de sementes (5 e 15%), o teor de água do sistema reacional (300 e 500 mol) e o tempo de síntese (12 a 72 h). As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX demonstraram que ferrierita com boa cristalinidade pode ser sintetizada em um período de 12 h, empregando um percentual de sementes de 15%, o que comprova a eficácia da metodologia proposta. O teor de água não influenciou de maneira significativa o tempo de cristalização da ferrierita. No entanto, o sistema mais diluído retardou o surgimento de fases contaminantes, como a mordenita. As amostras submetidas à análise por espectroscopia de infravermelho apresentaram as bandas de absorção típicas das estruturas zeolíticas. Os resultados das análises térmicas mostraram uma perda de massa de 11 a 14% na faixa de temperatura entre 30 e 500 °C, atribuída principalmente à desidratação do material. A microscopia eletrônica de varredura revelou que a ferrierita produzida possui morfologia irregular, devido ao intercrescimento dos cristais.

Palavras-chave: Zeólitas. Ferrierita. Síntese hidrotérmica. Sementes.

ABSTRACT

Ferrierite is a high silica zeolite, with bidimensional microporous structure, that shows remarkable performance as acid catalyst in some reactions involving hydrocarbons, especially the isomerization of *n*-butene to isobutene. In most cases, ferrierite synthesis requires the use of organic structure-directing agents, which increases the material production cost and, consequently, hinders its application on an industrial scale. In the present work, a synthesis route to ferrierite zeolite without using any organic structure agent was developed, starting from a reaction mixture containing seed crystals. The samples were synthesized by hydrothermal method at the temperature of 170 °C, employing the following reagents: pseudoboehmite, sodium hydroxide, potassium hydroxide and commercial silica. Seeds were prepared from a commercial ferrierite sample with high crystallinity. The synthesis parameters evaluated were as follows: percentage of seeds (5 and 15%), water content (300 and 500 mol) and synthesis time (12 to 72 h). The samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR), thermal analysis (TG/DTA) and scanning electron microscopy (SEM). XRD results showed that ferrierite with good crystallinity can be synthesized in a period of 12 h, using a percentage of seeds of 15%, which proves the effectiveness of the proposed methodology. The water content did not affect significantly the crystallization time of ferrierite. However, the more diluted system delayed the advent of contaminating phases such as mordenite. The samples submitted for analysis by infrared spectroscopy showed absorption bands typical of zeolitic structures. Thermal analysis results showed a mass loss of 11 to 14% in the temperature range between 30 and 500 °C, mainly attributed to the material dehydration. Scanning electron microscopy revealed that the ferrierite produced has an irregular morphology, due to the intergrowth of crystals.

Keywords: Zeolites. Ferrierite. Hydrothermal synthesis. Seeds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de unidades de construção secundárias.	23
Figura 2. Estruturas das zeólitas A e sodalita, originadas a partir da unidade sodalita.....	23
Figura 3. Tipos de seletividade de forma das zeólitas.....	29
Figura 4. Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas	30
Figura 5. Esquema dos mecanismos de síntese de zeólitas por transporte mediado pela solução (A) e por transformação em fase sólida (B)	31
Figura 6. Estrutura FER vista da direção [001], com a linha tracejada delimitando sua cela unitária	38
Figura 7. Curva de cristalização da ferrierita a 280 °C	41
Figura 8. Difratoformas de raios X obtidos em diversos tempos de síntese de ferrierita, a 175 °C.....	43
Figura 9. Etapas de preparação das amostras de ferrierita	49
Figura 10. Comparativo entre os difratogramas da amostra FER-02(12) e da ferrierita comercial	54
Figura 11. Difratoformas de raios X das amostras obtidas com 12 h de síntese, a partir do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ :500H ₂ O.	56
Figura 12. Difratoformas de raios X das amostras obtidas com 12 h de síntese, a partir do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ :300H ₂ O.	57
Figura 13. Curvas de cristalização do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ : 500H ₂ O, com diferentes percentuais de sementes.....	58
Figura 14. Curvas de cristalização do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ : 300H ₂ O, com diferentes percentuais de sementes.....	58
Figura 15. Curvas de cristalização dos sistemas 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ : xH ₂ O (x = 500 ou 300), com percentual de sementes de 15%	60
Figura 16. Difratoformas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ :500H ₂ O, com 15% de sementes.....	62
Figura 17. Difratoformas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema 3,15Na ₂ O:1,35K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20SiO ₂ :500H ₂ O, com 5% de sementes.....	62

Figura 18. Difractogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$, com 15% de sementes.....	63
Figura 19. Espectro de infravermelho da amostra FER-01(12).....	65
Figura 20. Espectro de infravermelho da amostra FER-02(12).....	65
Figura 21. Espectro de infravermelho da amostra FER-03(12).....	66
Figura 22. Espectro de infravermelho da amostra FER-04(12).....	66
Figura 23. Curvas TG e DTA da amostra FER-01(12).	68
Figura 24. Curvas TG e DTA da amostra FER-02(12).	68
Figura 25. Curvas TG e DTA da amostra FER-03(12).	69
Figura 26. Curvas TG e DTA da amostra FER-04(12).	69
Figura 27. Micrografia de varredura da amostra FER-01(12), com ampliação de 4500 vezes	71
Figura 28. Micrografia de varredura da amostra FER-02(12), com ampliação de 4000 vezes	71
Figura 29. Micrografia de varredura da amostra FER-03(12), com ampliação de 5000 vezes	72
Figura 30. Micrografia de varredura da amostra FER-04(12), com ampliação de 4500 vezes	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diâmetro e número de átomos T de algumas zeólitas	24
Tabela 2. Classificação de zeólitas quanto à razão Si/Al	25
Tabela 3. Exemplos de zeólitas sintetizadas com direcionadores orgânicos.....	35
Tabela 4. Composição da mistura reacional e parâmetros avaliados na síntese de ferrierita	47
Tabela 5. Cristalinidade das amostras sintetizadas.....	55
Tabela 6. Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região de 550 a 2000 cm ⁻¹	67
Tabela 7. Perda de massa das amostras submetidas às análises térmicas	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIPO	Aluminofostato
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Differential Thermal Analysis (<i>Análise Térmica Diferencial</i>)
FAU	Faujasita
FER	Ferrierita
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>)
IZA	International Zeolite Association
LTA	Linde Type A
LTL	Linde Type L
MeAIPO	Aluminofosfato metálico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mobil Five
MOR	Mordenita
SAPO	Silicoaluminofostato
SAR	Silica Alumina Ratio (<i>Razão Sílica Alumina</i>)
SBU	Secondary Building Unit (<i>Unidade de Construção Secundária</i>)
TG	Termogravimetria
TMA⁺	Cátion Tetrametilamônio
TON	Theta One
u.a.	Unidade arbitrária
ZSM	Zeolite Socony Mobil
VPI	Virginia Polytechnic Institute

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
1.1 INTRODUÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 HISTÓRICO.....	20
2.2 ESTRUTURA DAS ZEÓLITAS	22
2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	25
2.4 PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS	26
2.4.1 Estabilidade térmica	26
2.4.2 Troca iônica	27
2.4.3 Acidez	27
2.4.4 Seletividade de forma	28
2.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS	29
2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS	32
2.6.1 Composição da mistura reacional	32
2.6.1.1 Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	32
2.6.1.2 Alcalinidade.....	33
2.6.1.3 Teor de água	33
2.6.1.4 Cátions inorgânicos	34
2.6.1.5 Direcionadores orgânicos	34
2.6.2 Reagentes	35
2.6.3 Temperatura e tempo de cristalização	36
2.6.4 Utilização de sementes	37
2.7 ZEÓLITA FERRIERITA	37
2.7.1 Estrutura da ferrierita	38
2.7.2 Aplicações da ferrierita	38
2.7.3 Síntese da ferrierita	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS	46

3.1.1 Reagentes	46
3.1.2 Procedimento de síntese da zeólita ferrierita	46
3.1.2.1 Preparação das sementes	47
3.1.2.2 Preparação das amostras de ferrierita	48
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	49
3.2.1 Difratomia de raios X (DRX)	50
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	50
3.2.3 Análises térmicas	51
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 DIFRATOMIA DE RAIOS X (DRX)	53
4.1.1 Estrutura obtida	53
4.1.2 Cristalinidade das amostras sintetizadas	55
4.1.3 Influência do percentual de sementes na cristalização da zeólita ferrierita ...	56
4.1.4 Influência do teor de água na cristalização da zeólita ferrierita	59
4.1.5 Cristalização de fases contaminantes	61
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	64
4.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTA)	67
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	71
5. CONCLUSÕES	75
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O termo zeólita designa um grupo de materiais que, por possuir uma combinação única de características comuns, tem despertado interesse acadêmico e industrial. Os primeiros materiais zeolíticos foram descobertos em meados do século XVIII, e desde então, propriedades como capacidade de troca iônica, desidratação reversível, adsorção seletiva e acidez permitiram a inclusão das zeólitas entre os adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos mais importantes da indústria química mundial (CUNDY e COX, 2003). As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados *peneiras moleculares*, devido à capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis. Embora, de acordo com a definição clássica, a palavra zeólita seja aplicável apenas aos aluminossilicatos cristalinos, atualmente vem sendo empregada em um sentido mais amplo, para englobar também estruturas análogas cuja composição química apresenta outros elementos, como fósforo e metais de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas podem ser de origem natural ou sintética. Os materiais naturais resultam da precipitação de fluidos, tal como em ocorrências hidrotermais, ou pela modificação de vidros vulcânicos (LUZ, 1995), sendo encontrados principalmente em rochas vulcânicas básicas, e também como constituintes de rochas metamórficas e sedimentares (HAY e SHEPPARD, 2001). Segundo Virta (2010), a produção mundial de zeólitas naturais no ano de 2009 foi estimada entre 2,8 e 3,3 milhões de toneladas, sendo os três maiores produtores China (1,75 a 2,25 Mt), Jordânia (400.000 a 450.000 t) e Coréia do Sul (160.000 a 170.000 t). Estes materiais, utilizados *in natura* ou após processos de beneficiamento, são empregados na construção civil, no tratamento de efluentes, como condicionadores de solo, fertilizantes e separadores de gases, entre outras aplicações (COLELLA, 2007). As principais variedades de zeólitas naturais exploradas no mundo são a clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita (RESENDE et al., 2008)

Apesar da existência de diversos tipos de zeólitas naturais, o emprego industrial destes minerais é bastante limitado, pois quase sempre apresentam impurezas e composição química não uniforme, que pode variar de forma significativa de um depósito para outro ou até mesmo

em camadas diferentes de um mesmo depósito (WEITKAMP, 2000). Desta forma, a indústria química utiliza preferencialmente as zeólitas sintéticas, cujas propriedades podem ser ajustadas e otimizadas para cada aplicação específica.

As variedades sintéticas são amplamente empregadas em processos de separação (por exemplo, como agentes de secagem, na purificação de gases e separação de parafinas) e como catalisadores para refino do petróleo, produção de combustíveis sintéticos e de produtos petroquímicos (MOSCOU, 1991). No entanto, o maior consumo de zeólitas sintéticas está relacionado à fabricação de detergentes, onde substituem o tripolifosfato de sódio, que anteriormente era empregado para promover o abrandamento da água (MAESEN, 2007). No início da década de 1980, descobriu-se que altas concentrações de fosfatos em efluentes promoviam o crescimento exagerado de algas, causando um desequilíbrio ecológico devido ao aumento do consumo do oxigênio dissolvido na água. Desde então, zeólita A vem sendo empregada de forma bem sucedida como alternativa ao tripolifosfatos. Atualmente, a indústria de detergentes é responsável por cerca de 70% da demanda mundial de zeólitas sintéticas (MAESEN, 2007).

Segundo a comissão de estrutura da IZA (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2011) foram registradas até o momento 194 estruturas zeolíticas distintas, das quais pouco mais de 50 são encontradas na natureza e as demais são obtidas exclusivamente de forma sintética. Para se ter uma idéia do avanço das pesquisas neste campo, em 1970 apenas 27 estruturas eram conhecidas (BAERLOCHER et al., 2007). Grande parte da evolução da síntese de zeólitas é resultado do trabalho pioneiro de pesquisadores como Richard Barrer (*Imperial college*, Londres) e Robert Milton (*Union Carbide*), que a partir da segunda metade do século passado desenvolveram a síntese hidrotérmica, metodologia desde então aplicada na produção de zeólitas comerciais.

A ferrierita é uma zeólita rica em silício com estrutura porosa bidimensional, formada por canais unidimensionais que se interseccionam perpendicularmente. As aberturas destes canais são elípticas, cujas dimensões são 4,2 x 5,4 Å na direção cristalográfica [001] e 3,5 x 4,8 Å na direção [010] (BAERLOCHER et al., 2007). As propriedades catalíticas da ferrierita possibilitam a sua aplicação em reações envolvendo hidrocarbonetos, com destaque para a reação de isomerização do *n*-buteno em isobuteno, onde apresenta excelente seletividade de forma (LONG et al., 2000). A ferrierita também tem sido utilizada com sucesso na produção de dimetil éter a partir do gás de síntese (PRASAD et al., 2008), na desparafinagem de óleo diesel e lubrificantes (RIGUTTO et al., 2007) e na isomerização de *m*-xileno em *p*-xileno (RACHWALIK et al., 2006).

A maioria das sínteses de zeólitas com alto teor de silício envolve a utilização de moléculas orgânicas direcionadoras de estrutura na mistura reacional (DAVIS e LOBO, 1992). No entanto, estes compostos elevam significativamente o custo de produção dos materiais zeolíticos, e podem ainda originar efluentes líquidos e gasosos bastante tóxicos durante as etapas de separação e calcinação dos sólidos (CASCI, 2005). Por estes motivos, o surgimento de rotas de síntese sem o emprego de direcionadores orgânicos é fundamental para possibilitar a produção de zeólitas em escala comercial.

A síntese de ferrierita a partir de sistemas reacionais isentos de direcionadores orgânicos foi estudada em alguns trabalhos disponíveis na literatura. Os resultados destes estudos demonstram a dificuldade de obtenção do material, em virtude da limitada região de composição da mistura reacional na qual a ferrierita pode ser cristalizada (SUZUKI et al., 2009) e também devido ao seu comportamento metaestável (CORMIER e SAND, 1976). Neste contexto, a utilização de sementes pode constituir uma estratégia eficaz para facilitar a obtenção da ferrierita, uma vez que vem sendo aplicada com sucesso no aumento da taxa de cristalização e na redução do tempo de síntese de muitos materiais zeolíticos (CUNDY e COX, 2005). No entanto, no caso da síntese de ferrierita, tal procedimento ainda foi pouco explorado.

Diante do exposto, este trabalho teve como proposta realizar um estudo de cristalização da zeólita ferrierita sem o uso de direcionadores orgânicos, de forma a obter este material de maneira mais econômica. Com este objetivo, foi realizado um conjunto de experimentos de síntese hidrotérmica, para avaliar os efeitos da adição de sementes de ferrierita e da variação do teor de água presente na mistura reacional sobre o tempo de síntese e o grau de cristalinidade das amostras. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver uma rota de síntese para a zeólita ferrierita sem a utilização de direcionadores orgânicos, mediante o uso de sementes, de forma a reduzir os custos de produção e viabilizar possíveis aplicações deste material em escala industrial.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita ferrierita pelo método hidrotérmico sem o uso de direcionadores orgânicos, a partir de um sistema reacional na temperatura de 170 °C contendo cátions sódio e potássio;
- Avaliar o efeito da introdução de sementes de ferrierita sobre o tempo de síntese, o grau de cristalinidade e a presença de fases contaminantes nas amostras obtidas;
- Verificar o efeito da modificação da composição do sistema reacional por meio da variação da quantidade de água utilizada na reação, de forma a diminuir o tempo de síntese, aumentar a cristalinidade dos materiais produzidos e minimizar a formação de fases concorrentes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HISTÓRICO

A descoberta das zeólitas aconteceu em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, ao investigar um tipo desconhecido de mineral (a estilbita), observou que o mesmo liberava grandes quantidades de vapor de água ao ser aquecido com uma chama. Baseado neste fenômeno, Cronstedt utilizou o termo zeólita, derivado das palavras gregas *zeo* (“ferver”) e *lithos* (“pedra”), para denominar a nova classe de materiais (COLELLA e GUALTIERI, 2007).

A primeira síntese hidrotérmica de zeólitas foi realizada em 1862 por St. Claire Deville, que conseguiu reproduzir a levinita (CUNDY e COX, 2003). Este processo de síntese representava uma tentativa de reproduzir as condições geológicas necessárias para a formação natural dos materiais zeolíticos, que envolvem altas temperaturas (acima de 200 °C) e pressões superiores a 100 bar (DAVIS e LOBO, 1992).

Nas primeiras décadas do século XX, diversos relatos a respeito das propriedades e características das zeólitas despertaram o interesse na pesquisa destes materiais. No ano de 1925, Weigel e Steinhoff, ao estudarem a chabazita, observaram que este sólido após ser desidratado adsorvia rapidamente moléculas de água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas excluía essencialmente acetona, éter e benzeno. Tal observação serviu como base para que em 1932 McBain criasse o conceito de peneira molecular, para designar os sólidos porosos que apresentavam a capacidade de adsorver seletivamente moléculas de acordo com o tamanho e a forma das mesmas (FLANIGEN, 1991).

A partir da década de 1940, foram obtidos significativos avanços na síntese de zeólitas, em virtude do surgimento de estudos mais detalhados e da modernização das técnicas de caracterização. A cristalização de um material com propriedades de adsorção semelhantes às da chabazita, mas com estrutura inédita entre as zeólitas naturais, foi relatada por Barrer (1948), e neste mesmo período, Milton e colaboradores desenvolveram nos laboratórios da Union Carbide o método de síntese hidrotérmica, utilizando fontes solúveis de silício e alumínio em meio fortemente alcalino e condições mais brandas de temperatura (em torno de 100 °C) e pressão autógena (MILTON, 1989).

Utilizando uma mistura reacional contendo cátions tetrametilamônio (TMA^+), Barrer e Denny (1961) sintetizaram um material similar à zeólita A, e observaram que a presença destes íons aumentava a razão Si/Al na estrutura e direcionava a formação de unidades do tipo sodalita. Iniciava-se então a era dos direcionadores orgânicos (*templates*), que rapidamente foram incorporados aos processos de síntese e permitiram a cristalização de zeólitas com alto teor de silício. Em 1962, as zeólitas sintéticas X e Y foram aplicadas de forma pioneira pela Mobil oil Company no processo de craqueamento catalítico de petróleo, onde apresentaram atividade superior à do catalisador utilizado anteriormente (sílica-alumina amorfa), além de permitirem a produção de gasolina de boa qualidade e em larga escala (BRAGA e MORGON, 2007).

