

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

PEDRO PAULO MODESTO NETO

**PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA PELO MÉTODO DE TRANSPORTE
EM FASE VAPOR**

**MACEIÓ - AL
2011**

PEDRO PAULO MODESTO NETO

**PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA PELO MÉTODO DE TRANSPORTE
EM FASE VAPOR**

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

Orientador: Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

**MACEIÓ - AL
2011**

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

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

M691p Modesto Neto, Pedro Paulo.
Preparação da zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor /
Pedro Paulo Modesto Neto. – 2011.
90 f. : il.

Orientadora: Maritz Montoya Urbina.
Co-orientador: Antonio Orimar Sousa da Silva.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2011.

Bibliografia: f. 84-88.
Apêndice: f. 89-90

1. Zeólita ferrierita. 2. Método de transporte de fase vapor.
3. Cristalinidade. I. Título.

CDU: 66.097

PEDRO PAULO MODESTO NETO

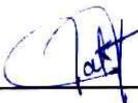
PREPARAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA PELO MÉTODO DE TRANSPORTE DE VAPOR

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

Aprovado em: Maceió, 02 de setembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Maritza Montoya Urbina
(PPGEQ/UFAL – Orientadora)



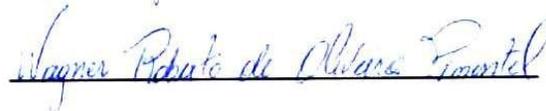
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(PPGEQ/UFAL – orientador)



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza
(UFS/DEQ- Membro Externo)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel
(PPGEQ/UFAL)



Dedico este trabalho a Deus, fonte de inspiração e sabedoria, a minha mãe Cristina e a minhas irmãs Ana Paula e Maria Clara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista em minha vida e que me continue a abençoar com suas graças e proteção

Agradeço a meus pais Cristina e Pedro Paulo pelo amor e dedicação e fazendo eu superar cada obstáculo de minha vida.

A minhas irmãs Ana Paula e Maria Clara, pelo apoio, compreensão e amor nesta nossa caminhada.

Agradeço a meus orientadores o Prof. Dr Antonio Osimar e a Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina pela dedicação, conselhos, paciência, orientação e por acreditar em nosso projeto, apesar de todas as dificuldades enfrentadas, a eles meus sinceros agradecimentos pela contribuição a minha formação acadêmica e pessoal.

A todos meus amigos: Amanda, Alysson, Antonio, Bruno Góes, Bruno, Diogo Sagalen, Diogo Martins, Diego Martins, Eduardo, Edgar, Jailma, Jackson, José Roberto, Paulo Henrique, Paulo de Tarso, Tiago, Talita. Por me apoiarem por toda essa caminhada, com seus conselhos e por compartilhar tantos momentos felizes, a eles meus agradecimentos.

Ao nosso grupo LsCat-UFAL, em especial a minha companheira de mestrado Monique, e meus amigos Paulo Henrique, Bruno e Tiago que proporcionaram um ambiente feliz de trabalho e que sempre estavam prontos para me ajudar em todas as horas. Meu muito obrigado meus companheiros.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), em especial o pesquisador Dr. Edgar, pelos vários fins de semanas fazendo as análises de termogravimetria e de espectroscopia de infravermelho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFAL.
A FAPEAL pela bolsa concedida.

*"Erga-se e erga-se novamente,
até os cordeiros tornarem-se leões"*

Autor desconhecido

RESUMO

A zeólita ferrierita apresenta uma estrutura cristalina específica que lhe confere propriedades catalíticas únicas, que possibilitam a isomerização seletiva de n-buteno em isobuteno e o craqueamento seletivo de n-parafinas, na faixa da gasolina, produzindo principalmente olefinas leves (eteno e propeno). O presente trabalho dirige-se a avaliação da formação e crescimento cristalino através do método de transporte de fase vapor (VTP), para condições fixas de temperatura, razão de Si/Al e tempo de cristalização. No trabalho foram utilizadas as variáveis: direcionadores estruturais, fonte de alumínio e teor de sementes. Os experimentos mostraram que a síntese pelo método de transporte em fase vapor com a adição de sementes apresentaram resultados satisfatórios. A maioria das amostras sintetizadas no trabalho exibiu alta percentagem de cristalinidade, com valores superiores a 90%, quando comparados com o padrão comercial. Os resultados de cristalinidade dos materiais sintetizados indicaram que há uma influência marcante da fonte de alumínio (sulfato de alumínio ou pseudoboemita) sobre a cristalização da zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor na presença de pirrolidina como direcionador orgânico, contudo quando o direcionador é a etilenodiamina este feito é quase imperceptível.

Palavras chaves: Zeólita ferrierita. Método transporte fase vapor. Cristalinidade.

ABSTRACT

Ferrierite zeolite has a specific crystalline structure that gives unique catalytic properties that enable the selective isomerization of n-butene to isobutene and selective cracking of n-paraffins in the range of gasoline, mainly producing light olefins (ethylene and propylene). This study focused on assessing the formation and crystal growth method of transport through vapor phase (VTP) for fixed conditions of temperature, Si / Al and time of crystallization. In the work variables were used: structural directors, source of aluminum and % seeds. The experiments showed synthesis for transport method in phase steam with addition of seeds presented satisfactory results. Most of the samples synthesized in the work exhibited high crystalline percentage, with superior values to 90%, when compared with the commercial pattern. The results of crystalline percentage of synthesized materials indicated that there is an outstanding influence of the source of aluminum (sulfate of aluminum or pseudoboehmite) about the crystallization of the ferrierite zeolite for the transport method in vapor phase in the pyrrolidine presence as organic director, however when the director is the ethylenediamine this fact is almost imperceptible.

Word-key: Ferrierite synthesis. Vapor transport phase (VTP). Crystallinity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Construção de quatro diferentes estruturas zeolíticas a partir de uma célula sodalita	27
Figura 2	Modelo estrutural da zeólita ferrierita visto da direção [001]	30
Figura 3	Síntese hidrotérmica de zeólitas. As matérias-primas são convertidos por um meio aquoso onde ocorre a mineralização para o produto cristalino	31
Figura 4	Principais modelos de crescimento de zeólitas	32
Figura 5	Progresso de uma partícula de gel zeólita cristalina. A partir de uma estrutura inicialmente amorfo (a), áreas de ordem local são estabelecidas (b), alguns dos quais se desenvolvem em núcleos de cristal (c) e crescer por aquisição de construção de unidades da solução (d). Para fornecer unidades de tal crescimento, material amorfo é dissolvido (e) para o fornecimento de nutrientes para ambos distantes (ei) e próximo de sites (e-ii) crescimento. O local distante poderia ser localizado em outra partícula gel. Para o local próximo, crescimento de cristais pode reduzir no limite para uma reconstrução local da partícula de gel host. Eventualmente, todo o material amorfo é convertido em uma massa aproximadamente iguais de cristais de zeólita (f)	35
Figura 6	Mecanismo de direção estrutura e crescimento de cristais na síntese de 5-TPA-Si-ZSM como previsto Burkett e Davis. Essa visão destaca as interações entre TPA e silicato dentro inorgânicos-orgânicos espécies precursor composto (porção superior do diagrama)	36
Figura 7	Esquema do autoclave especial (a) termopar, (b) agitador, (c) vaso de teflon, (d) filtro, (e) prato perfurado, (f) gel amorfo e (g) solução	37
Figura 8	Curva de cristalização das amostras xFER01	41
Figura 9	Processo de sínteses utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio	49