O período entre o final dos anos 1960 e o início da década seguinte foi marcado pelo surgimento de diversas zeólitas sintéticas de alta sílica, como a zeólita beta e a série ZSM (Zeolite Socony Mobil), que deu origem a materiais de ampla aplicação industrial, como a ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12. Este aumento na variedade de zeólitas foi resultado da aplicação de compostos orgânicos, como sais quaternários de amônio e aminas. Durante a década de 1970, a Mobil desenvolveu um processo para converter metanol em gasolina de alta octanagem utilizando a ZSM-5 como catalisador (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Até então, as zeólitas naturais ou sintéticas possuíam a característica comum de sempre apresentar silício em sua estrutura. Além disto, o tamanho dos poros destes materiais limitava sua aplicação a processos de adsorção e catálise que envolvessem moléculas com no máximo 8,5 Å de diâmetro cinético (CUNDY e COX, 2003). Este panorama foi modificado a partir do estudo realizado por Wilson et al. (1982) que resultou na criação de uma classe de peneiras moleculares cuja rede cristalina era totalmente isenta de silício. Estes materiais, constituídos por átomos de alumínio, fósforo e oxigênio conectados alternadamente, foram então denominados aluminofosfatos (AlPO's).

Ainda na década de 1980, vários materiais foram sintetizados a partir dos aluminofosfatos, através da incorporação de outros elementos em sua estrutura, o que originou, por exemplo, os silicoaluminofosfatos (SAPO's) e os aluminofosfatos metálicos (MeAlPO's). Em 1988, foi relatada a síntese do aluminofosfato VPI-5, a primeira peneira molecular com anéis formados por 18 átomos T (T = Al ou P), cujos poros apresentavam diâmetros de aproximadamente 13 Å (DAVIS et al., 1988).

No início dos anos 1990 surgiram as peneiras moleculares mesoporosas, materiais que contêm poros distribuídos de maneira regular, na faixa de 2 a 50 nm, cujas paredes não possuem ordenamento cristalino. Estes materiais são produzidos mediante a condensação da

sílica em torno de moléculas surfactantes, que posteriormente são removidas, originando uma estrutura porosa com paredes amorfas (MARTENS et al., 2011). Desde então, diversas peneiras moleculares mesoporosas foram sintetizadas, com destaque para a série M41S desenvolvida pela Mobil.

2.2 ESTRUTURA DAS ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, de origem natural ou sintética, com estrutura constituída por uma extensa rede tridimensional microporosa, pertencentes ao grupo dos tectoaluminossilicatos (DAVIS e LOBO, 1992). Esta rede é formada por unidades primárias tetraédricas SiO_4 ou AlO_4^- , com os íons Si^{+4} ou Al^{+3} localizados no centro dos tetraedros e os átomos de oxigênio ocupando os vértices, conectando dessa forma os tetraedros vizinhos. As cargas negativas das unidades AlO_4^- são balanceadas por cátions de compensação (também denominados contra-íons), que geralmente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos (BRAGA e MORGON, 2007).

As diferentes formas de combinação dos tetraedros originam as unidades de construção secundárias (SBU's, *Secondary Building Units*), cuja forma pode variar desde um simples anel triangular até estruturas com anéis duplos de oito membros. Na maioria das vezes, as redes cristalinas são representadas por uma única unidade secundária com menos de 16 vértices, mas em alguns casos, combinações de SBU's podem ser encontradas (BRAGA e MORGON, 2007). A Figura 1 apresenta alguns tipos de unidades secundárias, com os átomos T (T = Si ou Al) situados nos vértices e cada aresta representando uma ligação T-O-T. Atualmente, são utilizados 23 tipos de SBU's para descrever as estruturas das zeólitas (BAERLOCHER et al., 2007).

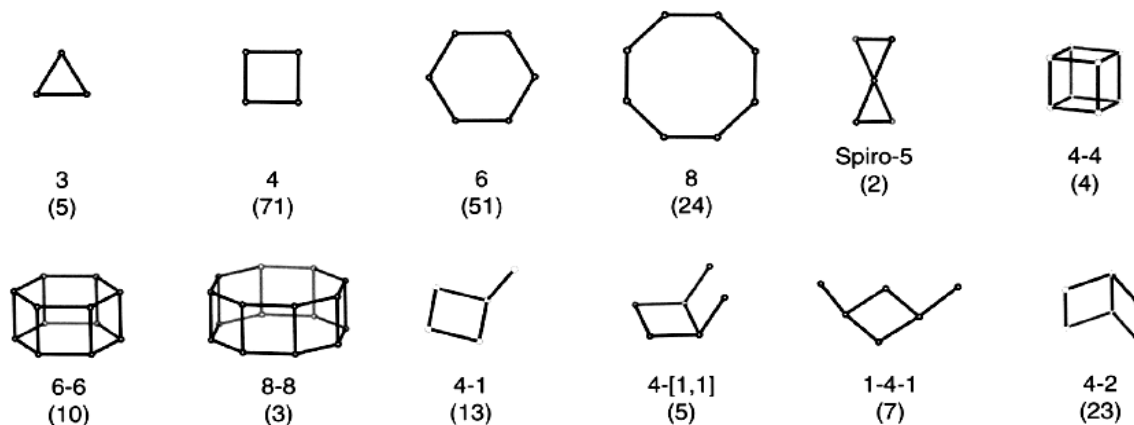


Figura 1. Exemplos de unidades de construção secundárias (BAERLOCHER et al., 2007).

Por sua vez, as SBU's podem se conectar de variadas formas no espaço, permitindo a construção de unidades mais complexas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas bidimensionais e poliedros (BRAGA e MORGON, 2007). Assim, são originados os poros, canais e cavidades característicos das zeólitas. Por exemplo, a unidade sodalita, um poliedro formado por anéis de quatro e seis membros, é base para a formação das zeólitas A e sodalita, entre outras (Figura 2).

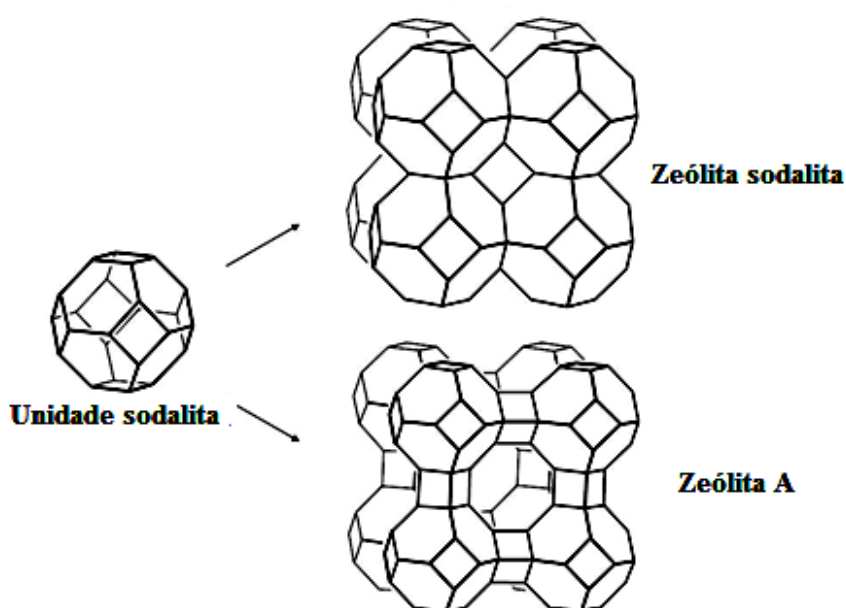


Figura 2. Estruturas das zeólitas A e sodalita, originadas a partir da unidade sodalita (adaptado de McCUSKER e BAERLOCHER, 2007)

A nomenclatura das zeólitas e materiais relacionados é regulamentada pela comissão de estrutura da IZA, que utiliza um código com três letras maiúsculas para identificar os diferentes tipos de estrutura. Assim, materiais que apresentam composições químicas distintas, mas com estruturas idênticas, são representados pela mesma sigla (BAERLOCHER et al., 2007). As peneiras moleculares isoestruturais ZSM-5, NU-4 e TS-1, por exemplo, são designadas pelo código MFI, enquanto as zeólitas ferrierita e ZSM-35 recebem o código FER.

As zeólitas possuem poros com dimensões constantes, que podem variar entre 4 e 13 Å, dependendo do tipo de estrutura cristalina do material (DAVIS e LOBO, 1992). Os poros possuem formato aproximadamente circular ou elíptico, e seu tamanho é função do número de átomos T que compõem o perímetro da abertura. Poros formados por até 8 átomos T são considerados pequenos, enquanto aqueles que apresentam 10 e 12 átomos T são classificados como médios e grandes, respectivamente (McCUSKER e BAERLOCHER, 2007). Na Tabela 1, são listados os tamanhos típicos e o número de átomos de Si ou Al que constituem os poros de algumas zeólitas selecionadas.

Tabela 1. Diâmetro e número de átomos T de algumas zeólitas

Zeólita	Diâmetro (Å)^a	Número de átomos T
A	4,1	8
Ferrierita	3,5 x 4,8	8
	4,2 x 5,4	10
ZSM-5	5,1 x 5,5	10
	5,3 x 5,6	10
Mordenita	2,6 x 5,7	8
	6,5 x 7,0	12
Y	7,4	12

^a Duas dimensões referem-se a aberturas não circulares

Fonte: Baerlocher et al., 2007.

O sistema de poros das zeólitas pode ser uni, bi ou tridimensional. Estruturas que possuem canais nas três direções permitem uma maior mobilidade das espécies químicas em

seu interior, e dessa forma são geralmente menos susceptíveis à desativação (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As propriedades distintas das zeólitas estão associadas não apenas aos vários tipos de estruturas existentes, mas também à versatilidade que estes materiais apresentam em relação à sua composição química, uma vez que a proporção entre os átomos de silício e alumínio presentes nas estruturas pode variar desde 1:1 (zeólita A) até ∞ : 1 (caso das silicalitas). No estudo de zeólitas, é comum referir-se à quantidade relativa de Si e Al existente no material em base atômica (razão Si/Al) ou como a razão molar entre os respectivos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , denominada *Silica Alumina Ratio* (SAR). O teor de alumínio influencia muitas das propriedades destes materiais, como densidade de carga negativa na rede, capacidade de troca iônica, densidade e força dos sítios ácidos, estabilidade térmica e dimensões da cela unitária (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas são frequentemente classificadas em função da razão Si/Al de sua estrutura como zeólitas de baixa sílica ($\text{Si/Al} \leq 2$), de sílica intermediária ($2 < \text{Si/Al} \leq 5$) e de alta sílica ($\text{Si/Al} > 5$) (PAYRA e DUTTA, 2003). A Tabela 2 apresenta a classificação de alguns tipos de zeólitas de acordo com sua razão Si/Al.

Tabela 2. Classificação de zeólitas quanto à razão Si/Al

baixa sílica (Si/Al \leq 2)	sílica intermediária (2 < Si/Al \leq 5)	alta sílica (Si/Al > 5)
analcima ^a	chabazita ^a	ferrierita
phillipsita ^a	erionita ^a	ZSM-5
thompsonita ^a	ZSM-18	ZSM-11
Zeólita X	Zeólita Y	ZSM-48
sodalita	mordenita ^a	zeólita β

^a Zeólitas naturais

Fonte: Davis e Lobo, 1992.

A composição química da cela unitária de uma zeólita pode ser representada pela seguinte fórmula empírica:



Onde M representa o cátion de compensação com valência m , z o número de moléculas de água e o somatório de x e y o número total de tetraedros na cela unitária (WEITKAMP, 2000). Mesmo após a síntese, é possível modificar a composição química das zeólitas, e, conseqüentemente, suas propriedades. Como exemplo, a desaluminação da estrutura zeolítica pode ser realizada por meio de tratamentos térmicos e hidrotérmicos, ou ainda por extração com ácido e recomposição da rede com silício proveniente de haletos ou de hexafluorsilicatos. As técnicas de modificação pós-síntese são também utilizadas para promover a incorporação de metais de transição como titânio, vanádio e ferro, produzindo assim materiais com propriedades catalíticas interessantes para aplicação em reações de oxidação seletiva (PEREGO et al., 1998).

2.4 PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

2.4.1 Estabilidade térmica

A elevada estabilidade térmica é uma propriedade característica das zeólitas, que permite a aplicação destes materiais em processos onde são necessárias condições severas de temperatura, como o craqueamento catalítico do petróleo. A estabilidade térmica varia em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com a composição química. As zeólitas com baixo teor de silício possuem temperatura de decomposição em torno de 700 °C, enquanto os materiais de alta sílica apresentam estabilidade em temperaturas de até 1300 °C (PAYRA e DUTTA, 2003).

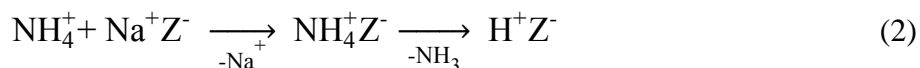
2.4.2 Troca iônica

A presença de átomos de alumínio na estrutura dos materiais zeolíticos ocasiona o surgimento de cargas negativas, que são compensadas por cátions localizados no interior dos poros. Estes íons possuem mobilidade e podem ser substituídos em condições adequadas por outros íons, de forma a produzir uma estrutura mais estável. A capacidade de troca iônica de uma zeólita está relacionada ao seu teor de alumínio e, conseqüentemente, os materiais com menor razão Si/Al são os mais adequados para serem utilizados como trocadores iônicos (BRAGA e MORGON, 2007).

O processo de troca iônica é usualmente efetuado utilizando-se uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse, sob condições favoráveis à transferência de massa, como temperaturas relativamente altas (em torno de 90 °C) e agitação (WEITKAMP, 2000). Embora tal procedimento seja versátil, ele apresenta limitações: em alguns casos, a esfera de solvatação do cátion impede a sua entrada no sistema poroso, ou o sal utilizado é pouco solúvel em água. Nestas circunstâncias, uma alternativa é a realização da troca iônica em estado sólido, mediante a trituração da zeólita desidratada juntamente com o sal do cátion desejado, seguida de um tratamento térmico (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

2.4.3 Acidez

A acidez é uma propriedade fundamental para a utilização de zeólitas como catalisadores. A presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis possibilita a obtenção de zeólitas com acidez comparável a do ácido sulfúrico, com a vantagem de poderem ser manuseadas de forma mais segura (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Os sítios ácidos de Brønsted surgem quando as cargas negativas da estrutura cristalina são neutralizadas por íons H^+ . Este tipo de acidez é geralmente produzido por meio de uma troca iônica entre a zeólita e uma solução de sal de amônio, seguida de um tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 400 °C para decompor o íon amônio (WEITKAMP, 2000). A equação 2 resume o procedimento para formação dos sítios de Brønsted, com Z^- representando a estrutura carregada negativamente.



Quando as zeólitas são submetidas a tratamentos térmicos severos (≥ 500 °C), os sítios de Brønsted sofrem processo de desidroxilação, dando origem a sítios ácidos de Lewis (WEITKAMP, 2000).

2.4.4 Seletividade de forma

Uma das principais características das zeólitas é apresentar uma distribuição regular de poros, cujo tamanho depende do tipo de estrutura cristalina. Desta forma, o acesso ao espaço intracristalino fica restrito apenas para moléculas cujo diâmetro cinético seja menor que tamanho do poro, o que permite às zeólitas apresentarem propriedades especiais de seletividade e atividade catalítica (CUNDY e COX, 2003).

Em 1960, Weisz e Frilette observaram que o 1-butanol era removido da zeólita A na temperatura de 260 °C, mas que o mesmo não ocorria quando o isobutanol era utilizado. Tal fato foi creditado ao maior diâmetro cinético do isobutanol, e os pesquisadores introduziram a expressão “seletividade de forma” para descrever este tipo de comportamento das zeólitas. Desde então, este princípio tem sido empregado, por exemplo, para separar misturas contendo hidrocarbonetos lineares e ramificados (STÖCKER, 2005). A seletividade de forma pode ocorrer devido à limitação do acesso de alguns tipos de reagentes ao interior dos poros (seletividade de reagente), à limitação da difusão de produtos para o exterior da rede cristalina (seletividade de produto) e a restrições de determinados estados de transição (seletividade de estado de transição) (LERCHER e JENTYS, 2002). Na Figura 3, estão esquematizados os tipos de seletividade de forma das zeólitas.

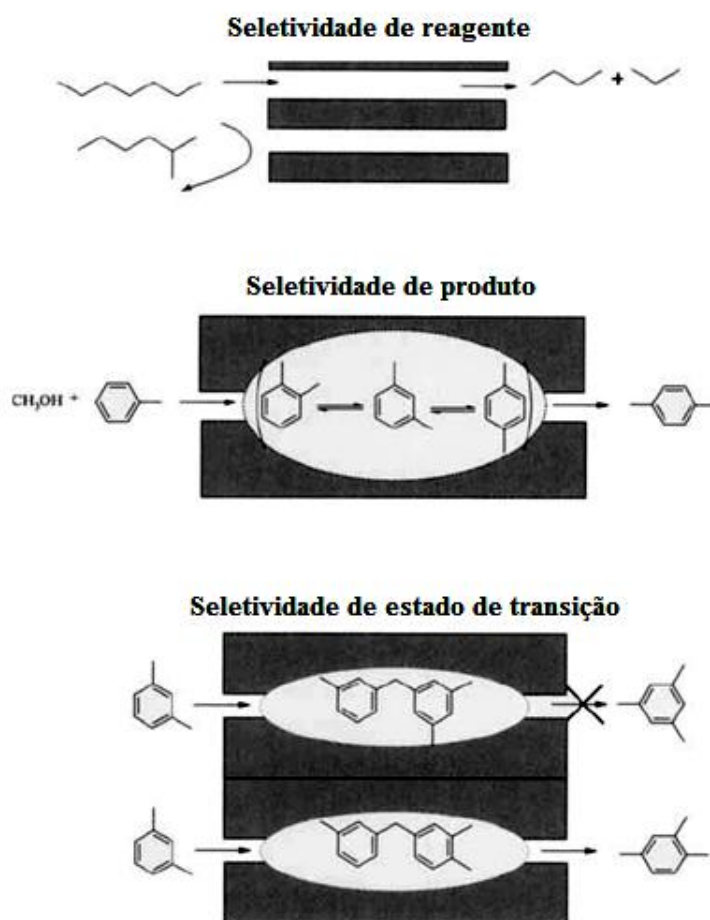


Figura 3. Tipos de seletividade de forma das zeólitas (adaptado de LERCHER e JENTYS, 2002).

2.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS

A síntese de zeólitas e de materiais cristalinos análogos é realizada na maioria dos casos através do método hidrotérmico, que consiste em promover o aquecimento de uma mistura reacional aquosa em um sistema fechado, sob pressão autógena (CUNDY, 2005). Estas condições de elevada temperatura e pressão aceleram as reações químicas entre os íons complexos, intensificam as reações de hidrólise e modificam de forma significativa as propriedades físico-químicas dos reagentes. Consequentemente, o método hidrotérmico pode aumentar a reatividade de espécies que apresentam baixa solubilidade e são pouco reativas à temperatura ambiente (YU, 2007). Uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita resumidamente da seguinte forma (CUNDY e COX, 2005):

1. Os reagentes utilizados como fonte de silício e alumínio são misturados com uma fonte catiônica, geralmente em meio aquoso altamente alcalino;
2. A mistura reacional é inserida em uma autoclave, selada e aquecida a temperaturas normalmente superiores a 100 °C;
3. Durante algum tempo após o alcance da temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos. Este tempo é denominado “período de indução”;
4. Após o término do período de indução, os primeiros cristais da zeólita podem ser detectados;
5. De forma gradual, essencialmente todo o material amorfo é substituído por uma quantidade equivalente de produto cristalino, que é então recuperado por processos de filtração, lavagem e secagem.

Durante o curso da síntese hidrotérmica, as ligações Si-O e Al-O das fontes de silício e alumínio são convertidas em ligações tipo Si-O-Si(Al), com o auxílio de um agente mineralizante, geralmente um hidróxido de metal alcalino ou fluoretos (CUNDY, 2005). A partir destas ligações surgem as unidades primárias tetraédricas, que por sua vez originam a estrutura cristalina das zeólitas. A Figura 4 ilustra uma representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas.

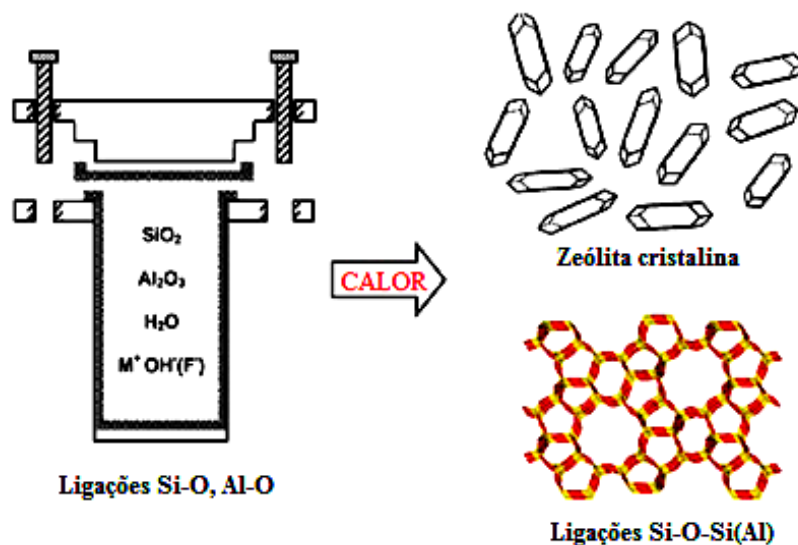


Figura 4. Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas (adaptado de CUNDY e COX, 2005).

Os mecanismos associados à formação das zeólitas são bastante complexos, pois envolvem um grande número de reações químicas, estados de equilíbrio e variações de solubilidade das espécies envolvidas ao longo do processo de cristalização (DAVIS e LOBO, 1992). De uma forma geral, a mistura reacional evolui de um estado inicial desorganizado, passando por um estágio intermediário de ordenamento microscópico, para finalmente resultar em um estado de ordenamento macroscópico, com a observação dos cristais. Nos dois extremos dos mecanismos propostos para a síntese de zeólitas estão: (A) o mecanismo de transporte mediado pela solução e (B) o mecanismo de transformação em fase sólida (Figura 5).

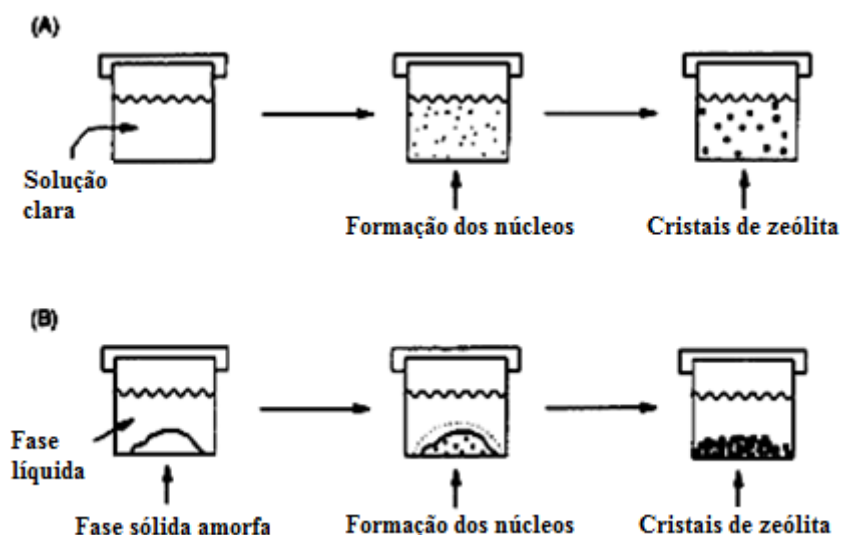


Figura 5. Esquema dos mecanismos de síntese de zeólitas por transporte mediado pela solução (A) e por transformação em fase sólida (B) (adaptado de DAVIS e LOBO, 1992).

No mecanismo de transporte mediado pela solução, espécies do tipo aluminato, silicato e/ou aluminossilicato presentes na fase líquida (não ocorre formação de gel de síntese) se difundem para os sítios de nucleação, onde promovem o crescimento dos cristais. Este processo de cristalização é observado principalmente em zeólitas com alto teor de alumínio. Já o mecanismo de transformação em fase sólida envolve a reorganização do gel de síntese amorfo para formar a estrutura cristalina da zeólita. Em alguns casos, o mesmo material pode ser obtido a partir de ambos os mecanismos de síntese, e a rota seguida depende dos reagentes utilizados e das condições de reação (DAVIS e LOBO, 1992).

2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese hidrotérmica de zeólitas envolve um conjunto complexo de reações de dissolução, precipitação, polimerização, despolimerização, nucleação e cristalização. Diversos fatores, como temperatura de reação, composição da mistura reacional, tempo de síntese, tipos de reagentes e utilização de sementes podem influenciar não apenas a cinética do processo, mas também o tipo de estrutura formada (NISHI e THOMPSON, 2002). A seguir serão descritos aspectos gerais dos principais parâmetros relacionados à síntese de zeólitas.

2.6.1 Composição da mistura reacional

A composição química da mistura reacional desempenha um papel crucial no tipo de estrutura e na cristalinidade do material sintetizado. Entre as variáveis relacionadas à composição, destacam-se a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), a alcalinidade, o teor de água e a presença de cátions inorgânicos e de direcionadores orgânicos.

2.6.1.1 Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A quantidade relativa de silício e alumínio presente na mistura reacional é um parâmetro que influencia não apenas a composição química, mas também o tipo de estrutura e a cristalinidade do material zeolítico (SZOSTAK, 1998). Algumas zeólitas são obtidas apenas em sistemas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bastante restrita, enquanto as variedades de alta sílica geralmente são cristalizadas em uma ampla faixa de razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O sistema $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ pode ser utilizado para exemplificar a relação entre o tipo de estrutura formada e as quantidades de silício e alumínio do sistema reacional. Quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varia entre 4 e 5, a zeólita analcima é produzida, mas à medida que este valor se aproxima de 8, o produto formado passa a ser mordenita. Este mesmo sistema promove ainda a formação de quartzo, quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atinge valores em torno de 12 (SZOSTAK, 1998). A eficiência da conversão dos reagentes amorfos em produtos

cristalinos pode ser avaliada através da comparação entre os valores do SAR na mistura inicial e nos cristais obtidos ao término da síntese.

2.6.1.2 Alcalinidade

A síntese hidrotérmica de zeólitas normalmente é realizada em meio fortemente básico ($\text{pH} > 11$), com a razão OH^-/SiO_2 sendo definida como alcalinidade da mistura reacional. O íon hidróxido atua como excelente solubilizante e mineralizante, e sua concentração pode alterar o tempo de cristalização, a composição e até mesmo o tipo de estrutura formada (SZOSTAK, 1998).

O tamanho e a morfologia dos cristais resultantes também são influenciados pela alcalinidade da mistura reacional. Altas concentrações de OH^- podem aumentar a taxa de dissolução do material cristalino, resultando em cristais com menores dimensões (YU, 2007).

2.6.1.3 Teor de água

A água atua principalmente como solvente na síntese de zeólitas. A variação do teor de água presente na mistura reacional modifica a concentração dos reagentes presentes, e, por conseguinte, altera o processo de cristalização. Na maior parte dos casos, misturas diluídas favorecem mais a etapa de crescimento dos cristais do que a de nucleação, resultando assim na produção de cristais com maiores dimensões (YU, 2007). O emprego de misturas diluídas altera também o tempo de cristalização. Em um estudo de síntese de ferrierita, Long e colaboradores observaram uma redução significativa no tempo de síntese ao diminuir a quantidade de água do sistema reacional (LONG et al., 2000)

2.6.1.4 Cátions inorgânicos

Além de atuarem na neutralização da carga negativa da estrutura zeolítica, os cátions inorgânicos presentes na mistura reacional podem influenciar o tipo de estrutura formada, a cristalinidade e a morfologia da zeólita (SZOSTAK, 1998). Como exemplo, estruturas do tipo FAU, LTA e MOR são obtidas comumente na presença do íon Na^+ , enquanto LTL e TON são geralmente produzidas com íons K^+ presentes na mistura reacional (YU, 2007). Segundo Feijen et al. (1994), durante a síntese ocorre um ordenamento das moléculas de água em torno dos cátions, que são posteriormente substituídas por espécies contendo silício e alumínio, dando origem a centros de nucleação.

Em alguns casos, quando dois ou mais cátions distintos são empregados na mesma síntese, a cristalinidade do material pode ser otimizada a partir da concentração destes íons no sistema reacional (SZOSTAK, 1998).

2.6.1.5 Direcionadores orgânicos

A adição de determinadas moléculas orgânicas, como aminas e cátions quaternários de amônio, no meio de síntese possibilita a cristalização de zeólitas com alto teor de silício e com estruturas diversificadas. Estes compostos atuam como direcionadores de estrutura (templates), favorecendo assim a formação de uma dada fase cristalina.

As moléculas orgânicas, por apresentarem maior volume que os cátions inorgânicos, permitem a cristalização de estruturas com maior tamanho de poros e com menor teor de alumínio (BURTON e ZONES, 2007). Na Tabela 3, são apresentados alguns exemplos de zeólitas sintetizadas a partir de sistemas contendo direcionadores orgânicos.

Tabela 3. Exemplos de zeólitas sintetizadas com direcionadores orgânicos

Zeólita	Código estrutural	Direcionador orgânico
A	LTA	Tetrametilamônio
Y	FAU	Tetrametilamônio
Beta	BEA	Tetraetilamônio
ZSM-5	MFI	Tetrapropilamônio
ZSM-8	MFI	Tetraetilamônio
ZSM-11	MEL	Tetrabutilamônio
ZSM-12	MTW	Tetraetilamônio
ZSM-23	MTT	Pirrolidina
ZSM-35	FER	Etilenodiamina

Fonte: Szostak, 1998.

Conforme os dados da Tabela 3, um mesmo direcionador orgânico pode proporcionar a síntese de mais de um material zeolítico. Por outro lado, uma mesma zeólita pode ser cristalizada na presença de diferentes direcionadores (JANSEN, 1991). Este comportamento ocorre devido ao efeito de parâmetros como composição e temperatura, que influenciam o tipo de estrutura obtida.

2.6.2 Reagentes

Um grande número de reagentes pode ser empregado como fontes de silício e alumínio na síntese hidrotérmica de zeólitas. Como fontes de silício, são comumente utilizados: silicato de sódio aquoso (conhecido também como *water glass*), tetrametil e tetraetil-ortossilicato, sílica coloidal (solução coloidal com 30 ou 40% de SiO₂ em água) e sílica amorfa. Entre as fontes de alumínio, destacam-se o aluminato de sódio, hidróxido de alumínio, sulfato e nitrato de alumínio, e a própria alumina (KUHL, 2001).

A cristalização de uma determinada zeólita pode ser afetada pelos reagentes selecionados. Em muitos sistemas, a simples substituição de um dos reagentes pode alterar a cristalinidade, a taxa de formação ou até mesmo o tipo de estrutura obtida (SZOSTAK, 1998).

A presença de impurezas pode causar perturbações no processo de síntese. Os contaminantes podem, por exemplo, permanecer insolúveis e causar nucleações indesejadas ou promover a precipitação de espécies presentes na mistura reacional. Além da pureza, outros aspectos, como solubilidade, custo e disponibilidade devem ser avaliados para seleção dos reagentes (KUHL, 2001).

2.6.3 Temperatura e tempo de cristalização

A temperatura é um parâmetro fundamental na síntese de zeólitas, pois geralmente cada material possui uma faixa de temperatura específica na qual é possível sua cristalização. A temperatura de síntese depende da composição química da zeólita desejada. Segundo Davis e Lobo (1992), os materiais de baixa sílica são comumente obtidos em torno de 100 °C, enquanto que para as variedades de alta sílica são necessárias temperaturas na faixa de 100 a 200 °C.

A cristalinidade de uma zeólita geralmente aumenta com o tempo. No entanto, períodos muito longos de síntese podem ocasionar o desaparecimento de uma determinada fase e o surgimento de outra, pois em grande parte dos casos, os materiais zeolíticos são termodinamicamente metaestáveis (YU, 2007). Portanto, o conhecimento da cinética do processo de síntese é extremamente importante para que um tipo particular de zeólita seja produzido com elevado grau de cristalinidade.

A temperatura e o tempo de cristalização são parâmetros fortemente correlacionados, visto que, de maneira geral, a elevação da temperatura dentro de uma determinada faixa reduz o tempo necessário para obtenção de um dado material. No estudo realizado por Göğebakan et al. (2007), o tempo de síntese da ferrierita foi reduzido de 10 dias para apenas 8 h quando a temperatura da reação foi aumentada de 150 para 225 °C. A otimização destes dois parâmetros é essencial para a viabilidade econômica do processo de síntese de zeólitas.

2.6.4 Utilização de sementes

Um procedimento bastante útil, empregado na síntese hidrotérmica desde meados da década de 1960, é a adição de cristais da zeólita desejada (denominados sementes) no sistema reacional. Segundo Cundy e Cox (2005), esta prática tem como principais efeitos a redução do tempo de síntese, devido ao aumento da taxa de cristalização, e a obtenção de materiais com menor teor de impurezas.

A função principal das sementes é fornecer ao sistema a área superficial sobre a qual os produtos possam se desenvolver, evitando assim a necessidade de geração desta superfície pelo próprio sistema, através do mecanismo de nucleação primária (CUNDY e COX, 2005). Como consequência, o tempo decorrido até o término da cristalização é reduzido. O tamanho e a quantidade dos cristais adicionados são parâmetros essenciais para que esta técnica seja eficaz. Com o aumento da área superficial acrescentada, o consumo dos reagentes ocorre mais rapidamente e a supersaturação do meio de síntese é suprimida, evitando o surgimento de novos núcleos e a formação de produtos cristalinos com ampla distribuição de tamanho. Assim, para uma dada massa de sementes, a taxa de cristalização aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais (THOMPSON, 1998).

2.7 ZEÓLITA FERRIERITA

A ferrierita é uma zeólita com alto teor de silício pertencente à família pentasil, por possuir estrutura composta basicamente por unidades de construção secundária com cinco tetraedros. Este material foi descrito e nomeado por Graham no ano de 1918, em homenagem ao mineralogista Walter F. Ferrier, responsável por sua descoberta no lago Kamloops em British Columbia, Canadá (ENGLAND e OSTWALD, 1978). Os cristais de ferrierita natural podem apresentar em sua composição cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} , em quantidades que variam em função do local de ocorrência do material. Na forma sintética, são utilizados classicamente apenas Na^+ e/ou K^+ , embora sejam encontrados na literatura exemplos de síntese empregando outros íons, como Li^+ e Sr^{2+} (BAERLOCHER et al., 2007).

2.7.1 Estrutura da ferrierita

A estrutura cristalina da ferrierita (identificada pelo código FER) foi determinada de maneira independente por Kerr (1966) e Vaughan (1966), sendo formada por canais unidimensionais com anéis de 10 membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) na direção cristalográfica [001] e por canais unidimensionais com anéis de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção [010], que se interseccionam perpendicularmente (BAERLOCHER et al., 2007). A cela unitária da ferrierita possui simetria ortorrômbica *Immm*, com dimensões $a = 19 \text{ \AA}$, $b = 14,3 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$ (Figura 6).

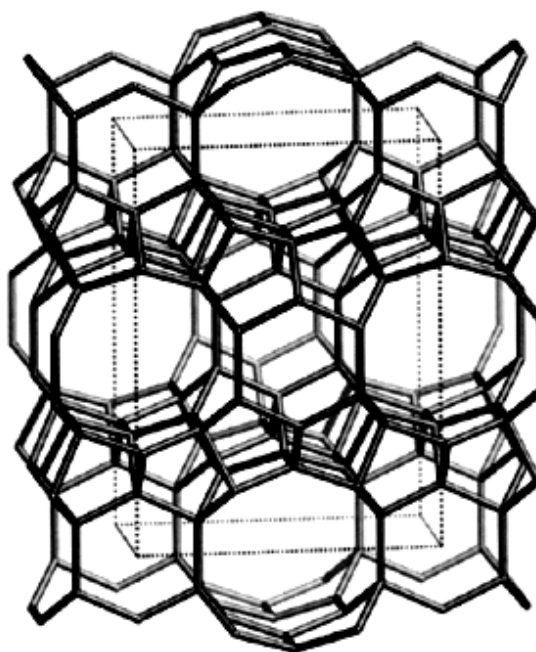


Figura 6. Estrutura FER vista da direção [001], com a linha tracejada delimitando sua cela unitária (BAERLOCHER et al., 2007).

2.7.2 Aplicações da ferrierita

Nos últimos anos, as zeólitas com poros de tamanho médio (por exemplo, os materiais com estrutura FER e MFI) têm despertado grande interesse industrial, devido ao notável desempenho como catalisadores ácidos em várias reações, como a conversão de metanol em

dimetil éter, a isomerização de xilenos em *p*-xileno e o craqueamento de *n*-parafinas (GÖĞEBAKAN et al., 2007).

A principal aplicação catalítica envolvendo a ferrierita é a isomerização do *n*-buteno em isobuteno, onde esta zeólita apresenta excelente seletividade de forma (LONG et al., 2000). De acordo com Xu et al. (1995), as dimensões dos poros da ferrierita suprimem a reação paralela de dimerização do *n*-buteno, aumentando assim o rendimento em isobuteno. Esta reação de isomerização é objeto de estudo em diversas publicações disponíveis na literatura, pois representa uma rota alternativa para produção do isobuteno, normalmente obtido através do craqueamento catalítico do petróleo. O isobuteno é um insumo importante na indústria petroquímica, sendo utilizado, por exemplo, como matéria prima para a produção de MTBE (metil terc-butil éter, um aditivo para a gasolina) e de alquilatos (RIGUTTO et al., 2007).