Figura 10	Diagrama esquemático de uma autoclave: (a) autoclave de aço, (b) reator de teflon, (c) vaso de teflon, (d) orifício inferior, (e) suporte de teflon, (f) solução e (g) gel amorfo	50
Figura 11	Processo de sínteses utilizando pseudoboemita	52
Figura 12	Difratograma de raios X da amostra da zeólita ferrierita comercial produzida Zeolyst International	56
Figura 13	Difratograma de raios X: (a) Teor de semente 5%, (b) Teor de sementes 10% (c) Teor de sementes 15% utilizando pseudoboemita como fonte de alumina (d) amostra de ferrierita comercial	57
Figura 14	Difratograma de raios X: (a) Teor de semente 5%, (b) Teor de sementes 10% (c) Teor de sementes 15% utilizando pseudoboemita como fonte de alumina e pirrolidina (d) amostra de ferrierita comercial	58
Figura 15	Cristalização da ferrierita com diferentes % de sementes e com modificação na fonte de direcionador utilizando pseudoboemita como fonte de alumínio	59
Figura 16	Difratograma de raios X: (a) amostra com fonte de Al (sulfato de alumínio), direcionador (etilenodiamina) e 5% de teor de sementes; (b) 10% de teor de sementes, (c) 15% de teor de sementes e (d) amostras de ferrierita comercial	61
Figura 17	Difratograma de raios X: (a) amostra com fonte de Al (sulfato de alumínio), direcionador (pirrolidina) e 5% de teor de sementes; (b) 10% de teor de sementes, (c) 15% de teor de sementes e (d) amostras de ferrierita comercial	62
Figura 18	Curvas de cristalização do sistema xFER : aNa ₂ O : ySiO ₂ : 0,05Al ₂ O ₃ : 20H ₂ O, com diferentes percentuais de sementes e utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina	63
Figura 19	Cristalinidade da zeólita ferrierita em função da % de sementes e com diferentes fontes de alumínio. Etilenodiamina	64
Figura 20	Cristalinidade da zeólita ferrierita em função da % de sementes e com diferentes fontes de alumínio. Pirrolidina	64

Figura 21	Espectro na região do infravermelho: (a) pseudoboemita, etilenodiamina e 10% de sementes de FER; (b) pseudoboemita, etilenodiamina e 15% de sementes de FER; (c) FER comercial utilizada como padrão	65
Figura 22	Espectro na região do infravermelho: (a) pseudoboemita, pirrolidina e 10% de sementes de FER; (b) pseudoboemita, pirrolidina e 15% de sementes de FER; (c) FER comercial utilizada como padrão	65
Figura 23	Espectro na região do infravermelho: (a) sulfato de alumínio, etilenodiamina e 5% de sementes de FER; (b) sulfato de alumínio, etilenodiamina e 10% de sementes de FER; (c) sulfato de alumínio, etilenodiamina e 15% de sementes de FER e (d) FER comercial utilizada como padrão	66
Figura 24	Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ferrierita comercial não calcinada, mostrando as perdas de massa da amostra (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	68
Figura 25	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, etilenodiamina e 10% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	69
Figura 26	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, etilenodiamina e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	70
Figura 27	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, pirrolidina e 10% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	71
Figura 28	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, pirrolidina e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	71
Figura 29	Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com sulfato de alumínio, etilenodiamina e 5%, 10% e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG	73
Figura 30	Microscopia eletrônica de varredura da amostra (FerS10EDSA) com diferentes ampliações	75

Figura 31	Microscopia eletrônica de varredura da amostra (FerS10EDPS) com diferentes ampliações	77
-----------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resultados da cristalização em vapor	38
Tabela 2	Influência da solução, temperatura reacional e das sementes da zeólita ferrierita na síntese de produtos	40
Tabela 3	Composições preparadas na mistura reacional	46
Tabela 4	Sínteses de ferrierita com diferentes concentrações de sementes, direcionadores e fontes de alumínio	47
Tabela 5	Atribuição para as principais bandas de absorção na região do infravermelho na faixa de 1350 a 500 cm ⁻¹	67
Tabela 6	Faixas de temperatura e perdas de massas obtidas através das curvas de TG/DTG	74
Tabela 7	Área e cristalinidade das amostras sintetizadas	90

LISTA DE SIGLAS

AEL	Código IZA para o ALPO-11
AFI	Código IZA para o ALPO-5
ALPO	Aluminofosfato
AS	Sulfato de alumínio
BEA	Código IZA para zeólita Beta
DAS	Agente estruturante direcional
DGC	Conversão gel seco
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada da função da análise termogravimétrica
DTP	Dessorção a temperatura programada
ED	Etilenodiamina
EDI	Código IZA para a zeólita Edingtonita
EMT	Código IZA para a zeólita ZSM-20
FAU	Código IZA para a zeólita Faujasita
FER	Código IZA para a zeólita Ferrierita
GIS	Código IZA para a zeólita Gismondita
LTA	Código IZA para a zeólita A
LTL	Código IZA para a zeólita L
MER	Código IZA para a zeólita Merlinoite
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
MFI	Código IZA para a zeólita ZSM-5
MOR	Código IZA para a zeólita Mordenita
MTBE	Metil-Tercbutólico
MTT	Código IZA para a zeólita ZSM-23
MWW	Código IZA para a zeólita MCM-22

OS	Pseudoboemita
PY	Pirrolidina
SAC	Conversão assistida de vapor
SAR	Razão sílica/alumínio
SOD	Código IZA para a zeólita Sodalita
TG	Análise termogravimétrica
TO₄	Estrutura tetraédrica onde T = Al ou Si ligados a 4 O
TON	Código IZA para a zeólita ZSM-22
VPT	Transporte de fase vapor, do inglês: <i>vapor phase transport</i>
ZSM	Zeolite Socony Mobil
FerS5EDSA	Amostra com 5% de sementes utilizado etilenodiamina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS10EDSA	Amostra com 10% de sementes utilizando etilenodiamina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS15EDSA	Amostra com 15% de sementes utilizando etilenodiamina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS5PYSA	Amostra com 5% de sementes utilizado pirrolidina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS10PYSA	Amostra com 10% de sementes utilizado pirrolidina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS15PYSA	Amostra com 15% de sementes utilizado pirrolidina como direcionador e sulfato de alumínio como fonte de alumínio.
FerS5EDPS	Amostra com 5% de sementes utilizando etilenodiamina como direcionador e pseudoboemita como fonte de alumínio.
FerS10EDPS	Amostra com 10% de sementes utilizando etilenodiamina como direcionador e pseudoboemita como fonte de alumínio.

FerS15EDPS

Amostra com 15% de sementes utilizando etilenodiamina como direcionador e pseudobohemita como fonte de alumínio.

FerS5PYPS

Amostra com 5% de sementes utilizando pirrolidina como direcionador e pseudobohemita como fonte de alumínio.

FerS10PYPS

Amostra com 10% de sementes utilizando pirrolidina como direcionador e pseudobohemita como fonte de alumínio.

FerS15PYPS

Amostra com 15% de sementes utilizando pirrolidina como direcionador e pseudobohemita como fonte de alumínio.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1 OBJETIVOS	23
1.1 Objetivo geral	24
1.2 Objetivos específicos	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Zeólita	26
2.1.1 Histórico.....	26
2.1.2 Estrutura da zeólita.....	26
2.1.3 Propriedade das zeólitas.....	28
2.2 Zeólita ferrierita	28
2.2.1 Histórico.....	28
2.2.2 Estrutura.....	29
2.3 Síntese da zeólita ferrierita	30
2.3.1 Síntese hidrotérmica convencional.....	30
2.3.1.1 Mecanismo de síntese hidrotérmica.....	33
2.3.2 Síntese hidrotérmica a partir do gel seco.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais precursores	44
3.2 Parâmetros de sínteses estudados	44
3.2.1 Composições molares utilizadas na preparação da ferrierita.....	45
3.3 Procedimentos de preparação do gel e cristalização	47
3.3.1 Utilizando-se sulfato de alumínio (SA).....	47
3.3.2 Utilizando-se pseudobohemita (PS).....	51
3.4 Caracterizações dos materiais obtidos	53
3.4.1 Difração de raios X (DRX).....	53
3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	53
3.4.3 Métodos térmicos.....	53
3.4.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	54

4	RESULTADOS OBTIDOS	55
4.1	Difração de raios x (drx)	56
4.1.1	Modificação no teor de semente durante o processo de cristalização com diferentes direcionadores presentes utilizando pseudoboemita como fonte de alumina.....	57
4.1.1.1	Material obtido utilizando-se etilenodiamina como direcionador.....	57
4.1.1.2	Material obtido utilizando-se pirrolidina como direcionador.....	58
4.1.1.3	Influência do tipo de direcionador na síntese de zeólita ferrierita com sementes.....	59
4.1.2	Modificação no teor de semente durante o processo de cristalização com diferentes direcionadores presentes utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina.....	60
4.1.2.1	Material obtido utilizando-se etilenodiamina como direcionador.....	60
4.1.2.2	Material cristalizado utilizando-se pirrolidina como direcionador.....	60
4.1.2.3	Influência da fonte do direcionador nas sínteses de zeólita ferrierita.....	62
4.1.3	Influência da fonte de alumina na cristalização da zeólita ferrierita.....	63
4.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	64
4.3	Análises térmicas	68
4.4	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	75
	CONCLUSÕES	78
	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE	89

INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, que possuem poros ordenados, bem definidos e estruturas de dimensões moleculares, onde encontram-se situados as moléculas de água e cátions de compensação (NORBY, 1997). A composição da estrutura, forma e composição química dos poros e cavidades da estrutura zeolítica, assim como a posição dos cátions de compensação na rede cristalina são características que desempenham um papel importante na determinação das propriedades físico-químicas desses materiais. (NORBY, 1997).