A ferrierita também foi empregada com sucesso na síntese de dimetil éter a partir de gás de síntese. No estudo realizado por Prasad et al. (2008), as zeólitas Y, ZSM-5 e ferrierita foram testadas como componente ácido de um catalisador bifuncional à base de zinco e cobre. A utilização da ferrierita proporcionou melhor conversão e seletividade de reação em comparação com as demais zeólitas, sendo estes resultados atribuídos a uma maior facilidade de difusão dos reagentes e produtos em seu sistema de poros.

Ainda na área petroquímica, a ferrierita tem sido aplicada na desparafinação de óleo diesel e lubrificantes (RIGUTTO et al., 2007) e na isomerização de *m*-xileno em *p*-xileno, após passar por um processo de desaluminação (RACHWALIK et al., 2006). No campo da catálise ambiental, estudos de redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio apresentaram resultados promissores com a utilização da zeólita ferrierita (FERREIRA et al., 2007; YU et al., 2010).

2.7.3 Síntese da ferrierita

Um dos primeiros trabalhos de síntese hidrotérmica de ferrierita foi realizado por Barrer e Marshall (1964), no qual avaliaram misturas reacionais com composição molar anidra SrO: Al₂O₃: 7-9SiO₂. Quando as misturas com razão SiO₂/Al₂O₃ entre 7 e 9 foram submetidas a temperaturas elevadas (340-400 °C), durante períodos de no mínimo dois dias, produziu-se um material desconhecido. Inicialmente, os pesquisadores concluíram que se

tratava de uma estrutura inédita, e o material foi denominado Sr-D. No entanto, através de investigações mais aprofundadas, descobriu-se que tal material correspondia à estrutura cristalina FER. Em 1974, Kibby e colaboradores reproduziram a ferrierita com o emprego de direcionador orgânico (hidróxido de tetrametilamônio) em temperaturas entre 300 e 325 °C, obtendo materiais com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 7,4 e 14 (KIBBY et al., 1974).

A partir de então, diversos compostos orgânicos foram aplicados com sucesso na cristalização da ferrierita, com destaque para as aminas, como piridina, pirrolidina, etilenodiamina e cicloexilamina (XU et al., 1995). Em uma patente da Mobil Oil Corporation, Plank et al. (1977) descreveram a síntese da zeólita denominada ZSM-35, cuja estrutura é do tipo FER, com a utilização de pirrolidina e etilenodiamina. Os materiais zeolíticos FU-9, ISI-6 e NU-23, oriundos de processos publicados em patentes, também apresentam a topologia FER (GÖĞEBAKAN et al., 2007).

O uso de direcionadores orgânicos na síntese hidrotérmica facilita a cristalização de zeólitas de alta sílica, além de ser essencial para a obtenção de determinados tipos de estruturas zeolíticas. No entanto, o desenvolvimento de rotas de síntese onde estes compostos orgânicos não sejam necessários é essencial para a produção de zeólitas em escala industrial, devido a aspectos econômicos e ambientais. O custo e a quantidade de direcionador empregado são entraves para a aplicação comercial de muitos processos de obtenção de zeólitas. Como exemplo, o procedimento padrão de síntese de ZSM-35 publicada pela IZA (DONG, 2001) estabelece que para cada 10 g de produto seco são necessários 18,3 g de etilenodiamina, o que dificulta sua aplicação em grande escala devido ao alto custo de produção.

Neste contexto, a síntese de ferrierita pelo método hidrotérmico sem a adição de direcionadores orgânicos é tema de estudo em alguns trabalhos disponíveis na literatura. Em uma patente publicada pela Shell Oil Company, Winqvist (1976) descreveu a cristalização da ferrierita a partir de uma mistura aquosa de sílica-alumina amorfa, na qual foram acrescentados sais de sódio e potássio (Na_3PO_4 e KF, respectivamente). As condições experimentais que permitiram a obtenção do material desejado foram: temperatura entre 175 e 215 °C, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do gel de síntese entre 9 e 25 e tempos de reação de no mínimo 65 h, com agitação. Um resultado importante deste trabalho foi a constatação de que a presença simultânea de sódio e potássio na mistura inicial é indispensável para a cristalização da ferrierita. Experimentos realizados apenas com íons Na^+ na mistura levaram à formação exclusiva de mordenita, enquanto o uso de íons K^+ resultou em material amorfo. A fração

$K^+/(Na^+ + K^+)$ do gel de síntese mais adequada para a obtenção de ferrierita foi entre 0,1 e 0,45.

O sistema reacional do tipo $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cdot CO_3 \cdot HCO_3$ foi investigado por Cormier e Sand (1976), onde a cinética de cristalização da ferrierita foi avaliada em função das razões K/Na e CO_3/HCO_3 no gel de síntese. Os resultados evidenciaram a natureza metaestável da ferrierita, que foi obtida em conjunto com outras fases, como mordenita, tridimita, feldspato e quartzo. A curva de cristalização apresentada na Figura 7 ilustra o comportamento típico do sistema estudado, com a substituição gradativa da ferrierita por fases mais estáveis. As faixas de temperatura e tempo de reação analisadas foram 230-310 °C e 2-96 h.

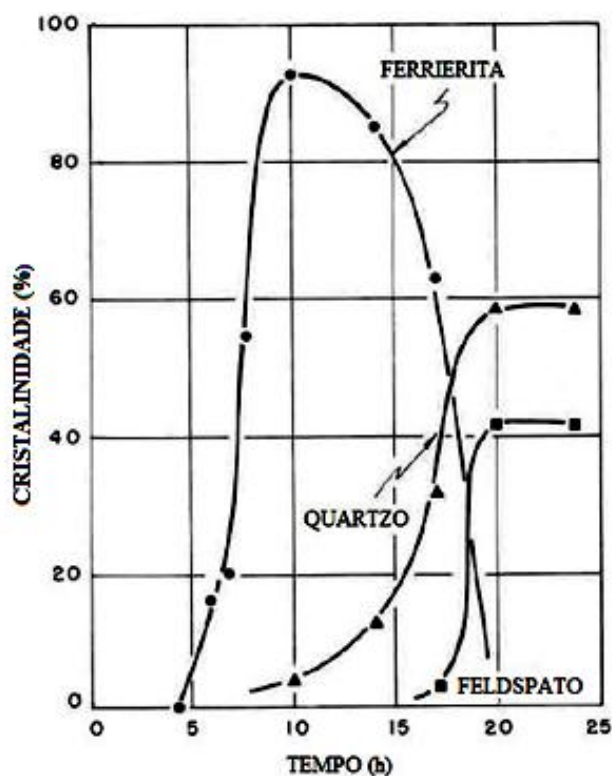


Figura 7. Curva de cristalização da ferrierita a 280 °C (adaptado de CORMIER e SAND, 1976).

Estudo semelhante foi realizado por Çulfaz e Yilmaz (1985), onde a ferrierita foi sintetizada utilizando uma mistura de composição molar $1,6Na_2O : 1,6K_2O : Al_2O_3 : 13,5SiO_2 : 130H_2O : 0,8CO_2 : 2,4(HCO_2)_2$ a 250 °C. A diminuição da temperatura de síntese para 200 °C

teve como resultado a formação exclusiva de chabazita, e tempo de cristalização foi reduzido de 95 h para 40 h com o uso de sementes.

Em 1987, a empresa Toyo Soda patenteou um processo de síntese de ferrierita em escala piloto (ARIKA et al., 1987). Neste processo, soluções aquosas de silicato de sódio e de sulfato de alumínio são inicialmente alimentadas de forma simultânea e contínua em um reator com capacidade de 5,5 L, com sistema de agitação. Após tempo de residência de 12 a 30 min, o gel formado é centrifugado, e o sólido amorfo recuperado é lavado com água. Na sequência, o sólido é inserido em um vaso de 2 L juntamente com uma solução de KCl, onde reagem a temperatura ambiente por 18 h. Ao término desta etapa, a mistura é novamente centrifugada, lavada com água e introduzida em autoclaves com agitador e capacidade de 2 a 10 L, em conjunto com soluções aquosas de KOH ou NaOH. A cristalização nas autoclaves ocorre a 160-180 °C, durante períodos de 48 a 72 h. As amostras de ferrierita obtidas segundo este método apresentaram razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 12 e 23,5 e alta cristalinidade.

A produção de ferrierita a partir de um gel de síntese contendo carbonatos e bicarbonatos foi novamente tema de estudo (LONG et al., 2000), com a avaliação sistemática dos seguintes parâmetros reacionais: fontes de silício e alumínio, razão K/Na, teor de água, temperatura e basicidade da mistura inicial. Como resultado, amostras de Na,K-ferrierita pura foram obtidas utilizando um gel de composição molar $4,21\text{Na}_2\text{O} : 6,55\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 13,5\text{SiO}_2 : 3-6,96\text{SO}_4 : 0-0,88\text{NaOH} : 3,3\text{CO}_3 : 6,5\text{HCO}_3 : 115,7\text{H}_2\text{O}$, a 208 °C e 9-36 h, em condições estáticas. Os reagentes selecionados foram silicato de sódio aquoso, sulfato de alumínio, carbonato e bicarbonato de potássio.

O sistema reacional $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi avaliado em alguns trabalhos de síntese de ferrierita sem direcionadores orgânicos. Rakoczy et al. (2002) realizaram experimentos onde as fontes de silício e alumínio, a razão Si/Al e o teor de potássio do gel de síntese foram analisados. Entre os reagentes selecionados, sílica fumed e alumínio metálico se mostraram mais adequados. O produto com maior cristalinidade foi obtido utilizando uma mistura inicial de composição molar $1,21\text{Na}_2\text{O} : 1,24\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 18\text{SiO}_2 : 280\text{H}_2\text{O}$, e a ausência de potássio resultou na formação apenas de material amorfo. A temperatura e o tempo de reação foram, respectivamente, 180 °C e seis dias, em autoclaves com sistema de rotação. O material sintetizado foi submetido a testes de adsorção de piridina e apresentou desempenho semelhante ao obtido por amostras de ferrierita cristalizadas com o uso de direcionadores orgânicos.

De maneira análoga, o estudo desenvolvido por Suzuki et al. (2009) ilustrou a obtenção de ferrierita utilizando misturas com composição molar $0-3,15\text{Na}_2\text{O} : 0-4\text{K}_2\text{O} :$

Al_2O_3 : 20 SiO_2 : 700 H_2O , onde a razão $\text{K}^+(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ foi mantida em 0,3 e a temperatura em $175\text{ }^\circ\text{C}$. As fontes de Si e Al utilizadas foram sílica fumed e hidróxido de alumínio, e os experimentos foram realizados com auxílio de um sistema de rotação das autoclaves. Um aspecto positivo deste trabalho é o tempo de reação relativamente curto, visto que ferrierita com alta pureza e cristalinidade foi sintetizada em 72 h, conforme os difratogramas de raios X apresentados na Figura 8.

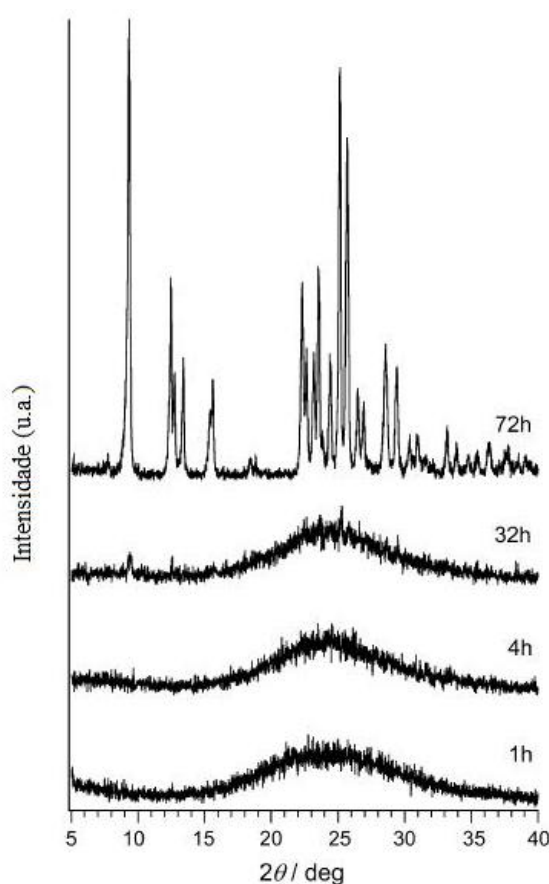


Figura 8. Difratogramas de raios X obtidos em diversos tempos de síntese de ferrierita, a $175\text{ }^\circ\text{C}$ (adaptado de SUZUKI et al., 2009).

Segundo os autores, em sistemas contendo apenas íons Na^+ a região de cristalização da ferrierita é bastante limitada, e pequenas variações na composição da mistura reacional ocasionam a formação de mordenita como produto principal. Quando íons K^+ são adicionados ao sistema, esta região se expande significativamente, e a taxa de cristalização da ferrierita aumenta. De acordo com dados de espectroscopia Raman, os autores concluíram que o potássio inibe o surgimento de anéis de quatro membros (presentes na estrutura da

mordenita), enquanto facilita a formação de anéis com cinco membros, que constituem a base estrutural da ferrierita.

O sistema reacional de composição molar $1,75-3,94\text{Na}_2\text{O} : 0,75-1,69\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{SiO}_2 : 600 \text{H}_2\text{O}$ a uma temperatura de 200°C foi recentemente objeto de estudo de síntese de ferrierita (BRANCO, 2011), onde foram avaliadas variações da alcalinidade e do percentual de sementes adicionado no meio de síntese. Os resultados obtidos foram bastante expressivos, pois materiais com elevada cristalinidade foram produzidos em períodos entre 12 e 15 h com o uso de misturas mais alcalinas e com maior percentual de sementes. Este trabalho demonstrou mais uma vez que a utilização de sementes na síntese de zeólitas é uma estratégia eficaz para produção de materiais altamente cristalinos em menores tempos de síntese.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

3.1.1 Reagentes

As sínteses das amostras de ferrierita foram realizadas com a utilização dos seguintes reagentes:

- Fonte de silício: Sílica comercial modificada mediante etapas de tratamentos físico-químicos. Em virtude de uma possível elaboração de patente a partir do presente trabalho, não serão fornecidos detalhes sobre o procedimento de modificação deste reagente.
- Fonte de alumínio: Pseudoboehmita Catapal B (72% p/p, SASOL);
- Fonte de sódio: Hidróxido de sódio (99% p/p, Merck);
- Fonte de potássio: Hidróxido de potássio (85% p/p, Merck);
- Sementes de cristalização: obtidas a partir de uma amostra de ferrierita comercial na forma amoniacal, submetida a etapas de preparação e ativação.

3.1.2 Procedimento de síntese da zeólita ferrierita

As amostras de ferrierita foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, empregando os reagentes descritos no item 3.1.1. A composição e o procedimento de preparação do sistema reacional foram selecionados tendo como base o estudo realizado por Suzuki et al. (2009). A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do sistema foi fixada em 20, e o valor da razão $\text{K}^+(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ foi mantido em 0,3. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma a se obter misturas de composição molar $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$, com $x = 300$ ou 500 , nas quais foram acrescentadas determinadas quantidades de sementes. A Tabela 4 apresenta a composição molar das amostras e os parâmetros de síntese avaliados.

Tabela 4. Composição da mistura reacional e parâmetros avaliados na síntese de ferrierita

Código da amostra (*)	Composição molar da mistura reacional					Sementes (%)	Tempo (h)
	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O		
FER-01(12)	3,15	1,35	1	20	500	15	12
FER-01(24)	3,15	1,35	1	20	500	15	24
FER-01(48)	3,15	1,35	1	20	500	15	48
FER-01(72)	3,15	1,35	1	20	500	15	72
FER-02(12)	3,15	1,35	1	20	300	15	12
FER-02(24)	3,15	1,35	1	20	300	15	24
FER-02(48)	3,15	1,35	1	20	300	15	48
FER-02(72)	3,15	1,35	1	20	300	15	72
FER-03(12)	3,15	1,35	1	20	500	5	12
FER-03(24)	3,15	1,35	1	20	500	5	24
FER-03(48)	3,15	1,35	1	20	500	5	48
FER-03(72)	3,15	1,35	1	20	500	5	72
FER-04(12)	3,15	1,35	1	20	300	5	12
FER-04(24)	3,15	1,35	1	20	300	5	24
FER-04(48)	3,15	1,35	1	20	300	5	48
FER-04(72)	3,15	1,35	1	20	300	5	72

(*) No código FER-Y(T), Y representa os diferentes teores de água e sementes do sistema reacional (01=500/15%, 02=300/15%, 03=500/5% e 04=300/5%) e T o tempo de síntese (h).

3.1.2.1 Preparação das sementes

As sementes de cristalização foram preparadas mediante tratamento de uma amostra de ferrierita comercial com alto grau de cristalinidade, na forma amoniacal. Devido à importância estratégica, o procedimento de preparo e ativação das sementes não será detalhado no presente trabalho. A quantidade de sementes adicionada em cada síntese foi calculada como uma percentagem em relação à massa de SiO₂ utilizada no preparo da mistura reacional correspondente, conforme a equação 3.

$$\text{Massa de sementes(g)} = \% \text{ de sementes} \times \text{Massa de SiO}_2\text{(g)} \div 100 \quad (\text{equação 3})$$

3.1.2.2 Preparação das amostras de ferrierita

As amostras de ferrierita foram sintetizadas a partir da mistura dos reagentes de acordo com o seguinte procedimento:

1. Dissolução do NaOH e do KOH em uma parcela correspondente a 1/3 da água destilada requerida para a síntese, mantendo a solução agitada por 20 minutos à temperatura ambiente;
2. Dissolução da pseudobohemita na solução obtida na etapa 1, com aquecimento a 60 °C e agitação mecânica por 20 minutos;
3. Adição do restante da água destilada na solução preparada na etapa 2, seguida da adição gradativa da fonte de silício. A mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica por 3 h, a 60 °C, para solubilizar completamente a sílica;
4. Adição gradativa das sementes de ferrierita à mistura obtida na etapa 3, mantendo a agitação mecânica e o aquecimento a 60 °C por mais 20 minutos, para homogeneizar o sistema.

A mistura resultante foi dividida e transferida para vasos de teflon com capacidade de 70 mL. Em seguida, estes vasos foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e mantidos em uma estufa a 170 °C, sem agitação. Ao término do tempo de síntese preestabelecido para cada amostra, a autoclave foi retirada da estufa e prontamente resfriada com água até atingir a temperatura ambiente. O material sólido obtido foi lavado com água destilada para remoção de impurezas solúveis e separado por centrifugação, sendo repetido este procedimento até que o pH da água atingisse valor em torno de 7, e então foi colocado para secar em estufa a 120 °C por 4 horas. As etapas de preparação das amostras de ferrierita estão resumidas no fluxograma exibido na Figura 9.

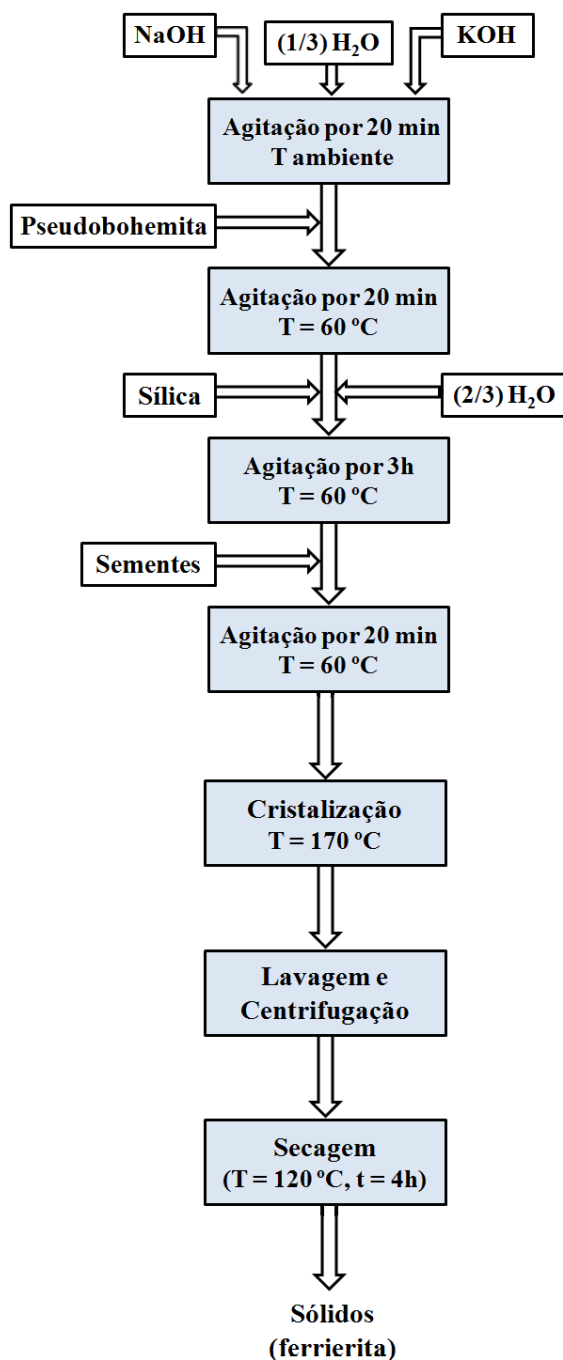


Figura 9. Etapas de preparação das amostras de ferrierita.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras sintetizadas foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó foi utilizada para obtenção dos difratogramas das amostras de ferrierita, utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 2 e 50°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

O percentual de cristalinidade foi calculado dividindo-se a soma das áreas dos picos de difração característicos da amostra pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão, conforme a equação 4. Para efetuar este cálculo, foram selecionados os picos característicos da ferrierita localizados em $2\theta = 9,2^\circ$ e no intervalo entre $2\theta = 22$ e 26° (KHOMANE et al., 2001).

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\sum \text{Área dos picos característicos (amostra)}}{\sum \text{Área dos picos característicos (padrão)}} \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

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

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro VARIAN 660-IR, pelo método de transmissão por reflexão total atenuada. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , no entanto os resultados foram limitados na faixa de 2000 a 550 cm^{-1} , região na qual aparecem as bandas de absorção associadas à estrutura dos materiais sintetizados e à presença de moléculas adsorvidas em sua superfície.

3.2.3 Análises térmicas

No presente trabalho, as técnicas de análise térmica empregadas foram a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). O equipamento utilizado foi uma termobalança DTG-60, da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento 10 °C/min, na faixa de temperatura ambiente até 600 °C, em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 20 mL/min. As curvas TG e DTA foram obtidas de forma simultânea para cada amostra. Para a realização das análises foram utilizados cadinhos de platina e amostras com massa de aproximadamente 10 mg.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos cristais de ferrierita foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais, seguida da deposição de uma gotícula desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida no porta amostra. Para aumentar a condutividade e assim obter imagens com melhor resolução, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra. A ampliação das micrografias variou entre 4000 e 5000 vezes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão discutidos os resultados de síntese da zeólita ferrierita, obtidos com o emprego das técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

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

4.1.1 Estrutura obtida

Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados foram confrontados com difratogramas disponíveis na literatura (GÖĞEBAKAN et al., 2007; AHEDI e KOTASTHANE, 1997) e com os dados de difração de raios X da ferrierita comercial utilizada como semente. Todas as amostras apresentaram, de maneira geral, os picos característicos da zeólita ferrierita. A Figura 10 mostra um comparativo entre os difratogramas da amostra sintetizada que apresentou maior cristalinidade, FER-02(12), e do material comercial. Embora as análises de difratometria de raios X tenham sido realizadas com valores de 2θ variando entre 2 e 50°, somente a faixa entre 5 e 35° será exibida na Figura 10, pois neste intervalo encontram-se os picos mais intensos da estrutura FER.

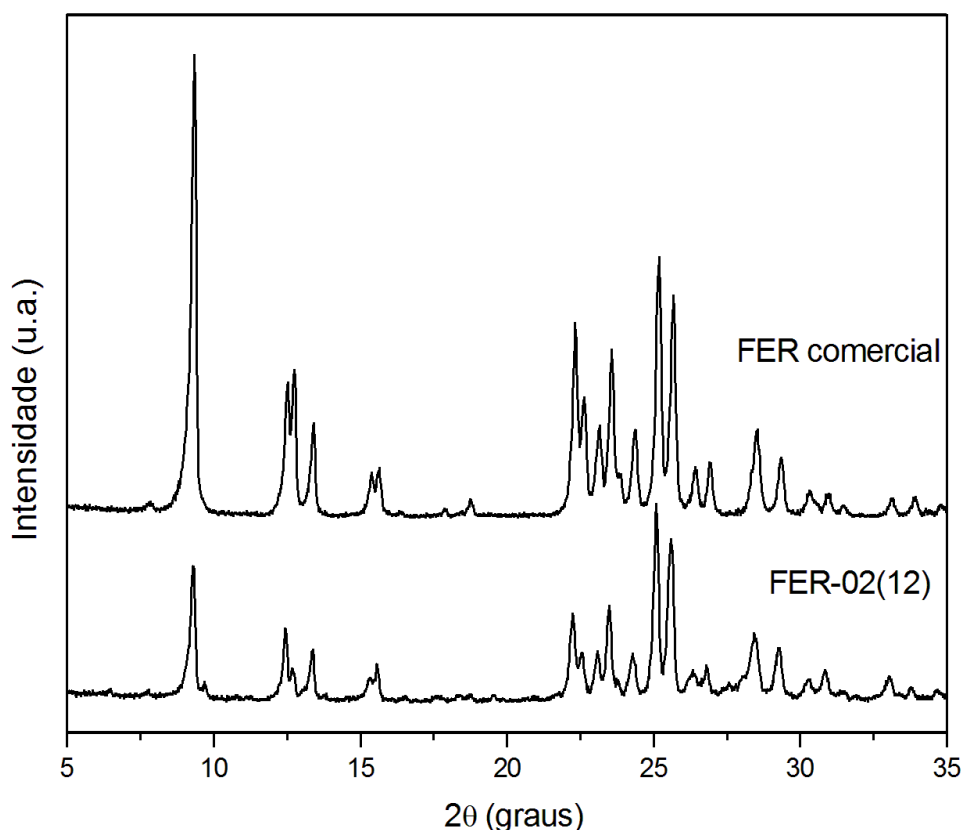


Figura 10. Comparativo entre os difratogramas da amostra FER-02(12) e da ferrierita comercial.

Conforme observado na Figura 10, as posições dos picos de difração da amostra FER-02(12) e do material comercial coincidem, o que confirma a obtenção da estrutura cristalina da zeólita ferrierita. Em relação à intensidade dos picos, observam-se diferenças significativas entre as duas amostras, que podem ser resultado de características distintas do processo de síntese destes materiais. Além disso, as intensidades dos picos de difração de um determinado material podem sofrer alterações dependendo de fatores como a mudança dos cátions de compensação, orientação preferencial dos cristais e substituição de íons na estrutura cristalina (SZOSTAK, 1998). É importante salientar que a ferrierita comercial encontra-se na forma amoniacal, resultado de uma troca iônica, enquanto a amostra sintetizada não passou por nenhum tipo de tratamento pós-síntese.

Portanto, as diferenças de intensidade apresentadas pelos difratogramas das amostras sintetizada e comercial não devem ser atribuídas apenas ao grau de cristalinidade das mesmas, uma vez que estes materiais podem ter sido produzidos através de processos distintos e não foram submetidos aos mesmos tratamentos após terem sido sintetizados.

4.1.2 Cristalinidade das amostras sintetizadas

A cristalinidade dos materiais sintetizados foi calculada conforme o procedimento descrito na seção 3.2.1. A amostra FER-02(12) apresentou o maior valor correspondente ao somatório das áreas sob os picos selecionados e por este motivo foi considerada 100% cristalina, sendo então utilizada como padrão para o cálculo da cristalinidade das demais amostras. Os resultados dos experimentos são apresentados na Tabela 5, juntamente com os valores dos parâmetros analisados em cada síntese.

Tabela 5. Cristalinidade das amostras sintetizadas

Amostra	Parâmetros analisados			Cristalinidade (%)
	Sementes (%)	Teor de água (mol)	Tempo (h)	
FER-01(12)	15	500	12	99
FER-01(24)	15	500	24	96
FER-01(48)	15	500	48	91
FER-01(72)	15	500	72	88
FER-02(12)	15	300	12	100
FER-02(24)	15	300	24	95
FER-02(48)	15	300	48	86
FER-02(72)	15	300	72	70
FER-03(12)	5	500	12	75
FER-03(24)	5	500	24	86
FER-03(48)	5	500	48	87
FER-03(72)	5	500	72	84
FER-04(12)	5	300	12	71
FER-04(24)	5	300	24	72
FER-04(48)	5	300	48	78
FER-04(72)	5	300	72	64

Os resultados listados na Tabela 5 evidenciam que os sólidos sintetizados utilizando o percentual de sementes de 15% apresentaram maior grau de cristalinidade que os materiais

obtidos com 5% de sementes, para uma mesma condição experimental. Já a variação do teor de água da mistura reacional teve efeito significativo sobre a cristalinidade das amostras relativas aos tempos de síntese de 48 e 72 h, demonstrando ser um parâmetro importante na estabilidade da fase ferrierita.

4.1.3 Influência do percentual de sementes na cristalização da zeólita ferrierita

Nas Figuras 11 e 12 são comparados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em 12 h, a partir dos sistemas reacionais com composição molar $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$, onde $x = 500$ e 300 , respectivamente. Em ambos os casos, observa-se que os picos de difração dos materiais apresentaram maior intensidade quando o percentual de sementes adicionado na mistura reacional foi aumentado de 5% para 15%, demonstrando que o aumento da quantidade de sementes proporcionou a formação de ferrierita com estrutura mais cristalina.

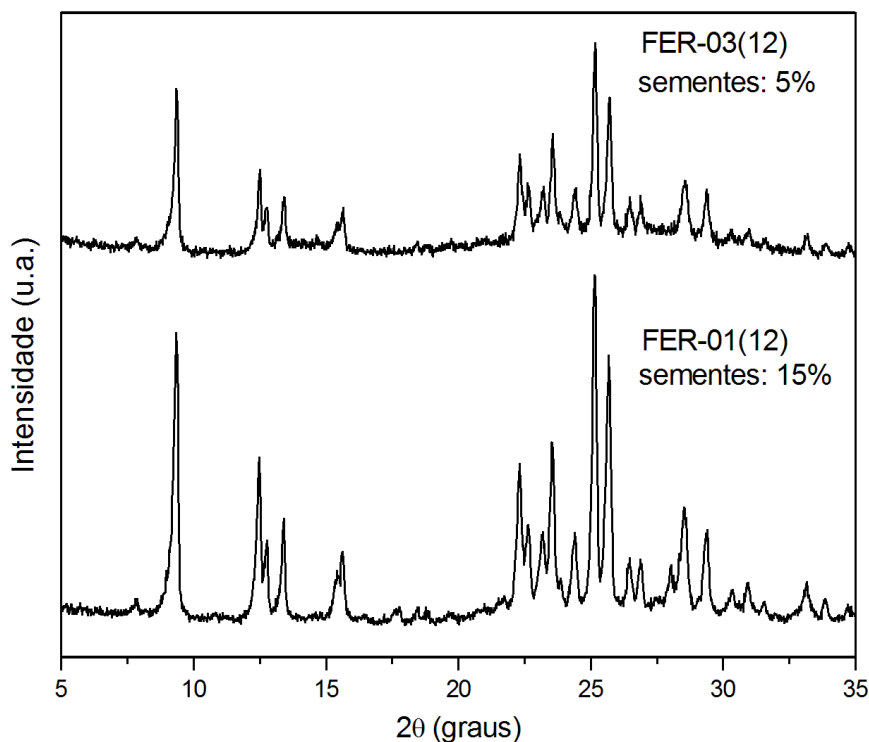


Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras obtidas com 12 h de síntese, a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$.

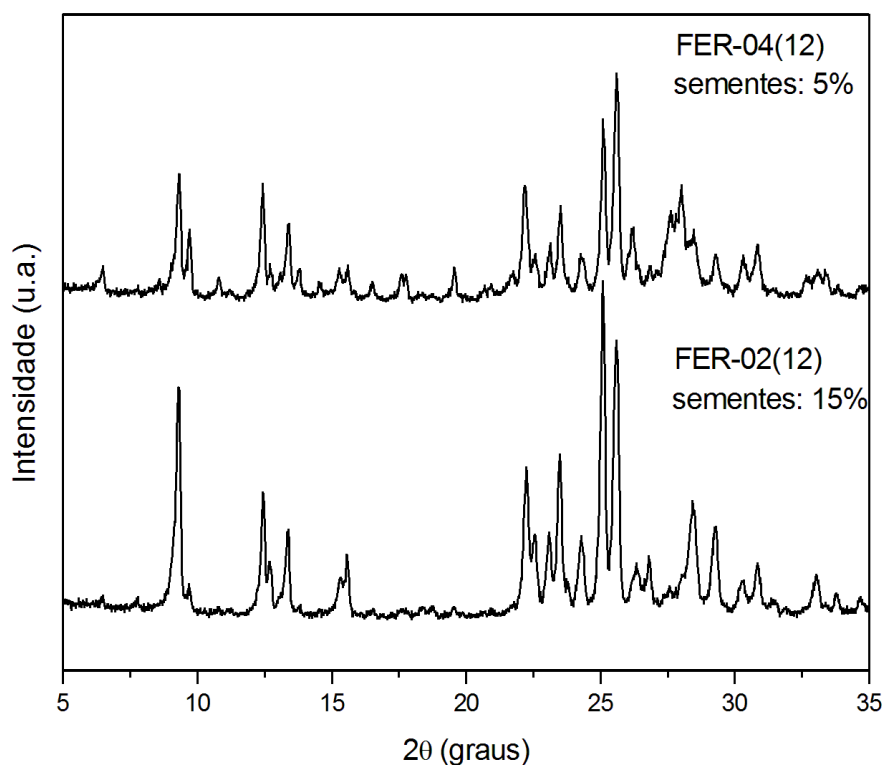


Figura 12. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas com 12 h de síntese, a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$.

A relação entre a elevação do percentual de sementes utilizado na síntese e o aumento da cristalinidade das amostras é explicada pelo favorecimento das condições para ocorrência do mecanismo de nucleação secundária heterogênea (THOMPSON, 2001). A presença de um maior número de cristais, considerando-se que os mesmos possuam tamanhos aproximadamente idênticos, aumenta a área superficial disponível para o crescimento destes cristais. Conseqüentemente, a velocidade de consumo dos nutrientes é aumentada, resultando em uma possível taxa de cristalização mais elevada (GONTHIER e THOMPSON, 1994). Desta forma, para um determinado tempo de síntese, materiais obtidos utilizando um maior percentual de sementes tendem a apresentar estrutura com maior cristalinidade.

Para avaliar o efeito do percentual de sementes sobre a cinética do processo de formação da ferrierita, foram elaboradas curvas de cristalização para as diferentes composições do sistema reacional, ilustradas nas Figuras 13 e 14.

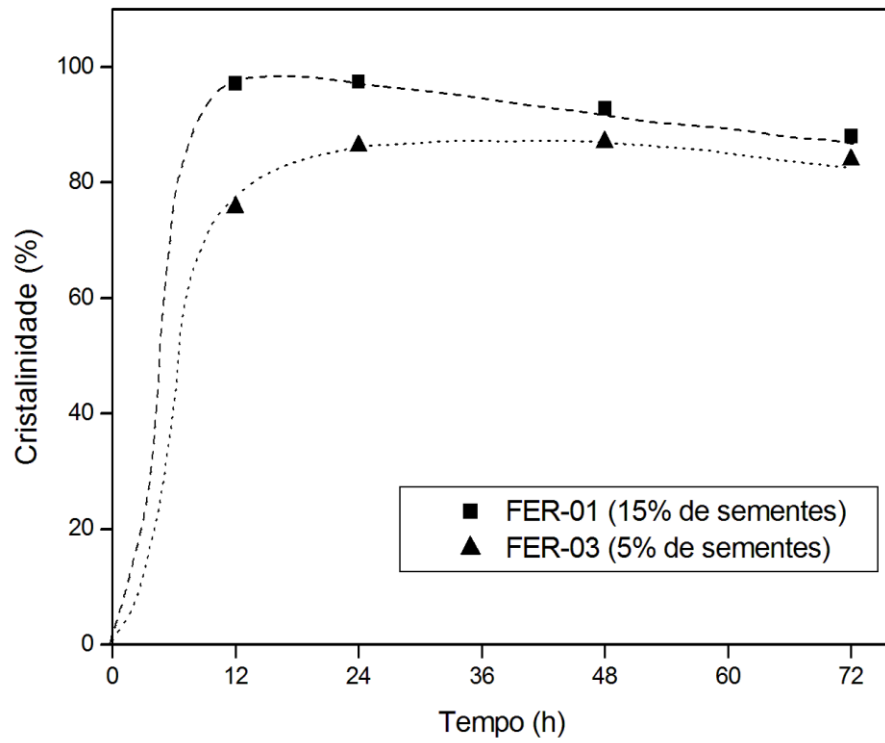


Figura 13. Curvas de cristalização do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, com diferentes percentuais de sementes.