A grande maioria das zeólitas são sintetizadas sob condições hidrotérmicas alcalinas a partir de soluções aquosas. Em alguns casos, zeólitas podem ser uma mistura de fases metaestáveis, sendo que a síntese exige a presença de géis alcalinos, fontes de alumínio e silício e moléculas orgânicas, que são geralmente referidos como agentes direcionadores de estrutura (SDAs) (GARCIA et al., 2011). Os SDAs são moléculas orgânicas que influenciam a química do gel, organizando as unidades tetraédricas ao seu redor. Desta forma e a partir das interações entre os cátions orgânicos e os componentes inorgânicos, se promove uma topologia particular. Estas moléculas SDA permanecem no interior do sólido ao final do processo de cristalização. Embora tenham sido realizados muitos trabalhos nos processos de sínteses de diversas zeólitas, a relação entre a morfologia estrutural do material microporoso formado e a geometria da molecular orgânica ainda não foi muito bem compreendida (GARCIA et al., 2010).

As propriedades de atividade e seletividade da estrutura zeolítica dependem da combinação de uma série de fatores, como a quantidade e distribuição dos sítios ácidos dispersos na estrutura, a distribuição de átomos de alumínio na estrutura e a topologia da estrutura (PINAR et al., 2009).

Alguns estudos indicaram que a pré-cristalização (nucleação) e a formação das fases ordenadas intermediárias têm influência significativa sobre a síntese dos produtos. Como exemplo, o tempo de envelhecimento à temperatura ambiente nas misturas dos géis pode acelerar a cristalização ou eliminar a formação de impurezas ou fases (YANG et al., 2000).

As zeólitas sintéticas são geralmente mais utilizadas em relação às zeólitas naturais, devido à sua pureza, composição química e estrutura de poros bem definidas. (JONGKIND et al., 1997). Durante muito tempo, as zeólitas sintéticas só podiam ser formadas através do processo hidrotérmico convencional, onde a água era o solvente da mistura. A possibilidade de formar uma zeólita através de um

processo onde não existisse um solvente não foi colocada em prática até pouco tempo. Este tipo de síntese está sendo estudada para compreender os mecanismos que conduzem à formação de materiais zeolíticos sob condições laboratoriais imitando certas condições geológicas. Além disso, esse novo processo (gel seco) de síntese de zeólita poderia apresentar uma vantagem econômica sobre os procedimentos convencionais (ALTHOFF et al., 1994).

As zeólitas têm uma ampla variedade de aplicações como peneiras moleculares em processos de separação, catalisadores em processo de craqueamento catalítico e de troca iônica utilizado na indústria de detergentes (DE MOOR et al., 1999).

Já a zeólita ferrierita é uma peneira molecular composta por anéis de 10 membros (10-MR, 0,42 x 0,54 nm) que formam canais retos ao longo da direção [001] e de 8 membros, (8-MR, 0,35 x 0,48 nm), que formam canais retos ao longo da direção [010]. Estes canais são perpendiculares entre si e cruzam com o canal de 6 membros, 6-MR, presente na estrutura (JONGKIND et al., 1997). Uma cavidade esférica com um tamanho de 0,6 nm x 0,7 nm é formada por um cruzamento dos canais 8-MR e 6-MR. Essa topologia estrutural da zeólita FER foi determinada como uma geometria espacial ortorrômbica (CHENG et al., 2009a).

A zeólita ferrierita foi encontrada como um mineral na natureza. Existem várias estruturas isotípico da estrutura nomeadas como ZSM-35, FU-9, NU-23 e sintetizadas em diferentes sistemas de reagentes e métodos. As propriedades catalíticas da zeólita para craqueamento de hidrocarbonetos é notável (LONG et al., 2000).

Estudos têm mostrado que a zeólita ferrierita possui desempenho catalítico excelente para isomerização de n-olefinas para iso-olefinas, onde o tamanho dos poros e a acidez do catalisador são fatores que afetam a seletividade da isomerização (ONYESTYÁK et al., 2001). Esta reação é catalisada por sítios ácidos de Brønsted (PEIXOTO et al., 2003), sendo as iso-olefinas as principais matérias-primas utilizadas para a produção de éter metil-terc-butil e terc-amil-metil-éter. A desaluminação da zeólita ferrierita foi utilizada na isomerização de α -pineno para canfeno e limoneno. A zeólita também exibe boa propriedade catalítica em reações de desidrogenação oxidativa de propano, abertura do anel de óxido de estireno e redução de NO_x . Com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, a zeólita

ferrierita apresenta uma grande potencialidade para ser utilizada como catalisador na indústria de processamento de petróleo (CHENG et al., 2009b).

A síntese da ferrierita foi estudada na bibliografia deste trabalho, tanto na forma de síntese hidrotérmica convencional, com seus parâmetros de síntese e etapas da cristalização dos materiais; como na metodologia de transporte de fase vapor que foi empregada neste trabalho. Autores como Matsukata et al. (1993), Cheng et al. (2009a), nortearam algumas variáveis de estudo, como temperatura e tempo de cristalização, que foram apresentadas neste trabalho.

Para uma melhor compreensão e leitura, este trabalho está dividido em quatro seções: no primeiro, apresentam-se os objetivos gerais e específicos, mostrando os principais parâmetros que foram estudados no trabalho. Na segunda seção, faz-se uma breve revisão bibliográfica, remetendo à definição característica das zeólitas, assim como algumas generalidades e histórico destes materiais. Foram abordados também os tipos de síntese e mecanismos que levam à formação estrutural destas peneiras moleculares. A ferrierita, sua composição estrutural e definição foram abordadas também nesta seção, assim como a descrição da metodologia de transporte de fase vapor (VTP) utilizada por outros autores para a formação desta zeólita.

Já na terceira seção, detalham-se os materiais utilizados neste trabalho, como a descrição da metodologia empregada na preparação do gel precursor e a exposição dos parâmetros utilizados no processo de síntese de gel seco.

Na seção 4, uma descrição completa de todos os resultados obtidos pelos métodos analíticos utilizados, verificando a viabilidade da metodologia empregada e dos materiais utilizados para a preparação da ferrierita.

Nas considerações finais do trabalho, faz-se uma breve avaliação dos resultados obtidos e algumas sugestões para trabalhos posteriores também são descritas, subsequente as referências bibliográficas utilizadas para a composição deste trabalho e anexos apresentando os difratogramas de todas as amostras sintetizadas.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como finalidade apresentar um estudo sobre a cristalização da zeólita ferrierita com a metodologia de transporte de fase vapor (VTP), com diferentes direcionadores (etilenodiamina e pirrolidina), diferentes fontes de alumínio (sulfato de alumínio e pseudoboemita) e diferentes teores de sementes (5%, 10% e 15%). Os materiais sintetizados foram

caracterizados por: difração de raios-x (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG, DTG e DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Síntese e caracterização da zeólita ferrierita com modificação dos parâmetros de síntese a partir do método indireto de fase vapor.

1.2 Objetivos específicos

- a) Revisão da literatura sobre a síntese e caracterização da zeólita ferrierita aplicações e propriedades;
- b) Síntese da zeólita ferrierita através da metodologia de fase vapor.
- c) Modificação dos parâmetros de sínteses:
 - a. Fonte de alumina;
 - b. Direcionador utilizado;
 - c. Teor de semente.
- d) Caracterização dos materiais obtidos através de difração de raios X, análises térmicas, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Zeólita

2.1.1 Histórico

Em 1756, Axel F. Cronstedt batizou o mineral aluminossilicato hidratado como "zeólita" (do grego, *zeo* = ferve e *lita* = pedra), porque esse material formava uma massa espumosa, quando aquecido no maçarico.

Em 1930, Richard M. Barrer realizou estudos sistemáticos sobre a síntese de zeólita sob alta pressão e temperatura. Os resultados de Barrer iniciaram a investigação de novos materiais por parte da *Union Carbide Co.* que resultou no final da década de 1940 na obtenção de zeólitas sintéticas em condições menos extremas e na utilização da zeólita sintética FAU em refino de petróleo na década de 1950. As atividades de investigação se intensificaram quando a *Mobil Co.* utilizou cátions orgânicos, no processo de síntese no final da década de 1960 produzindo materiais com altas concentrações de silício, enquanto na década de 1970 foi descoberto o comportamento catalítico excepcional das zeólitas do tipo MFI. Em 1980, foram descobertas as peneiras moleculares aluminofosfaticos, ALPO's, e seus derivados, silício, metalo-silício-aluminofosfatos pela *Union Carbide* e os titanossilicatos pela *Enichem Co.* (MAESEN, 2007).