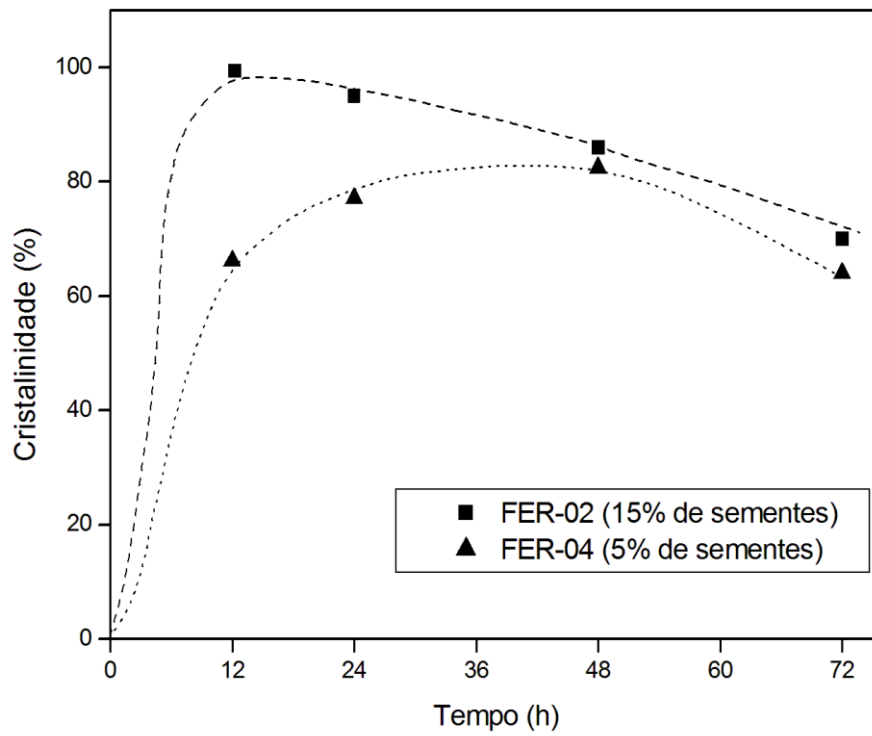


Figura 14. Curvas de cristalização do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$, com diferentes percentuais de sementes.

Na Figura 13, observa-se que, para o sistema com maior teor de água, a cristalinidade das amostras obtidas utilizando 15% de sementes foi superior à dos materiais produzidos com o percentual de 5%, para um mesmo tempo de síntese. Quando a quantidade de sementes adicionada foi de 15%, a cristalinidade da ferrierita sintetizada atingiu o valor de 99% em apenas 12 h. Por outro lado, quando empregou-se o percentual de 5%, foram necessárias 48 h para que a cristalinidade da amostra alcançasse um valor máximo, correspondente a 87%.

As curvas de cristalização do sistema com menor teor de água, ilustradas na Figura 14, apresentaram comportamento similar ao do sistema anteriormente discutido, sendo possível a obtenção de uma amostra de ferrierita 100% cristalina em 12 h de síntese quando se utilizou 15% de sementes. Para o percentual de 5%, a cristalinidade máxima atingida foi de 78%, com o tempo de 48 h.

Estes resultados estão em concordância com o recente estudo publicado por Ren et al. (2010), onde o tempo necessário para produção de ZSM-5 100% cristalina foi reduzido pela metade quando o teor de sementes da mistura reacional foi elevado de 4 para 32% w/w.

Nas curvas das Figuras 13 e 14, percebe-se uma redução no grau de cristalinidade das amostras à medida que o tempo de síntese aumenta, o que evidencia a natureza metaestável da zeólita ferrierita. Tal comportamento também foi observado no estudo realizado por Cormier e Sand (1976), onde se constatou que este material rapidamente se transforma em fases mais estáveis, como quartzo e feldspato, quando maiores tempos de cristalização são utilizados.

Desta forma, é possível concluir que o emprego do percentual de 15% de sementes foi mais efetivo na formação do material zeolítico, reduzindo o tempo necessário para a obtenção de amostras mais cristalinas. Entretanto, a perda de cristalinidade em tempos de síntese mais longos foi verificada independentemente do teor de sementes utilizado, sugerindo que outros fatores, como, por exemplo, a composição do sistema reacional, exercem maior influência sobre o comportamento metaestável da ferrierita.

4.1.4 Influência do teor de água na cristalização da zeólita ferrierita

O teor de água da mistura reacional, representado pela razão H_2O/SiO_2 , é um parâmetro importante na síntese de zeólitas, uma vez que sua variação modifica a concentração das espécies reagentes, o que pode influenciar a taxa de cristalização, a formação de fases contaminantes ou até mesmo o tipo de estrutura obtida (SZOSTAK, 1998).

Na Figura 15, são mostradas as curvas de cristalização para o sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$, onde $x = 500$ ou 300 . O percentual de sementes utilizado foi fixado em 15%.

A partir das curvas da Figura 15, observa-se que inicialmente a diminuição do teor de água da mistura reacional de 500 para 300 mols não provocou mudanças significativas no tempo de cristalização da ferrierita, visto que para os dois sistemas a amostra mais cristalina foi sintetizada em 12 h, com valor praticamente idêntico. No entanto, após um período de 24 h, as curvas mostraram comportamentos distintos, com os materiais produzidos a partir da mistura mais concentrada apresentando uma diminuição mais significativa de cristalinidade do que aqueles obtidos através da mistura mais diluída. Quando o tempo de síntese atingiu 72 h, a diferença entre as cristalinidades das amostras geradas em cada sistema, que até 24 h era praticamente nula, se encontrava em 18%.

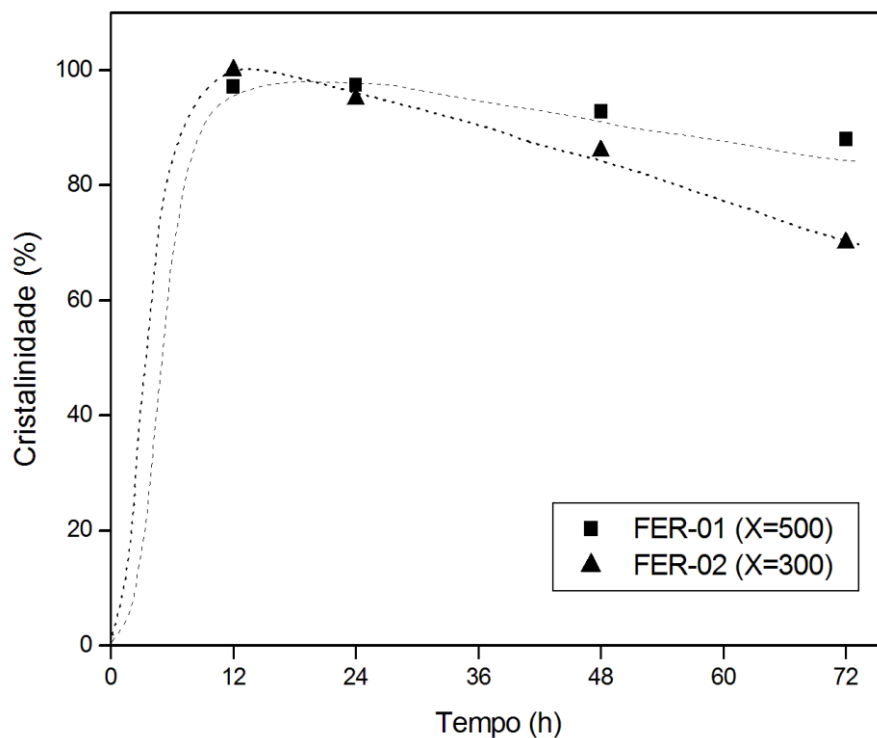


Figura 15. Curvas de cristalização dos sistemas $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 500$ ou 300), com percentual de sementes de 15%.

Estes resultados mostram que o tempo de formação da ferrierita aparentemente não foi influenciada pelo teor de água do sistema reacional, para valores de razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 15

e 25. Entretanto, este parâmetro se mostrou significativo em relação à estabilidade do material sintetizado, pois as amostras produzidas a partir do sistema mais diluído apresentaram uma redução menos acentuada em sua cristalinidade.

Portanto, a síntese de ferrierita utilizando a mistura reacional com maior teor de água mostrou ser mais adequada, uma vez que, neste caso, a transformação da ferrierita em outros produtos cristalinos ocorreu de forma mais lenta. Tal resultado pode estar associado à mudança na composição do sistema, possivelmente mais favorável à formação de fases concorrentes na condição mais concentrada.

4.1.5 Cristalização de fases contaminantes

Os estudos disponíveis na literatura sobre síntese de ferrierita sem a utilização de direcionadores orgânicos demonstram que a obtenção desta zeólita com elevado grau de pureza não constitui uma tarefa simples, pois a região de composição do sistema reacional necessária para sua cristalização é bastante limitada. Pequenas alterações na composição podem facilmente originar fases concorrentes, como mordenita, ZSM-5 e analcima (SUZUKI et al., 2009). Outro fator importante é que, devido ao seu comportamento metaestável, a ferrierita pode rapidamente se transformar em fases cristalinas densas como quartzo e feldspato (CORMIER e SAND, 1976). Portanto, para sintetizar materiais com elevado grau de pureza, é fundamental conhecer as condições reacionais que inibam a formação de espécies contaminantes.

Nas Figuras 16 e 17 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, com a utilização de 15 e 5% de sementes, respectivamente.

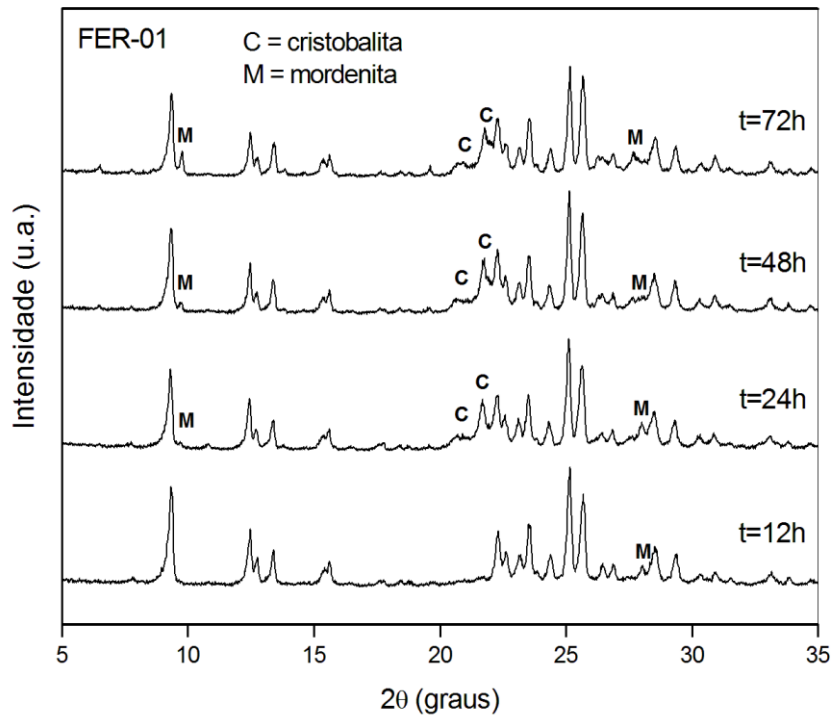


Figura 16. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, com 15% de sementes.

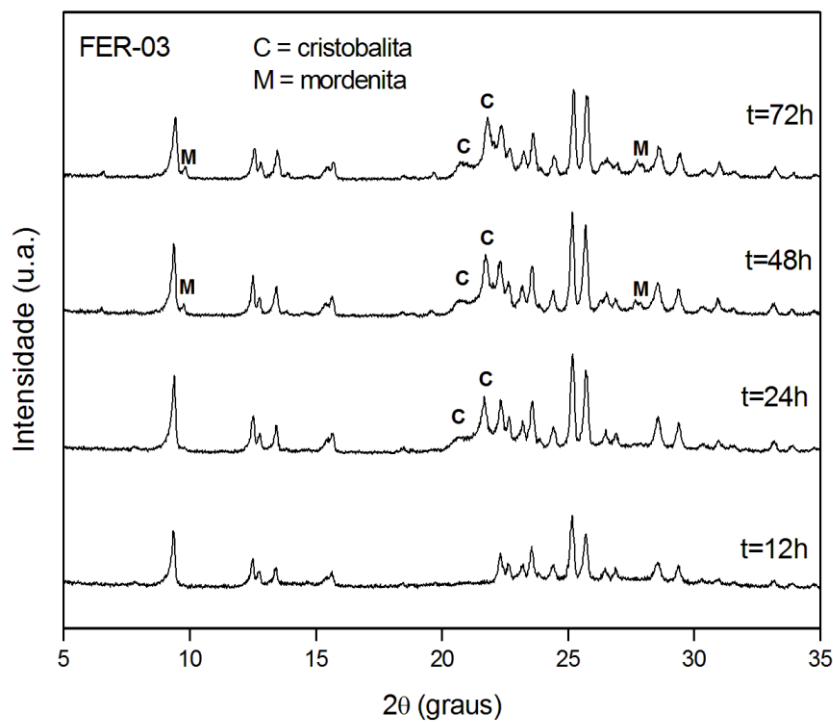


Figura 17. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, com 5% de sementes.

No experimento realizado com 15% de sementes (Figura 16), verificou-se a formação de um pico correspondente à zeólita mordenita (indicado pela letra M) com 12 h de síntese. Com 24 h, surgem picos referentes à cristobalita (indicados pela letra C), uma fase polimórfica do quartzo, além de mais um pico da mordenita. Nos tempos e 48 h e 72 h, estes picos aumentam de intensidade, o que representa um aumento de cristalinidade das fases contaminantes. A formação destas fases ocorre em paralelo com a redução de cristalinidade da ferrierita nas amostras sintetizadas, ilustrada na curva de cristalização da Figura 13.

No caso das sínteses realizadas com o percentual de sementes de 5% (Figura 17), a contaminação por mordenita só foi detectada com 48 h, enquanto os picos associados à formação da cristobalita novamente surgiram no período de 24 h. Estes resultados indicam que a utilização de um percentual mais elevado de sementes facilitou não apenas a formação da ferrierita, mas também a cristalização da fase concorrente mordenita.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas utilizando a mistura reacional de composição $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$, com o emprego de 15% de sementes.

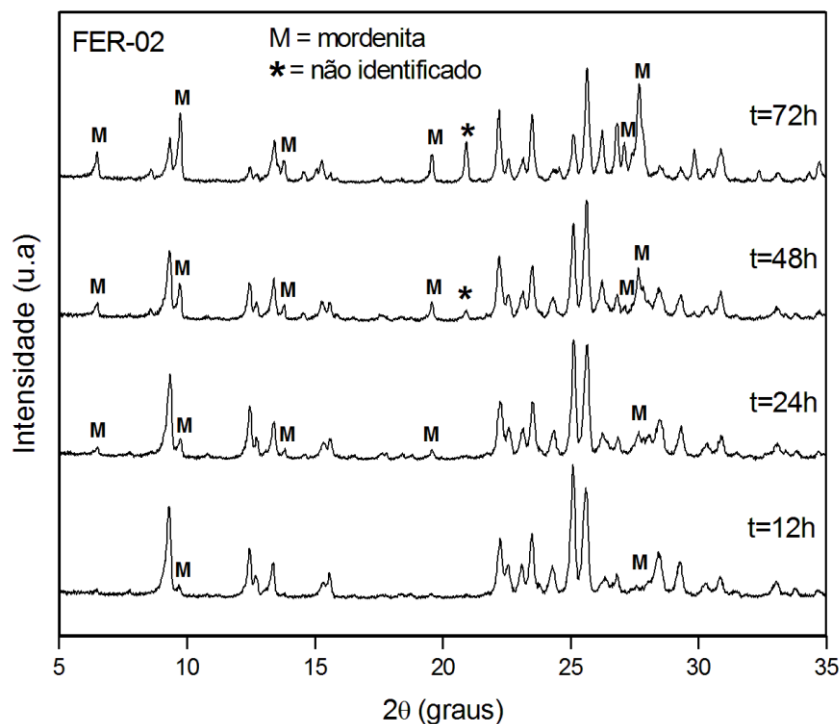


Figura 18. Difratogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese a partir do sistema $3,15\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$, com 15% de sementes.

Comparando os difratogramas da Figura 18 com os resultados referentes ao sistema mais diluído (ilustrados na Figura 16), constata-se que a diminuição do teor de água do sistema inibiu a formação da cristobalita. Por outro lado, nas amostras obtidas a partir de 48 h ocorreu a formação de um pico referente a uma fase não identificada (indicado com um asterisco). Outro efeito observado foi o surgimento de mais picos correspondentes à zeólita mordenita a partir de 24 h.

Desta forma, conclui-se que a mudança da composição do sistema por meio da redução do teor de água ocasionou um aumento da quantidade de impurezas presente nos materiais sintetizados, favorecendo a cristalização de fases concorrentes, como a mordenita.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

O espectro na região do infravermelho de materiais zeolíticos apresenta bandas de absorção bem definidas, relacionadas às vibrações da estrutura cristalina, dos cátions de compensação, de grupos hidroxila superficiais e de espécies adsorvidas sobre o material. As bandas de vibração estrutural são comumente classificadas em duas categorias: (i) vibrações internas dos tetraedros TO_4 , que são insensíveis ao tipo de estrutura, e (ii) vibrações associadas às ligações externas entre os tetraedros, que são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina (SZOSTAK, 1998).

Nas Figuras 19 a 22 são mostrados os espectros de absorção do infravermelho das amostras obtidas com 12 h de síntese, na região de 550 a 2000 cm^{-1} . Todas as amostras analisadas apresentaram bandas de absorção típicas das estruturas dos aluminossilicatos. De acordo com Flanigen et al. (1974), as vibrações observadas em torno de 790 e 1058 cm^{-1} correspondem respectivamente aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações externas entre os tetraedros TO_4 , enquanto a banda de absorção próxima a 1220 cm^{-1} está associada ao estiramento assimétrico das ligações internas dos tetraedros TO_4 . Já a banda de absorção localizada em torno de 580 cm^{-1} é atribuída a distorções nos anéis duplos de cinco membros presentes na estrutura cristalina da ferrierita (AHEDI et al., 2001).

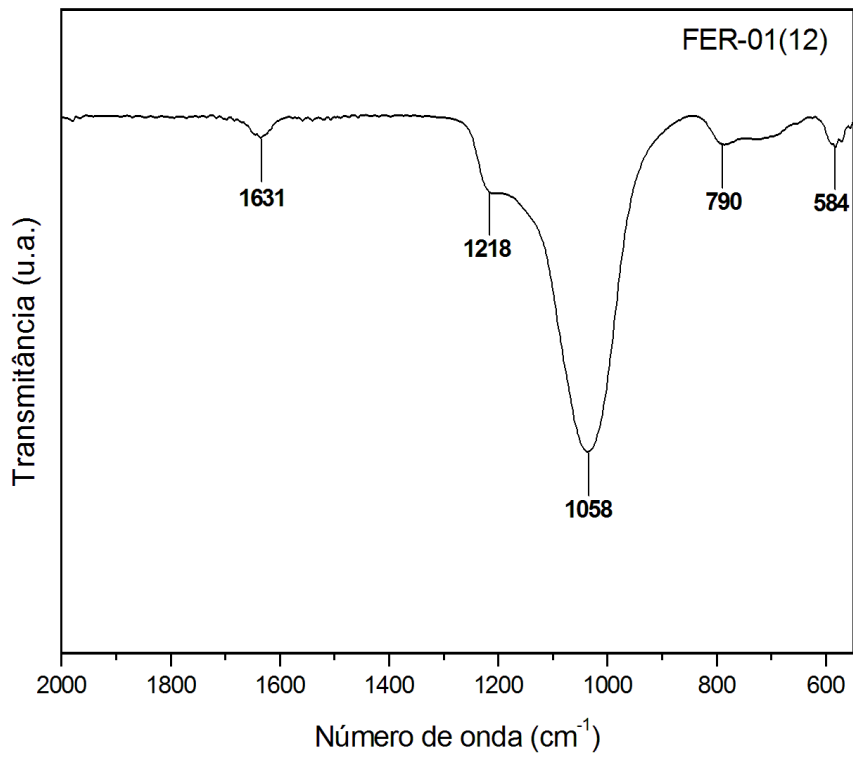


Figura 19. Espectro de infravermelho da amostra FER-01(12).

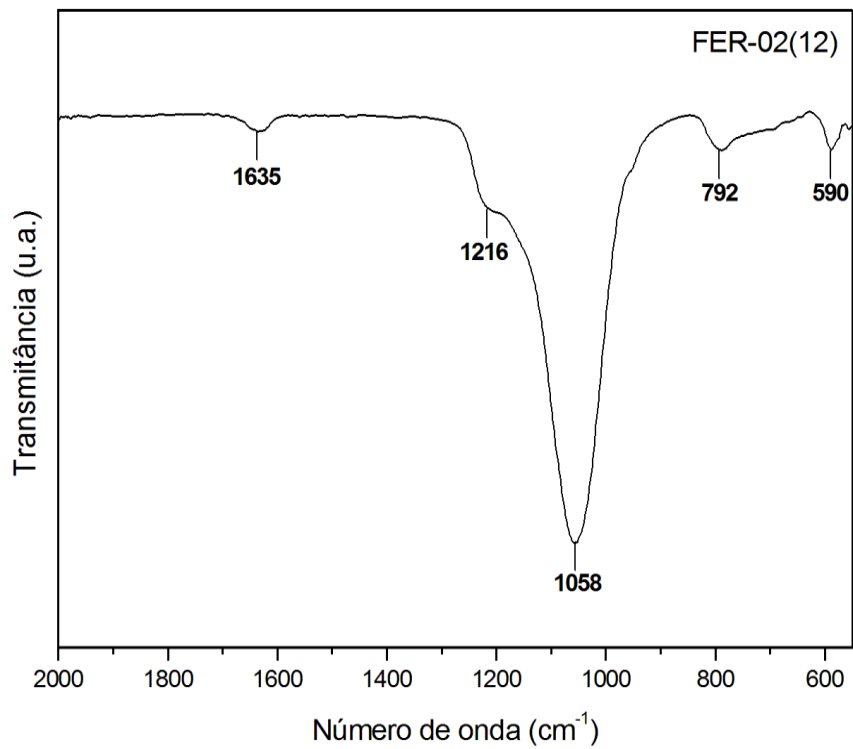


Figura 20. Espectro de infravermelho da amostra FER-02(12).

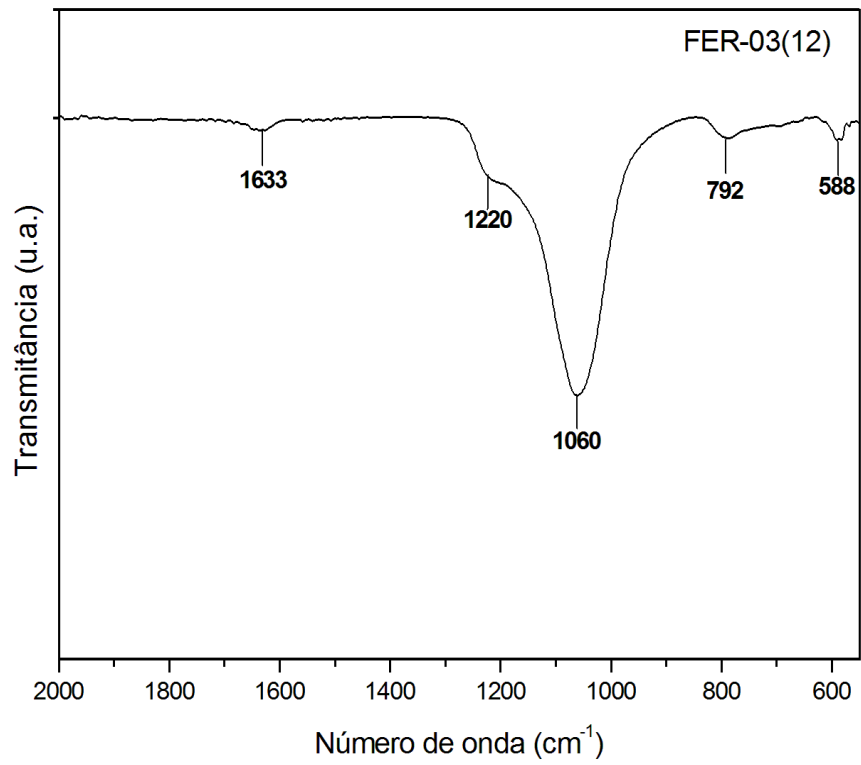


Figura 21. Espectro de infravermelho da amostra FER-03(12).

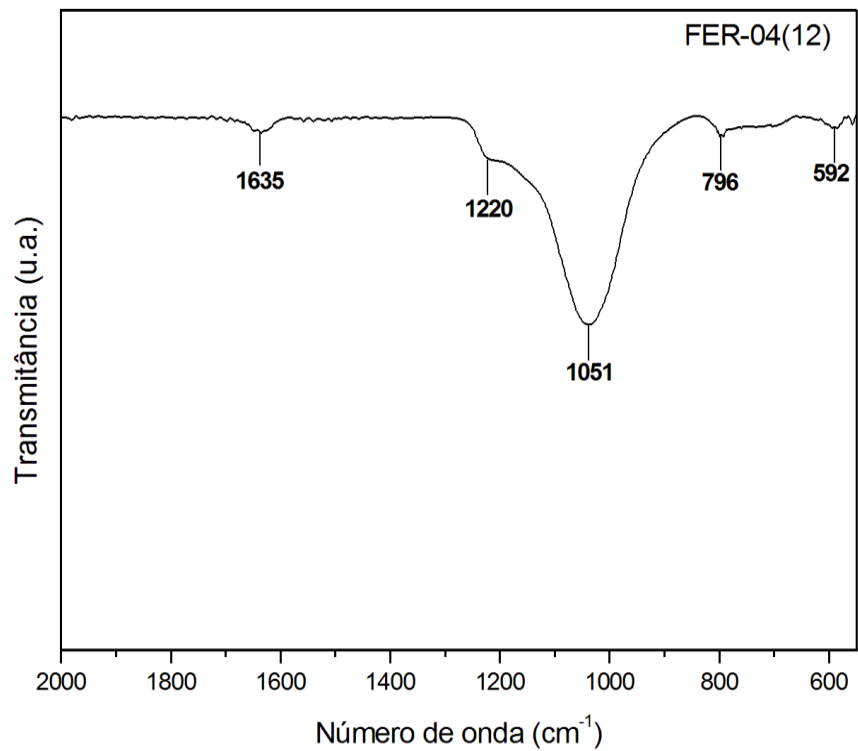


Figura 22. Espectro de infravermelho da amostra FER-04(12).

Outra característica comum dos espectros obtidos foi a existência de uma banda de absorção próximo a 1635 cm^{-1} , portanto localizada fora da região correspondente às vibrações de natureza estrutural ($400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$). A presença desta banda também foi observada por Long et al. (2000), que atribuiu sua ocorrência à água adsorvida na superfície da zeólita. A Tabela 6 apresenta as atribuições para as bandas de absorção de infravermelho existentes nos espectros das amostras de ferrierita selecionadas.

Tabela 6. Atribuições para as bandas de absorção de infravermelho na região de $550\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$

Atribuições	Amostra			
	FER-01(12)	FER-02(12)	FER-03(12)	FER-04(12)
	Número de Onda (cm^{-1})			
Estiramento assimétrico interno aos tetraedros	1218	1216	1220	1220
Vibração de anéis duplos de cinco membros	584	590	588	592
Estiramento simétrico externo aos tetraedros	790	792	792	796
Estiramento assimétrico externo aos tetraedros	1058	1058	1060	1051
Água adsorvida na superfície da zeólita	1631	1635	1633	1635

4.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTA)

As Figuras 23 a 26 exibem os resultados das análises térmicas realizadas nos materiais obtidos com 12 h de síntese. As curvas TG apresentaram comportamento bastante semelhante, nas quais se verifica uma perda contínua de massa até a temperatura atingir aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Segundo estudo realizado por Göğebakan et al. (2007), esta perda de massa acontece principalmente devido à remoção de água presente nos canais da ferrierita.

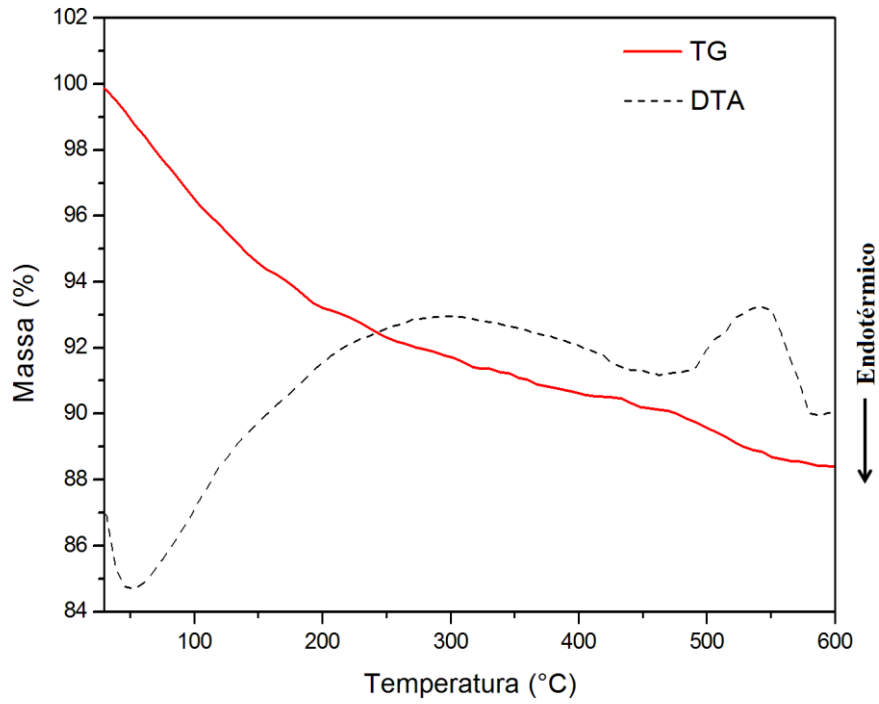


Figura 23. Curvas TG e DTA da amostra FER-01(12).

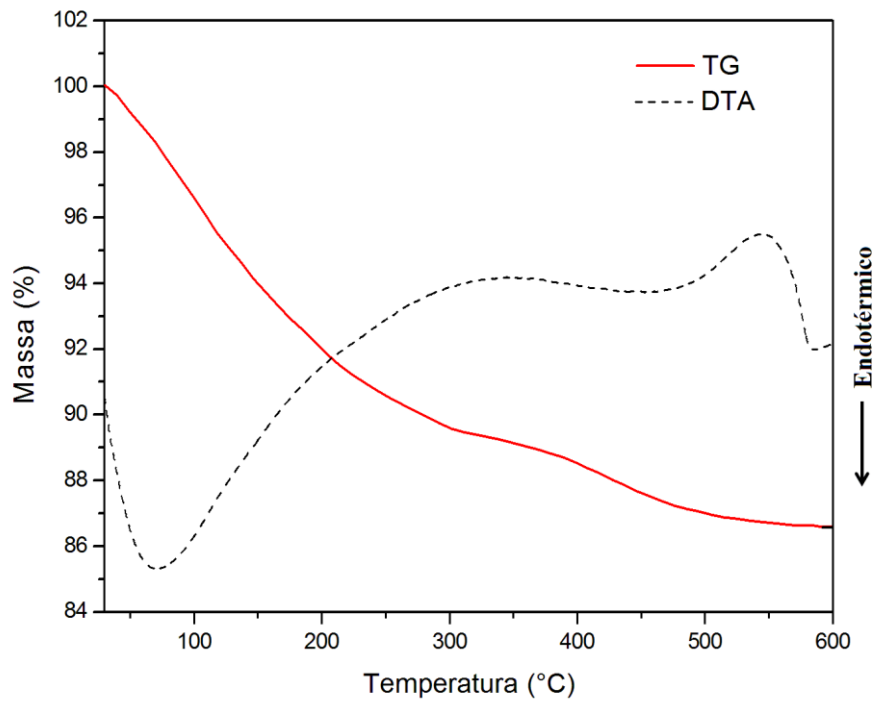


Figura 24. Curvas TG e DTA da amostra FER-02(12).

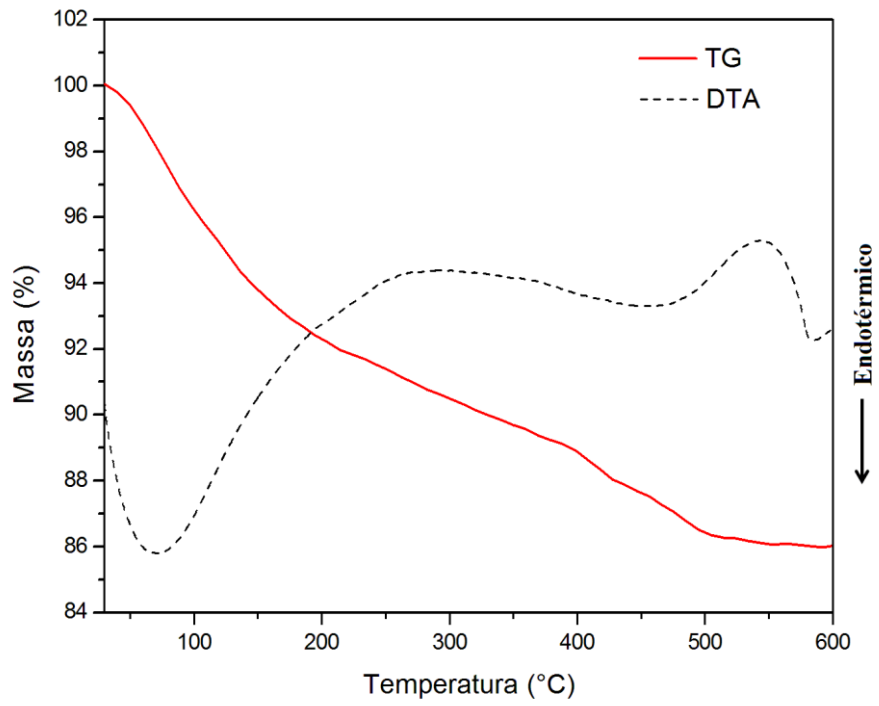


Figura 25. Curvas TG e DTA da amostra FER-03(12).

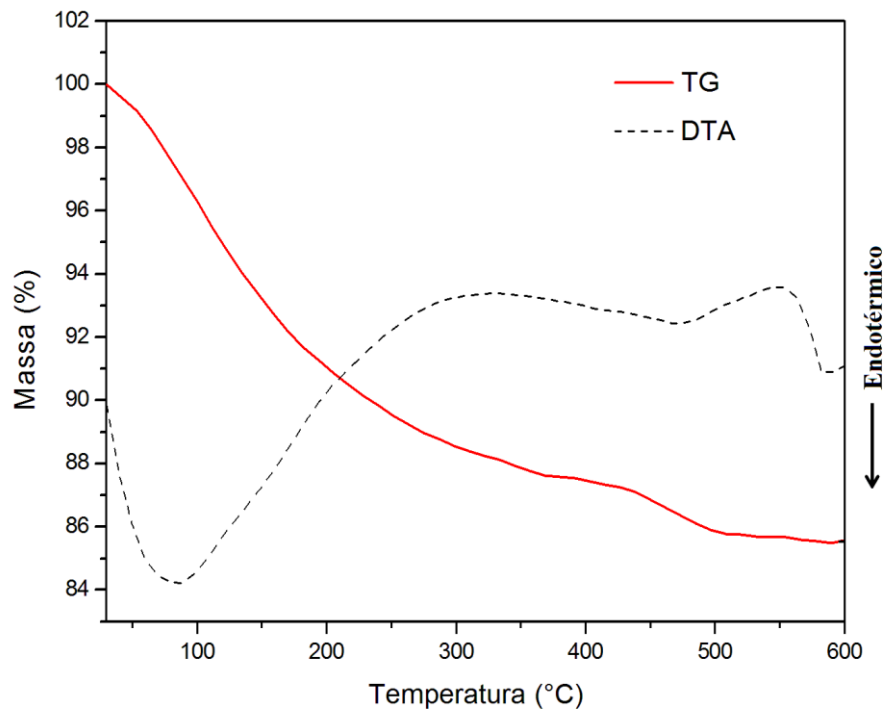


Figura 26. Curvas TG e DTA da amostra FER-04(12).

Nas curvas de DTA, observa-se a ocorrência de um pico endotérmico na faixa de temperatura entre 30 e 300 °C, o que é típico de um processo de desidratação. Desta forma, pode-se concluir que a remoção da maior parcela da água adsorvida acontece em temperaturas inferiores a 300 °C. A perda de massa adicional verificada até 500 °C pode ser atribuída à água residual ocluída nos canais da zeólita e à dessorção de moléculas de amônia resultante da decomposição do íon amônio, uma vez que a ferrierita comercial utilizada como semente encontrava-se na forma amoniacal.

Outra característica comum apresentada pelas curvas de DTA foi a formação de um pico exotérmico entre as temperaturas de 500 e 580 °C, com ponto de máximo em torno de 550 °C. Como neste intervalo de temperatura não foi registrada variação de massa, sugere-se a ocorrência de modificações estruturais nas amostras sintetizadas, possivelmente relacionadas à transformação de material amorfo presente nas amostras em outras fases. No entanto, tal hipótese só poderia ser confirmada mediante caracterização da estrutura do material após realização da análise térmica.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados de perda de massa das amostras submetidas às análises térmicas, obtidos a partir das curvas TG na faixa de temperatura entre 30 e 500 °C.

Tabela 7. Perda de massa das amostras submetidas às análises térmicas

Amostra	Perda de massa (%)
FER-01(12)	11,1
FER-02(12)	13,0
FER-03(12)	13,6
FER-04(12)	14,3

A partir dos resultados das análises térmicas, é possível também determinar a temperatura ótima para calcinação dos materiais sintetizados. Como a remoção completa da água e da amônia aconteceu em torno de 500 °C, pode-se concluir que esta temperatura é ideal para calcinação das amostras de ferrierita obtidas sem o uso de direcionadores orgânicos.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias de varredura das amostras de ferrierita cristalizadas em 12 h de síntese são mostradas nas Figuras 27 a 30.