Diferentes estudos têm comprovado que as zeólitas têm sido desenvolvidas como material-chave na indústria química, para um vasto campo de aplicações que vão desde a troca de íons a catálise em processos petroquímicos (ROLAND, 1989).

Com a descoberta de novos materiais zeolíticos sintéticos e o domínio da síntese de zeólitas, como a faujasita e a ZSM-5, os processos de sínteses e modificação têm permitido uma maior versatilidade, devido à grande variabilidade das suas estruturas; obtenção de estruturas mais abertas, mais apropriadas para a adsorção e catálise e melhoria na qualidade dos materiais, assim como controle na composição química.

2.1.2 Estrutura da zeólita

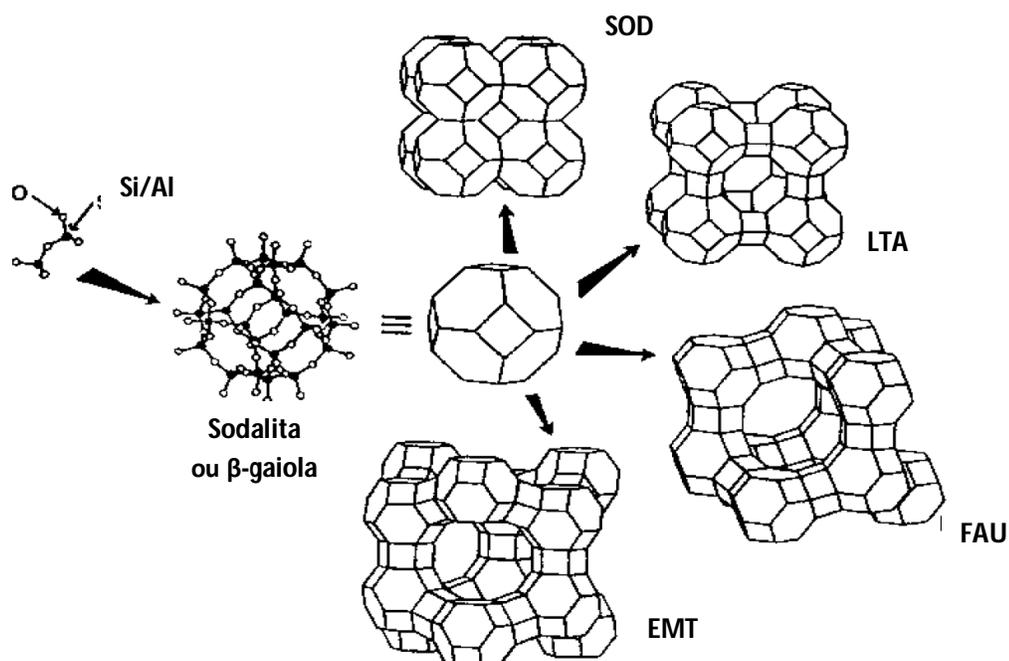
As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional e tamanho de poros de dimensões definidas. Sua estrutura cristalina possui átomos de alumínio e silício, podendo em alguns casos ser constituídas principalmente de sílica

(SiO₂). Quando o cátion Al³⁺ substituiu Si⁴⁺ na estrutura, a mesma desenvolve uma carga negativa, que deve ser neutralizada por cátions extra-estruturais. Os cátions extra-estruturais encontram-se localizados no interior das cavidades de modo a preservar a eletro neutralidade da zeólita. Alguns desses cátions são passíveis de troca e as zeólitas são capazes de adsorver moléculas polares reversivelmente.

Em 2006, foram encontradas cerca de 170 estruturas de peneiras moleculares registradas na Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas. Dessas, apenas 17 são de interesse comercial e produzidas sinteticamente: AEL, AFI, BEA, CHA, EDI, FAU, FER, GIS, LTA, LTL, MER, MFI, MOR, MTT, MWW e TON.

As estruturas dos materiais zeolíticos baseiam-se essencialmente em redes tetraédricas que formam canais e cavidades, originadas a partir de estruturas unitárias, figura 1. Moléculas de vários tamanhos e formas podem ser acomodadas nestes vazios intracristalinos, alguns dos quais possuem restrições estereoquímicas (MEIER, 1986).

Figura 1 - Construção de quatro diferentes estruturas zeolíticas a partir de uma célula sodalita.



2.1.3 Propriedade das zeólitas

A estabilidade térmica das zeólitas varia em um amplo intervalo de temperaturas. A temperatura de decomposição de zeólitas com baixo teor de sílica é cerca de 700 °C inferior, quando comparados com zeólitas formadas quase que completamente por sílica, como a silicalita (zeólita com estrutura MFI rica em Si) que é estável até aproximadamente 1300°C. Zeólitas de baixo teor de sílica são instáveis em ácidos, enquanto que as zeólitas com alta concentração de sílica são estáveis em soluções ácidas em ebulição, embora ainda sejam instáveis em soluções básicas. Materiais zeolíticos de baixa concentração de sílica tendem a ter estruturas com anéis formados por 4, 6 e 8 tetraedros, enquanto as zeólitas ricas em silício contêm anéis de 5 tetraedros. (PAYRA; DUTTA, 2003). Zeólitas com baixo teor de sílica são hidrofílicas, enquanto zeólitas com altos teores de sílica são hidrofóbicas, essa transição ocorre em torno de relações Si/Al = 10.

A concentração de cátions, sua localização e seletividade variam significativamente com a razão Si/Al, sendo fundamentais na adsorção, catálise e troca iônica. Apesar da concentração de sítios ácidos diminuir com o aumento da razão Si/Al, a força ácida aumenta com a diminuição do teor de alumínio. As áreas superficiais destes materiais são tipicamente da ordem de 300-700 m²/g.

A acidez de uma zeólita é importante para as reações de hidrocarbonetos. Ambos os sítios ácidos, de Brønsted e de Lewis, são encontrados nestes materiais através da adsorção do íon piridínio. As frequências vibratórias, no caso do sítio de Brønsted as surgem em 1520 e 1620 cm⁻¹, enquanto que nos sítios de Lewis as bandas ocorrem em 1450 e 1600 cm⁻¹ (PAYRA; DUTTA, 2003).

2.2 Zeólita ferrierita

2.2.1 Histórico

A ferrierita é um mineral presente na natureza em áreas de alteração hidrotérmica, rochas vulcânicas. As amostras deste mineral foram inicialmente distribuídas pelo *Norton Chemical Co.* como Zeolon-700.

Barrer e Marshall relataram a síntese da ferrierita numa autoclave a 340 °C, que resultou em uma zeólita do tipo ferrierita após 10 dias de tratamento

hidrotérmico. Sínteses a baixas temperaturas e com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produziram outros tipos de estrutura (chabasita, gmelinita, analcima, mordenita). Outros trabalhos sobre a síntese da ferrierita indicaram os mesmos requisitos de altas temperatura e estreita razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em sistemas contendo apenas Ca e mistos com Ca e Na (JACOBS; MARTENS, 1987).