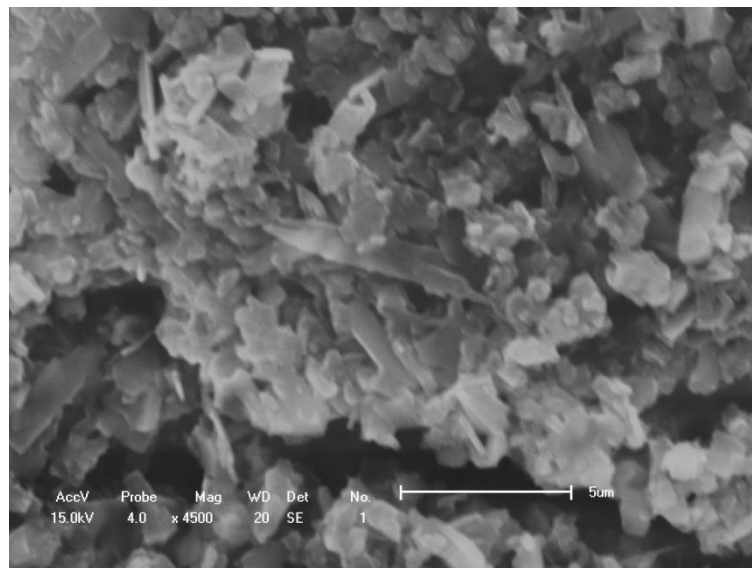


Figura 27. Micrografia de varredura da amostra FER-01(12), com ampliação de 4500 vezes.

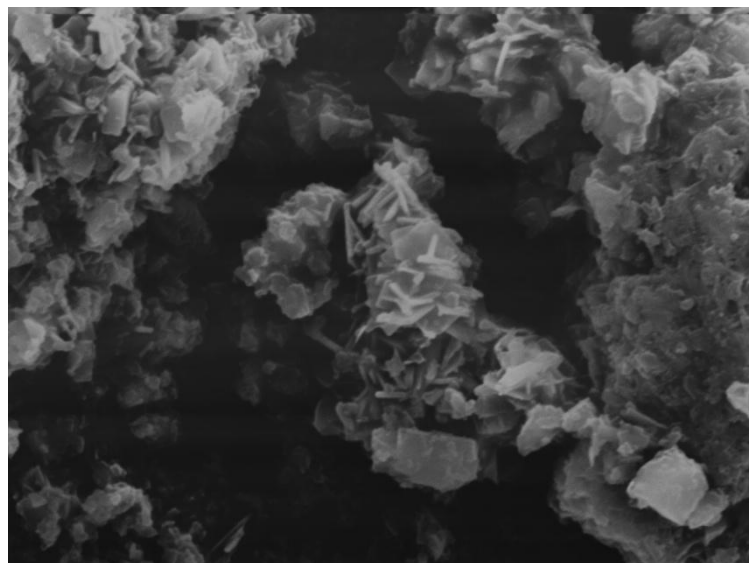


Figura 28. Micrografia de varredura da amostra FER-02(12), com ampliação de 4000 vezes.

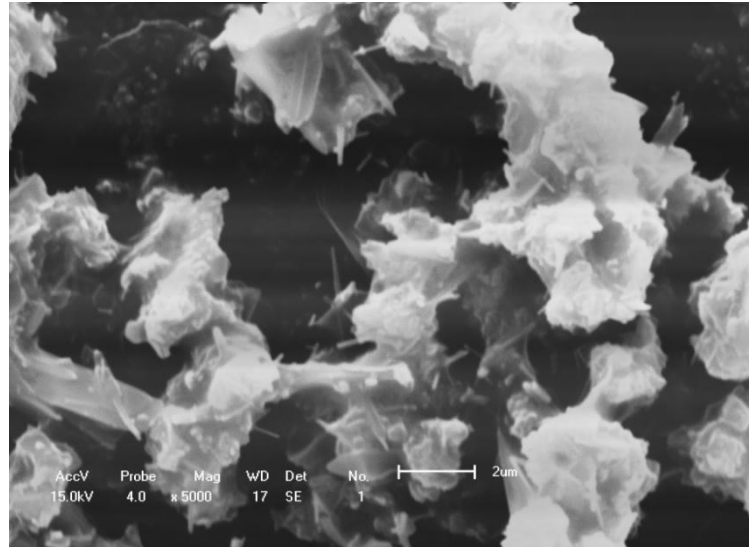


Figura 29. Micrografia de varredura da amostra FER-03(12), com ampliação de 5000 vezes.

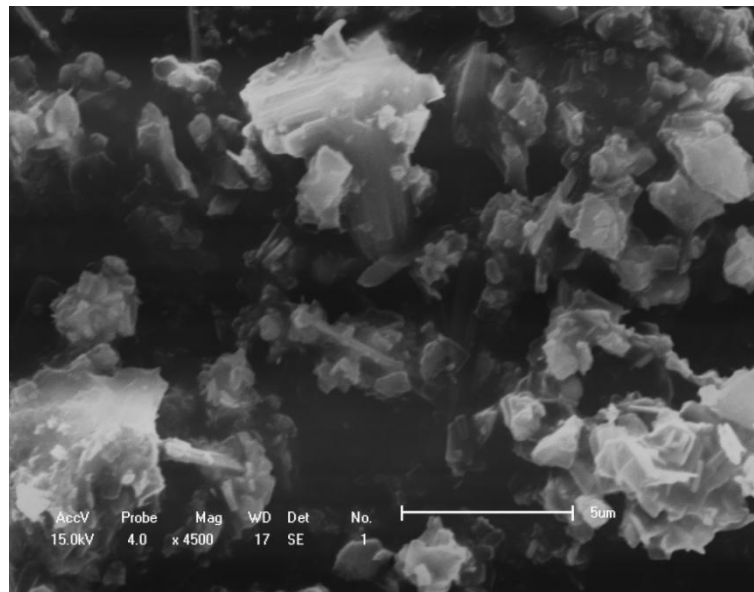


Figura 30. Micrografia de varredura da amostra FER-04(12), com ampliação de 4500 vezes.

As micrografias mostram que, de maneira geral, as amostras de ferrierita sintetizadas com o uso de sementes são constituídas por aglomerados com formato e tamanho irregulares, diferentemente dos cristais uniformes obtidos na síntese de ferrierita sem sementes a partir de misturas reacionais com direcionador orgânico (PINAR et al., 2010). Apesar de possuírem boa cristalinidade, externamente os materiais são disformes, devido ao intercrescimento dos cristais. Nas Figuras 28 e 29 é possível observar a formação de pequenos cristais em forma de

agulha sobre a superfície das partículas maiores, típicos de sistemas nos quais sementes foram introduzidas (CUNDY e COX, 2005).

A morfologia das amostras de ferrierita sintetizadas pode ser consequência da metodologia utilizada para obtenção das sementes, pois não foi possível controlar de maneira precisa o tamanho e o formato dos cristais durante as etapas de modificação do material comercial. Resultado semelhante foi apresentado por Zhao et al. (1998) na síntese da zeólita heulandita com o emprego de clinoptilolita natural como sementes, onde os sólidos cristalizados eram compostos por agregados de cristais de morfologia irregular, com tamanhos entre 1 e 5 μm .

Uma alternativa para produzir cristais de ferrierita com forma e tamanho mais regulares pode ser a síntese de uma pequena quantidade de sólidos com direcionador orgânico, onde é possível obter cristais mais uniformes, e então utilizar este material como semente na síntese principal.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A síntese da zeólita ferrierita a partir de um sistema reacional a 170 °C sem utilização de direcionadores orgânicos foi realizada com sucesso no presente trabalho, demonstrando que o uso de sementes é uma técnica efetiva na produção de materiais com boa cristalinidade em menores tempos de síntese quando comparados aos estudos disponíveis na literatura. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A utilização do percentual de sementes de 15% resultou na obtenção de materiais mais cristalinos do que o uso do percentual de 5%. Por outro lado, o aumento da quantidade de sementes proporcionou a formação de fases concorrentes em um menor tempo de síntese;
- As amostras mais cristalinas foram produzidas no menor tempo de síntese avaliado (12 h), e posteriormente apresentaram redução de cristalinidade, demonstrando o comportamento metaestável da ferrierita;
- O teor de água não exerceu influência significativa no tempo necessário para se obter as amostras de ferrierita mais cristalinas. No entanto, este parâmetro se mostrou importante na formação de fases concorrentes, pois o sistema com maior teor de água retardou o surgimento principalmente da mordenita, o que resultou numa perda mais lenta de cristalinidade da ferrierita sintetizada nesta condição;
- Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho realizada nas amostras selecionadas exibiram as bandas de vibração típicas da estrutura zeolítica na região de 550 a 1400 cm^{-1} . Além disso, todas as amostras exibiram uma banda de absorção em torno de 1630 cm^{-1} , relativa à adsorção de moléculas de água;
- As análises térmicas das amostras selecionadas mostraram uma perda de massa contínua ocorrida até a temperatura de 500 °C, que está relacionada principalmente com a perda de água, mas que também pode ser resultado da liberação de uma pequena quantidade de amônia presente nas sementes. As curvas de DTA apresentam um pico endotérmico na região entre 30 e 300 °C, característico de um processo de desidratação, e também um pico

exotérmico no intervalo de 500-580 °C, que pode estar associado à transformação de material amorfo em fases densas;

- A microscopia eletrônica de varredura revelou que a ferrierita obtida sem a presença de direcionador orgânico, mediante a utilização de sementes, não produziu materiais com morfologia bem definida, mas aglomerados com tamanho e forma irregulares, resultado do intercrescimento dos cristais. No entanto, os resultados de difratometria de raios X demonstraram que as amostras sintetizadas possuem boa cristalinidade e pureza.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento do processo de obtenção da ferrierita, é necessário realizar estudos complementares englobando tanto aspectos de síntese como de caracterização do material. Com este intuito, são sugeridas as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Analisar de maneira mais detalhada o processo de síntese da ferrierita com a utilização do percentual de sementes de 15%, mediante a elaboração de curvas de cristalização com maior número de pontos no intervalo de tempo entre 0 e 24 h;
- Verificar a formação de ferrierita com o uso de sementes em um sistema reacional contendo apenas cátions sódio ou potássio;
- Estudar a cristalização da ferrierita empregando diferentes fontes de silício e alumínio de menor custo, como silicato de sódio, sílica coloidal, aluminato de sódio e sulfato de alumínio;
- Avaliar o efeito da utilização de sementes de diferentes tamanhos, sintetizadas com o uso de direcionador orgânico, sobre a cristalinidade e morfologia das amostras obtidas;
- Submeter as amostras de ferrierita a tratamentos de troca iônica e calcinação, e posteriormente estudar as propriedades ácidas do material por espectroscopia de absorção do infravermelho na região de 4000 a 3200 cm^{-1} , onde são observadas as vibrações dos grupos hidroxila superficiais;
- Realizar testes de estabilidade térmica das amostras sintetizadas na faixa de temperatura entre 600 e 1100 °C, por meio da aplicação conjunta das técnicas de TG/DTA e difração de raios X.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AHEDI, R. K.; KOTASTHANE, A. N. Studies in the crystallization of ferrierite (FER) type zeolites in presence of promoting medium. **Journal of Porous Materials**, v. 4, p. 171-179. 1997.

AHEDI, R. K.; KOTASTHANE, A. N.; RAO, B. S.; MANNA, A.; KULKARNI, B. D. Synthesis of Ferrierite-type zeolite in the presence of a catalytic amount of pyrrolidine and sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 236, p. 47-51. 2001.

ARIKA, J.; MIYAZAKI, S.; IGAWA, K.; ITABASHI, K. **Process for preparation of ferrierite type zeolites**. US n. 4.6590.654, 26 dez. 1984, 17 mar. 1987.

BAERLOCHER, Ch.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.

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.; DENNY, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 971-982. 1961.

BARRER, R. M.; MARSHALL, D. J. Hydrothermal chemistry of silicates part XII. Synthetic strontium aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 485-497. 1964.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188. 2007.

BRANCO, M. P. C. **Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a alcalinidade e o teor de sementes**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

BURTON, A. W.; ZONES, S. I. Organic molecules in zeolite synthesis: their preparation and structure-directing effects. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 137-179. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168).

CASCI, J. L. Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 217-226. 2005.

COLELLA, C. Natural zeolites and environment. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 999-1035. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.168).

COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 213-221. 2007.

CORMIER, W. E.; SAND, L. B. Synthesis and metastable transformations of Na-, Na,K- e K-ferrierites. **American Mineralogist**, v. 61, p. 1259-1266. 1976.

ÇULFAZ, D. A.; YILMAZ, A. K. Synthesis and characterization of ferrierite. **Crystal Research and Technology**, v. 20, p. 11-19. 1985.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701. 2003.

CUNDY, C. S. Synthesis of zeolites and zeotypes. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (eds). **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 65-90. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 157).

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

DAVIS, M. E.; SILDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDERT, C. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v. 331, p. 698-699. 1988.

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

DONG, J. ZSM-35 synthesis. In: ROBSON, H. (ed). **Verified synthesis of zeolitic materials**. 2. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 167-168.

ENGLAND, B. N.; OSTWALD, J. Ferrierite: an Australian occurrence. **Mineralogical Magazine**, v. 42, p. 385-389. 1978.

FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their mechanism of synthesis. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; HOLDERICH, W. (eds). **Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 3-21. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 84).

FERREIRA, A. P.; CAPELA, S.; COSTA, P.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, M. F.; RIBEIRO, F. R. CH₄-SCR of NO over Co and Pd ferrierite catalysts: effect of preparation on catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 119, p. 156-165. 2007.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. In: FLANIGEN, E. M.; SAND, L. B. (eds). **Molecular Sieve zeolites I**. Washington, DC: American Chemical Society, 1974. P. 201-229. (Advances in Chemistry, v. 101).

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves, an historical perspective. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 13-34. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58).

GÖĞEBAKAN, Z.; YÜCEL, H.; ÇULFAZ, A. Crystallization field and rate study for the synthesis of ferrierite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 2006-2012. 2007.

GONTHIER, S.; THOMPSON, R. W. Effects of seeding on zeolite crystallization, and the growth behavior of seeds. In: JANSEN, J. C.; STOCKER, M.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). **Advanced zeolite science and applications**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 43-73. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 85).

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

HAY, R. L.; SHEPPARD, R. A. Occurrence of zeólitas in sedimentary rocks: an overview. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v. 45, p. 217-234. 2001.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 06 Jan. 2011.

JANSEN, J. C. The preparation of molecular sieves. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 77-151. (Studies in Surface Science and Catalysis, v.58).

KERR, I. S. Structure of ferrierite. **Nature**, v. 210, p. 294-295. 1966.

KIBBY, C. L.; PERROTTA, A. J.; MASSOTH, F. E. Composition and catalytic properties of synthetic ferrierite. **Journal of Catalysis**, v. 35, p. 256-272. 1974.

KUHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 19-20.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of microporous solids as catalysts In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 1097-1155.

LONG, Y.; MA, M.; SUN, Y.; JIANG, H. Synthesis, ion-exchange, structural characterization and adsorption of K,Na-FER type zeolite. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 37, p. 103-120. 2000.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892. 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. 35 p.

MAESEN, T. The zeolite scene – An overview. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 1-12. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

MARTENS, J. A.; JAMMAER, J.; BAJPE, S.; AERTS, A.; LORGOUILLOUX, Y.; KIRSCHHOEK, C. E. A. Simple synthesis recipes of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, p. 2-8. 2011.

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

MILTON, R. M. Molecular sieve science and technology: a historical perspective. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (eds). **Zeolite Synthesis**. Washington, DC: American Chemical Society. 1989. p. 1-10. (ACS Symposium Series, v.398).

MOSCOU, L. The zeolite scene. In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 1-12. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58).

NISHI, K.; THOMPSON, R. W. Synthesis of classical zeolites. In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). **Handbook of porous solids**. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 736-814.

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

PEREGO, G.; MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Synthesis and characterization of molecular sieves containing transition metals in the framework. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). **Molecular sieves: science and technology**. v. 1. Berlin: Springer Verlag; New York: Heidelberg, 1998. p. 187-228.

PINAR, A. B.; WRIGHT, P. A.; HORTIGUELA, L. G.; PARIENTE, J. P. Synthesis of ferrierite zeolite with pyrrolidine as structure directing agent: a combined X-ray diffraction and computational study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 129, p. 164-172. 2010.

PLANK, C. J.; ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite and method of preparing same**. US n. 4.016.245, 29 nov. 1974, 5 abr. 1977.

PRASAD, P. S. S.; BAE, J. W.; KANG, S.; LEE, Y.; JUN, K. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeólita bifunctional catalysts: the superiority of ferrierite over the other zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1281-1286. 2008.

RACHWALIK, R.; OLEJNICZAC, Z.; SULIKOWSKI, B. Catalytic properties of dealuminated ferrierite type zeólita studied in transformations of m-xylene Part 2. **Catalysis Today**, v. 114, p. 211-216. 2006.

RAKOCZY, R. A.; BREUNINGER, M.; HUNGER, M.; TRAA, Y.; WEITKAMP, J. Template-free synthesis of zeolite ferrierite and characterization of its acid sites. **Chemical Engineering & Technology**, v. 25, p. 273-275. 2002.

REN, N.; YANG, Z.; LV, X.; SHI, J.; ZHANG, Y.; TANG, Y. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable size and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, p. 103-114. 2010.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. Zeolitas Naturais. In: LINS, F. F.; LUZ, A. B. (Eds). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/COPM, 2008. p. 899-715.

RIGUTTO, M. S.; VEEN, R. V.; HUVE, L. Zeolites in hydrocarbon processing. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 855-913. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

STÖCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 257-292. 2005.

SUZUKI, Y.; WAKIHARA, T.; ITABASHI, K.; OGURA, M.; OKUBO, T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 67-74. 2009.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. London: ITP, 1998. 358 p.

THOMPSON, R. W. Recent advances in the understanding of zeolite synthesis. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). **Molecular sieves: science and technology**, Berlin: Springer Verlag; New York: Heidelberg, v. 1, 1998. p. 1-33.

THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeólita synthesis. In: ROBSON, H. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 21-23.

VAUGHAN, P. A. The crystal structure of the zeolite ferrierite. **Acta Crystallographica**, v. 21, p. 983-990. 1966.

VIRTA, R.L. **2009 Minerals Yearbook: zeolites**. Disponível em <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/myb1-2009-zeoli.pdf>> Acesso em: 12 dez. 2010.

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

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 1146-1147, 1982.

WINQUIST, B. H. C. **Process for the preparation of ferrierite**. US n. 3.933.974, 18 fev. 1975, 20 jan. 1976.

XU, W.; YIN, Y.; SUIB, S. L.; EDWARDS, J. C.; OYOUNG, C. n-Butene skeletal isomerization to isobutylene on shape selective catalysts: Ferrierite/ZSM-35. **The Journal of Physical Chemistry**, v.99, p. 9443-9451. 1995.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 39-103. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 168).

YU, Q.; RICHTER, M.; KONG, F.; LI, L.; WU, G.; GUAN, N. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35. **Catalysis Today**, v. 158, p. 452-458. 2010.

ZHAO, D.; SZOSTAK, R.; KEVAN, L. Role of alkali-metal cations and seeds in the synthesis of silica-rich heulandites-type zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 233-239. 1998.