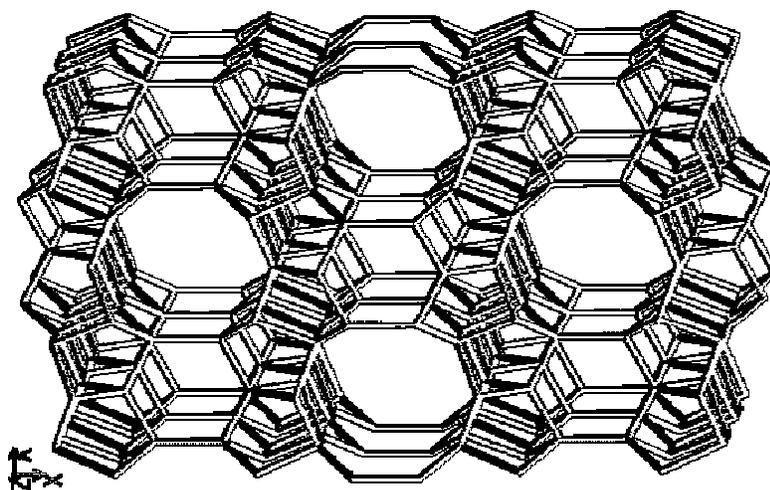
A ferrierita ácida possui estabilidade térmica, devido à sua relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente elevada. A ferrierita, semelhante à zeólita tipo MFI com janelas de 10 membros, é intermediária entre estruturas de pequenos poros (anel de 8 membros) e de grandes poros (anel de 12 membros), desta forma, ela pode servir como adsorvente de forma seletiva. Como catalisadores ácidos, as zeólitas que possuem anéis de 10 membros são utilizadas na indústria de processos catalíticos, para reações de conversão de metanol para dimetil éter e posterior conversão a hidrocarbonetos, na isomerização de xilenos para p-xileno, bem como para o craqueamento seletivo de n-parafinas de hidrocarbonetos, isomerização de n-buteno para isobuteno, matéria-prima para produzir o MTBE (éter metil terc-butílico), aditivo oxigenado para a gasolina, podendo ser utilizado ainda para a redução do metano em catalisadores em automóveis (GÖĞEBAKAN et al., 2007; RACHWALIK et al., 2006).

2.2.2 Estrutura

A zeólita ferrierita (FER) é uma peneira molecular com poros pequenos e uma estrutura ortorrômbica, com canais unidimensionais de anéis de 10 membros (medindo $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) e de anéis de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$), que são perpendiculares entre eles.

A unidade estrutural da ferrierita (FER), figura 2, está intimamente relacionada com as estruturas da família da mordenita baseando-se em unidades com cinco anéis de construção, empilhados na direção [001]. A estrutura é formada por dois tipos de canais que se interseccionam, um na direção [001], com abertura contendo 10 tetraedros e outro paralelo a [010] contendo 8 tetraedros.

Figura 2 - Modelo estrutural da zeólita ferrierita visto da direção [001].



Fonte: IZA, 2011.

A célula unitária da ferrierita é composta por 36 átomos T (onde T = Si, Al) e as razões Si/Al são geralmente na faixa de 3,2 - 6,2, correspondentes a 5 - 8,6 Al por célula unitária. A ferrierita é bastante diferente da maioria das zeólitas conhecidas com anéis de quatro membros. A temperatura de ruptura da estrutura da ferrierita é superior a 1300°C evidenciando a estabilidade térmica deste material.

2.3 Síntese da zeólita ferrierita

2.3.1 Síntese hidrotérmica convencional

Síntese hidrotérmica é uma tecnologia de nucleação na ciência dos materiais inorgânicos. Métodos hidrotérmicos são empregados na síntese de sólidos microporosos e mesoporosos (RICHARD et al., 1998). Entre essas sínteses, destacam-se a síntese de alumínio-silicatos, que corresponde a uma mistura de compostos de silício e alumínio, cátions de metais alcalinos (agentes mineralizantes), moléculas orgânicas e água (CUNDY; COX, 2005). Através de uma solução supersaturada e em condições de síntese, o material se transforma em uma estrutura cristalina microporosa. Este processo químico é chamado por alguns pesquisadores de zeolitização (KIRSCHHOCK et al., 2008)

Experimentalmente, diferentes fontes de silício têm sido utilizadas: sílica coloidal, alcóxidos de sílica, tetrametil e tetraetil ortosilicato, diferindo em relação ao grau de polimerização do silicato. Alumínio pode ser introduzido através de compostos tais como: gibbsita, pseudoboemita, sais de aluminato, de alcóxidos de alumínio ou de metal. Moléculas orgânicas são adicionadas como solventes ou como agentes estruturais (SDAs) (PINAR et al., 2010). Além de sílica, alumina e água, uma mistura de síntese de zeólita compreende tipicamente um metal alcalino, um composto orgânico, ou uma combinação de ambos (KIRSCHHOCK et al., 2008). Ao realizar a síntese, os reagentes são misturados, sendo formado um hidrogel ou precipitado. Na maioria dos processos de síntese o processo de cristalização é realizado na fase líquida. Na figura 3 ilustra-se uma síntese convencional hidrotérmica.

Figura 3 - Síntese hidrotérmica de zeólitas. As matérias-primas são convertidas por um meio aquoso onde ocorre a mineralização para o produto cristalino.

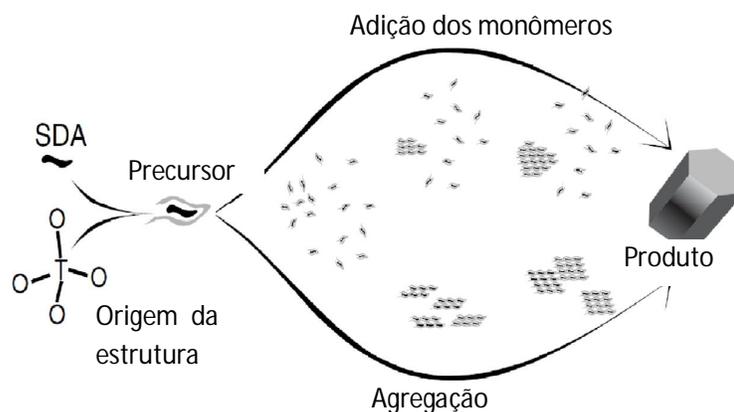


A síntese hidrotérmica de uma zeólita pode ser realizada através das seguintes etapas;

1. Reagentes contendo precursores de sílica e de alumínio são misturados com uma fonte de cátion, geralmente em um meio básico (pH elevado).
2. A mistura de reação aquosa é colocada em um autoclave e aquecida, permanecendo à temperatura de cristalização do material por períodos pré-determinados.
3. Após o período de indução acima, dependendo das condições de síntese, materiais cristalinos podem ser obtidos. (sendo recuperados por processos de filtração, lavagem e secagem). (CUNDY; COX, 2005).

A dissolução da fase amorfa sólida geralmente é catalisada pelos agentes mineralizantes, fornecendo os monômeros e oligômeros que condensam. Os modelos de crescimento dos núcleos, segundo Matsukata et al. (2002) são: (a) nucleação seguida por crescimento dos cristais pela adição de unidades elementares, ou (b) através do crescimento por agregação. Na figura 4 apresentam-se todas as etapas da evolução da formação do cristal. Pode-se esperar uma contribuição substancial de conhecimento sobre os mecanismos de cristalização de zeólitas para ajudar na melhoria das suas funções catalíticas e adsorção, bem como na criação de novas estruturas (MATSUKATA et al., 2002), figura 4.

Figura 4 - Principais modelos de crescimento de zeólitas.



2.3.1.1 Mecanismo de síntese hidrotérmica

a) Nucleação

O processo de nucleação é extremamente importante na síntese de zeólitas. Por este meio, as espécies presentes no gel inicial estabelecem uma distribuição entre si. As mudanças na fase amorfa envolvem um aumento na ordem estrutural, mas sem o estabelecimento da estrutura zeolítica em si. Para isso, um evento de nucleação tem que ocorrer. Existem estudos de pesquisadores da *Union carbide* descrevendo um mecanismo de formação e posterior dissolução de uma fase intermediária amorfa de composição aluminossilicática. Com transporte das espécies solúveis para a superfície em crescimento dos cristalitos (CUNDY; COX, 2003).

A presença de pequenas espécies no gel de síntese poderia melhorar o processo de cristalização por auxiliar a ultrapassar a barreira energética da nucleação. O arranjo das unidades tetraédricas TO_4 em torno de moléculas de direcionador formam entidades inorgânicas que não requerem um grande aumento na ordem estrutural do sistema. Isto tornaria o sistema mais flexível, desde que esses precursores inorgânicos menores sejam gradualmente agrupados em torno das moléculas do direcionador principal, abrindo a possibilidade para a cristalização de estruturas mais complexas. Este mecanismo pode ser definido como um efeito cooperativo de direcionamento de estrutura por estas pequenas moléculas, as quais são referidas como codirecionadores, enquanto que as volumosas são os direcionadores (PINAR et al., 2007).

b) Utilização de sementes

Os principais efeitos da adição de sementes no processo de síntese são a redução no tempo de síntese e o direcionamento da estrutura formada, sendo possível exercer controle sobre a distribuição de tamanho do cristal (CUNDY; COX, 2003).

A ação de adição de cristais de semente proporciona uma superfície sobre a qual o produto desejado pode crescer, reduzindo o tempo do início da cristalização (tempo de indução). Segundo alguns autores, cristais de sementes, numa mistura de síntese, podem se comportar de diferentes formas: (a) permanecer inerte, (b) dissolver, (c) atuar como sementes puras, em que os nutrientes se depositam sobre

eles fazendo o cristal crescer, ou (d) dar origem a núcleos secundários e, portanto, uma nova safra de cristais. Em geral, é necessário facultar uma área de superfície suficiente para alcançar algum efeito. Uma quantidade muito pequena de grandes cristais, geralmente, não produz mudanças significativas no curso normal da reação. Tais cristais podem ser encontrados normalmente no final da síntese, intactas (caso (a)) ou em partes (caso (b)).

c) Crescimento de cristais

Em uma síntese típica de zeólitas o aparecimento de cristais, período de indução, é dependente do método de detecção dos mesmos, sendo utilizados, geralmente, mais de uma combinação de inspeção visual ou microscopia com difração de raios X. Depois disso, o crescimento de cristais pode ser facilmente monitorado pelas mesmas técnicas e curvas de crescimento de cristalinidade vs. tempo.

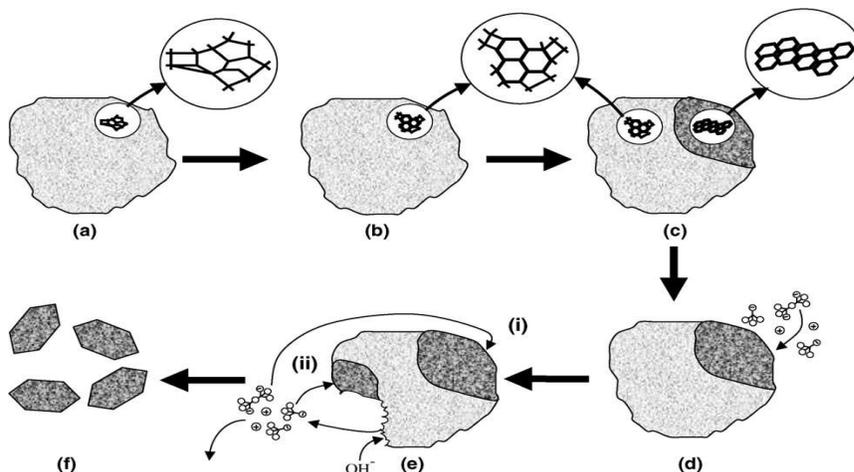
Em geral, as partículas podem aumentar de tamanho de duas maneiras: (i) pela adição de unidades de crescimento, e (ii) por agregação, este último é um especial caso do primeiro, em que as partículas adicionadas são de tamanho comparável ao de partículas existentes. Embora não existam referências de agregação e coalescência de macro cristais zeolíticos durante seu crescimento (CUNDY; COX, 2005), cristais de zeólitas parecem crescer lentamente, em comparação com cristais iônicos ou cristais moleculares. A razão para isto reside na necessidade de construir uma estrutura tridimensional semi-covalente: um polímero de TO_2 . O modo de crescimento predominante é a do tipo de camada de adsorção, onde a taxa global é controlada pela etapa de integração de superfície e a nucleação de uma nova camada é mais lenta que a difusão lateral de tal camada.

A cristalização da zeólita em geral, exige a presença de moléculas orgânicas para organizar a estrutura de aluminossilicatos que levam à nucleação e crescimento de uma determinada fase zeolítica. Esta organização das unidades inorgânicas implica numa diminuição da entropia do sistema, sendo que o processo de cristalização pode não ser energeticamente favorável, especialmente se o SDA é uma grande molécula, o que levaria à formação de materiais amorfos ou às misturas de fases. (PINAR et al., 2007).

As características evidentes do processo de nucleação e crescimento de cristais têm sido discutidas em termos de um modelo global para a cristalização de zeólita. Alguns autores têm estudado os pré-requisitos para este mecanismo operar:

- a) As interações são mediadas, geralmente, por silicatos dos monômeros;
- b) O mecanismo baseia-se na construção *in situ*, ainda que nem todas as unidades que formam o crescimento do cristal final sejam transportadas em solução. Em uma situação em que a fase amorfa esteja presente, o reservatório de nutrientes e os sítios de nucleação estão em contato com as partículas em dissolução e podem tornar-se núcleos, se incorporados ao produto final (Fig. 5);
- c) Quando duas ou mais áreas de crescimento sobre uma partícula única convergem, os diferentes locais de nucleação interagem;
- d) Uma característica fundamental do mecanismo é que os processos de montagem nos pontos de crescimento encontram-se sujeitos à influência organizadora dos agentes de estrutura polar, geralmente cátions;
- e) O sistema deve ser dinâmico, com as reações químicas reversíveis.

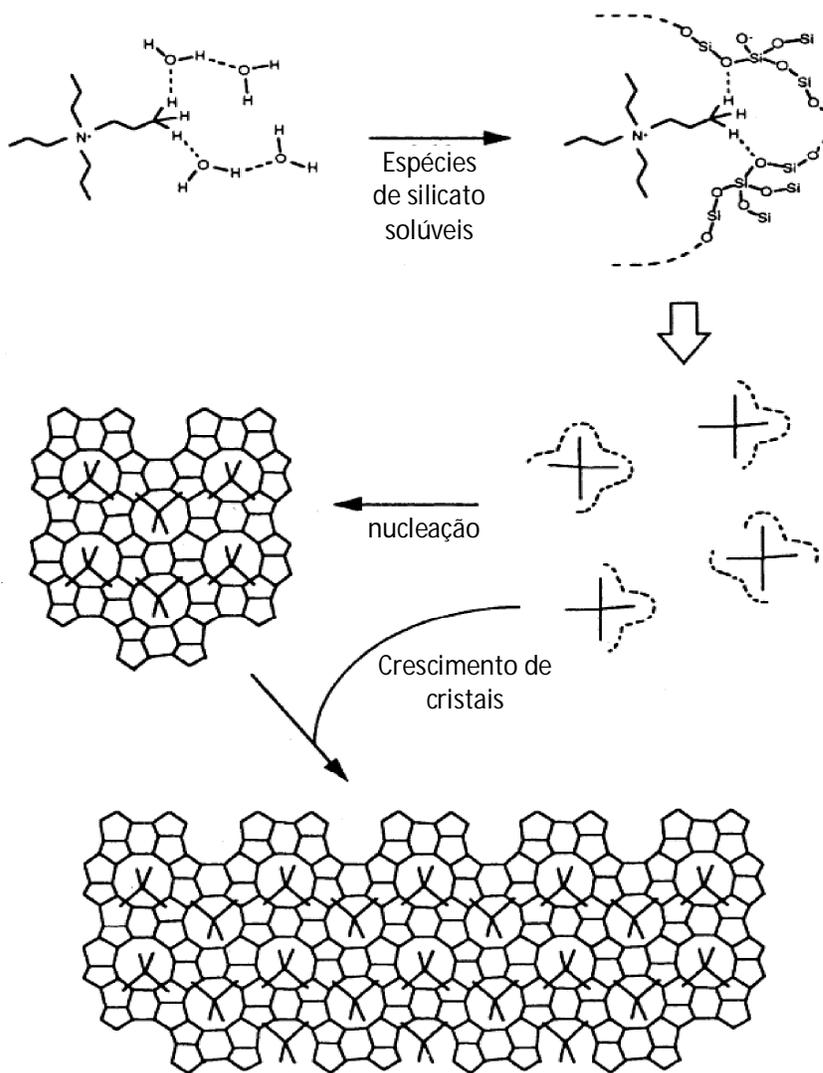
Figura 5 - Progresso de uma partícula de gel zeólita cristalina. A partir de uma estrutura inicialmente amorfa (a), áreas de ordem local são estabelecidas (b), algumas das quais se desenvolvem em núcleos de cristal (c) e crescem por construção de unidades presentes na solução (d). Para fornecer unidades de tal crescimento, material amorfo é dissolvido (e) para o fornecimento de nutrientes (ei) em lugares próximos dos sítios (e-ii) partes em crescimento. O local distante poderia ser localizado em outra partícula gel. Para o local próximo, crescimento de cristais pode reduzir no limite para uma reconstrução local da partícula de gel host. Eventualmente, todo o material amorfo é convertido em cristais de zeólita (f).



Fonte: Cundy; Cox, 2003.

Na figura 6 exemplifica-se o mecanismo previsto por Burkett e Davis (1995) na síntese da TPA-Si-ZSM5. Observam-se as interações entre moléculas de TPA e silicatos dentro as espécies precursoras do composto inorgânicos - orgânicos (porção superior do diagrama).

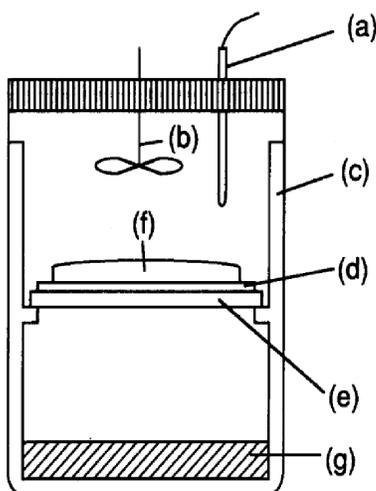
Figura 6 - Mecanismo de direção estrutura e crescimento de cristais na síntese de 5-TPA-Si-ZSM como previsto Burkett e Davis. Essa visão destaca as interações entre TPA e silicato dentro inorgânicos-orgânicos espécies precursor composto (porção superior do diagrama).



2.3.2 Síntese hidrotérmica a partir do gel seco

O método de conversão assistido de vapor (*Steam-Assisted Conversion, SAC*) e o método de transporte em fase vapor (*Vapor-Phase Transport, VPT*) podem ser nomeados de método de conversão de gel seco (DGC). No método de conversão assistido de vapor, o hidrogel preparado contém direcionador orgânico estrutural e é fisicamente separado da quantidade de solvente (geralmente água pura) localizada no fundo de uma autoclave. Já o método de transporte em fase vapor é similar ao método de conversão assistido de vapor, exceto que o direcionador orgânico estrutural não está inserido no hidrogel, e sim na solução aquosa no fundo da autoclave (Figura 7). Matsukata et al. (1993) sintetizaram com sucesso utilizando o método de transporte vapor a zeólita ferrierita, utilizando este tipo de autoclave, sob as condições de operação de 453 K e 72h de cristalização. Os resultados obtidos desse trabalho encontram-se sumariados na tabela 1.

Figura 7 - Esquema do autoclave especial (a) termopar, (b) agitador, (c) vaso de teflon, (d) filtro, (e) prato perfurado, (f) gel amorfo e (g) solução.



Fonte: Matsukata et al., 1993.

Tabela 1 - Resultados da cristalização em vapor

Gel Amorfo inicial		Composição da fase líquida	Produtos
Composição	pH		
14Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :29SiO ₂	12	H ₂ O	Analcima
	12	EDA:5,3Et ₃ N:2,5H ₂ O	Analcima amoniacal
	11	H ₂ O	Amorfo
	11	EDA:5,3Et ₃ N:2,5H ₂ O	Ferrierita
12Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :26SiO ₂	9,3		Ferrierita + ZSM - 5
6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :26SiO ₂	10,9		ZSM - 5
15Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :31SiO ₂	9,6	1-PrOH:2,0Et ₃ N	ZSM - 5
14Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :29SiO ₂	9,5	EDA:5,3Et ₃ N:2,5H ₂ O	Ferrierita
	9,6	EDA:17,3Et ₃ N:7,4H ₂ O	KZ - 2
	9,9	2,5 EDA:H ₂ O	Amorfo
	9,9	2,1Et ₃ N:H ₂ O	Amorfo
	10,0	1,1 1PrOH:H ₂ O	Amorfo

Fonte: Matsukata, et al., 1993.

Segundo os resultados apresentados por Matsukata et al. (1993), a composição da fase líquida da mistura reacional foi determinante para a obtenção de uma fase pura da zeólita ferrierita.

Em 1990, Xu et al., prepararam zeólitas utilizando o solvente e o direcionador na fase vapor, enquanto que as fontes de Si, Al e Na eram fornecidas por uma fase sólida amorfa. No trabalho apresentado, um gel seco a base de alumínio-silicato e sódio, foi preparado e colocado dentro de uma autoclave com líquido na parte inferior do mesmo. O líquido era uma solução de etilenodiamina, trietilamina e água, e o método foi descrito como conversão gel seco (DGC) ou transporte de fase vapor (VPT).

A morfologia do produto derivado de cristalização a partir da metodologia de síntese VPT, segundo Thoma e Nenoff (2000), é uma função complexa de diferentes fatores: tempo de reação, temperatura, quantidades relativas de alumínio e sódio, silício, e amina quaternária no gel precursor, bem como o tipo e a quantidade relativa de moléculas orgânicas e água na fase vapor.

Embora tenha sido demonstrado que o método de síntese de transporte em fase vapor (VPT) seja um método alternativo de síntese de zeólita, o mecanismo

subjacente de nucleação e crescimento, ainda não é totalmente compreendido. A redução do consumo de aminas é uma das características que fazem deste método uma alternativa para a obtenção de materiais viáveis para a indústria. A homogeneidade do precursor em um sistema desse tipo é muito importante devido à falta de transporte a longa distância molecular. No entanto, Matsukata et al. (1996) realizaram cristalizações em VPT em sistemas contendo água suficiente para permitir a condensação nas condições de reação realizadas. Os autores concluíram que diferentes teores de água influenciaram a taxa de cristalização (THOMA; NENOFF, 2000).

Alguns trabalhos têm sido apresentados utilizando o método de conversão do gel seco (DGC), ou de conversão assistida por vapor (SAC), para sintetizar a zeólita BEA, utilizando no sistema reacional apenas água como fonte da fase vapor. A zeólita MOR, com razão molar sílica/alumina (SAR) igual a 30 foi sintetizada na presença de íons fluoreto, sem o emprego de direcionador orgânico (CHENG et al., 2009b).

A aparente ausência de uma fase líquida não significa que no sistema não exista água presente (ou outro solvente polar), o gel seco de reação apresentado por Cheng et al. (2009b) continha entre 20-44% em peso de água, segundo alguns autores o gel seco tem espécies adsorvidas conectadas através ligações superficiais, tais como moléculas de água.

Na maioria dos sistemas de síntese de VPT, EDA, Et₃N e água são geralmente utilizadas na fase de vapor, em que EDA atua como modelo e Et₃N e água pode certamente estimular a cristalização de zeólita. Algumas outras aminas voláteis; metilamina, etilamina, n-butilamina e tri-n-propilamina, também são usadas como direcionador na fase vapor (CHENG et al., 2006).

Estudos realizados por Cheng et al. (2006), obtiveram melhores resultados utilizando sementes e o método de transporte em fase vapor na temperatura de 433 K. As sínteses pelo método VPT foram realizadas partindo-se de um gel amorfo semeado com a composição molar de SiO₂ : 0,10Na₂O : 1,00 : 0,05 Al₂O₃. Os resultados obtidos no estudo estão indicados na tabela 2.

A influência dos reagentes nas sínteses dos materiais no método do gel seco foi observada, também, por Silva Júnior et al. (2011) ao sintetizar amostras da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico convencional e pelo método conversão de gel seco, utilizando cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como direcionador

orgânico. Através de variações nas fontes de sílica e no teor de direcionador orgânico, foi observada a formação da zeólita ZSM-12 em ambos os métodos de síntese, utilizando o mínimo teor de direcionador a partir de um gel de composição molar equivalente a 6 (MTEACl) : 20 (NaOH) : 0,50 (Al₂O₃) : 100 (SiO₂) : 1990 (H₂O), ao mesmo tempo, os autores concluíram que as fontes dos reagentes utilizadas beneficiaram a formação da zeólita ZSM-12 apenas quando se utilizou sílica gel no método hidrotérmico e sílica pirolítica no método de conversão de gel seco.

Tabela 2 - Influência da solução, temperatura reacional e das sementes da zeólita ferrierita na síntese de produtos

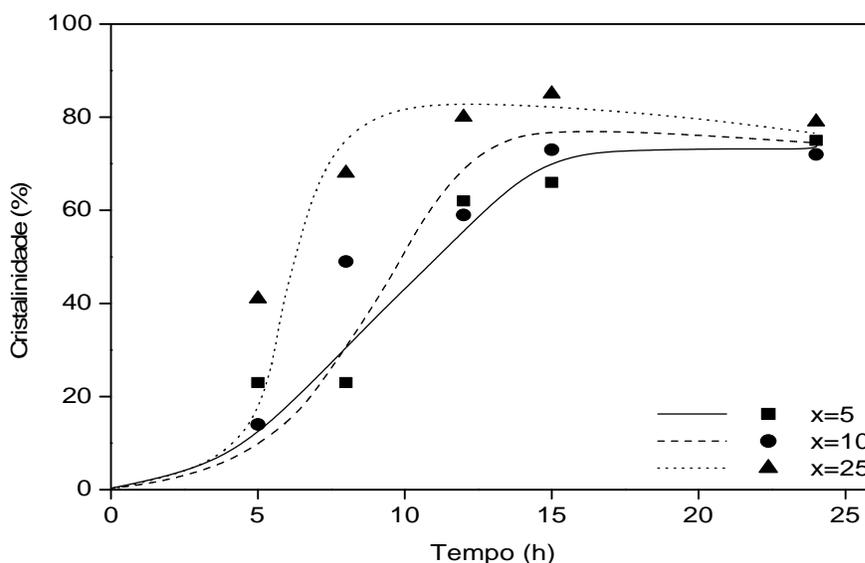
Composição da fase vapor	Sementes no gel seco	Temperatura da reação(K)	Período (h)	Produto
THF/H ₂ O = 1,0	Sim	433	90	FER
THF/H ₂ O = 4,0				
THF/H ₂ O = 2,0				
THF/H ₂ O = 1,0				
THF/H ₂ O = 0,5				FER + amorfo
THF/H ₂ O = 0,1				
THF/H ₂ O = 1,0		373	240	Amorfo
		393	192	FER
		413	96	
		453	36	
		473	24	FER + MOR
		433	24	MOR
	Não		144 - 720	Amorfo
H ₂ O			144	
	Sim		60 - 72	FER + MOR
THF			96	Amorfo
			144	MTN
EtOEt/H ₂ O =			96	MOR
1,0				

Fonte: Cheng et al., 2006.

A utilização de sementes nas sínteses da zeólita ferrierita foi estudada por Castelo Branco, (2011), sintetizando materiais preparados com sílica pirolítica como

fonte de silício, pseudoboemita como fonte de alumínio, e hidróxido de sódio e potássio como fontes de sódio e potássio, respectivamente. O método utilizado foi o método hidrotérmico, à temperatura de 200°C, sem agitação e variação da alcalinidade e teor de sementes. As curvas de cristalização indicaram que houve um menor tempo de indução na formação da zeólita quanto maior o teor de sementes no sistema reacional, figura 8.

Figura 8 - Curva de cristalização das amostras xFER01.



Fonte: Castelo Branco, 2011.

Os pesquisadores observaram na medida em que se aumentou a quantidade de sementes na síntese a porcentagem de cristalinidade das amostras apresentou um aumento progressivo para uma mesma síntese. Outros trabalhos têm sinalizado que, com teores elevados de sementes de cristalização, a formação de uma estrutura cristalina ocorre em menores tempos de reação. No entanto, maiores tempos de síntese provocam o aparecimento de novas fases, como quartzo e um feldspato, como a sanidina, no caso da ferrierita (CORMIER; SAND, 1976), com posterior redução da cristalinidade do material como verificado, ainda, pelo trabalho de Castelo Branco.

No trabalho apresentado por Quintela (2011), as amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico à temperatura de 170 °C, empregando 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). Os resultados de DRX demonstraram que ferrierita com boa cristalinidade foi sintetizada em um período de 12 h, empregando um percentual de sementes de 15%. O teor de água no trabalho apresentado não influenciou de maneira significativa o tempo de cristalização da ferrierita. Neste trabalho foi observado que 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.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais precursores

No processo de preparação dos géis precursores da síntese da zeólita ferrierita, através do método de transporte fase vapor, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de sódio (p >99%), Merck
- Sílica Coloidal (p > 99%), Alfa Aesar
- Sulfato de alumínio (p> 98%), Synth
- Pseudoboemita (p>70%), Sasol
- Etilenodiamina (p> 99%), Vetec
- Pirrolidina (p >99%), Sigma Aldrich
- Ferrierita comercial (CP914C), da *Zeolyst International*; na forma amoniaca (NH_4FER); razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$; área superficial de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e 0,05% em massa de Na_2O .

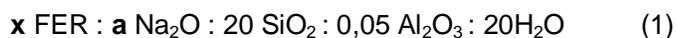
3.2 Parâmetros de sínteses estudados

A zeólita ferrierita foi sintetizada de acordo com um trabalho apresentado por Cheng et al. (2006). O método utilizado foi de transporte em fase vapor. Exceto, que neste estudo as sementes de ferrierita utilizadas foram selecionadas por peneiramento (sólidos não-retidos na peneira de 80 mesh ASTM) a partir de uma zeólita comercial adquirida da *Zeolyst International* (amostra CP914C).

Outro parâmetro avaliado foi a fonte de alumínio, uma vez que na síntese de zeólita rica em sílica como a ferrierita, a solubilidade do precursor de alumínio pode influenciar a taxa de cristalização e a distribuição deste elemento na estrutura o que impacta diretamente nas propriedades catalíticas do material. Com base nisso, foram estudadas dois precursores de Al, um facilmente solúvel (o sulfato de alumínio) e outro pouco solúvel (a pseudoboemita).

3.2.1 Composições molares utilizadas na preparação da ferrierita.

A composição molar das misturas reacionais utilizadas na síntese pelo método de transporte em fase vapor, pode ser resumido como:



Onde:

- x: Está relacionado à concentração de sementes adicionadas no gel de síntese;
- a: Número de moles de Na_2O por 20 moles de SiO_2 (que variou em função da fonte de Al utilizada na síntese).

A composição da mistura reacional foi escolhida em função das composições das misturas reacionais otimizadas encontradas na literatura (CHENG et al., 2009 e MATSUKATA et al., 1993).

Para a síntese em meio transporte de fase vapor foram estudados os seguintes parâmetros:

a) Variação da fonte de alumínio

As fontes de alumínio utilizadas neste trabalho foram: sulfato de alumínio hexadecaidratado e a pseudoboemita, apesar disso a concentração de Al na mistura reacional foi mantida constante em todos os experimentos deste trabalho.

b) Variação do percentual de sementes

Nas sínteses de zeólitas com utilização de sementes para acelerar o processo de nucleação é comum se utilizar uma concentração em torno de 10% em massa com relação a sílica, para verificar a eficiência das sementes no aumento da taxa de cristalização (MATSUKATA et al., 2002 e CHENG et al., 2006). Embora, a adição de menores percentuais de sementes seja mais desejável do ponto de vista prático, pois diminuem a reciclagem de materiais, além de facilitar as operações de mistura

dos reagentes. Com base nestes princípios, foram selecionadas as concentrações de sementes de 5, 10 e 15% para serem avaliadas.

c) Variação da concentração de sódio

A concentração de ânions hidróxidos tem influência no crescimento dos cristais e no período de indução para a formação do material. De modo a manter este parâmetro constante nas sínteses realizadas com as duas fontes de alumínio, foi alterada a composição do gel para descontar a acidez dos cátions de Al^{3+} introduzidos na forma sulfato de alumínio e desse modo manter a basicidade necessária para a formação da zeólita. Com este objetivo, elevou-se o número de moles de Na_2O adicionado na mistura reacional de 0,1 para 0,25 moles (para cada 20 moles de SiO_2), pois cada mol de íons Al^{3+} consomem 3 moles de íons OH^- para ser neutralizado (SZOSTAK, 1989). Como os grupos OH^- são introduzidos a partir da fonte de sódio (Na_2O) é necessário alterar o parâmetro “a” da composição da mistura reacional em função da fonte de Al, conforme especificado na tabela 3.

Tabela 3 - Composições preparadas na mistura reacional

Composições	
Fonte de Al	Composição molar de Na_2O no gel (a)
Sulfato de alumínio	0,25
Pseudobohemita	0,1

Fonte: Autor, 2011.

Na tabela 4, apresentam-se os códigos das amostras para as diferentes condições de sínteses utilizadas no trabalho.

Tabela 4 - Sínteses de ferrierita com diferentes concentrações de sementes, direcionadores e fontes de alumínio

Amostra	Direcionador	Conc. de Sementes*	Fontes de Al
FerS5EDSA	Etilenodiamina	5%	Sulfato de alumínio
FerS10EDSA		10%	
FerS15EDSA		15%	
FerS5PYSA	Pirrolidina	5%	
FerS10PYSA		10%	
FerS15PYSA		15%	
FerS5EDPS	Etilenodiamina	5%	Pseudoboheimita
FerS10EDPS		10%	
FerS15EDPS		15%	
FerS5PYPS	Pirrolidina	5%	
FerS10PYPS		10%	
FerS15PYPS		15%	

Fonte: Autor, 2011

Nota: * A concentração de sementes com base na massa de sílica adicionada..

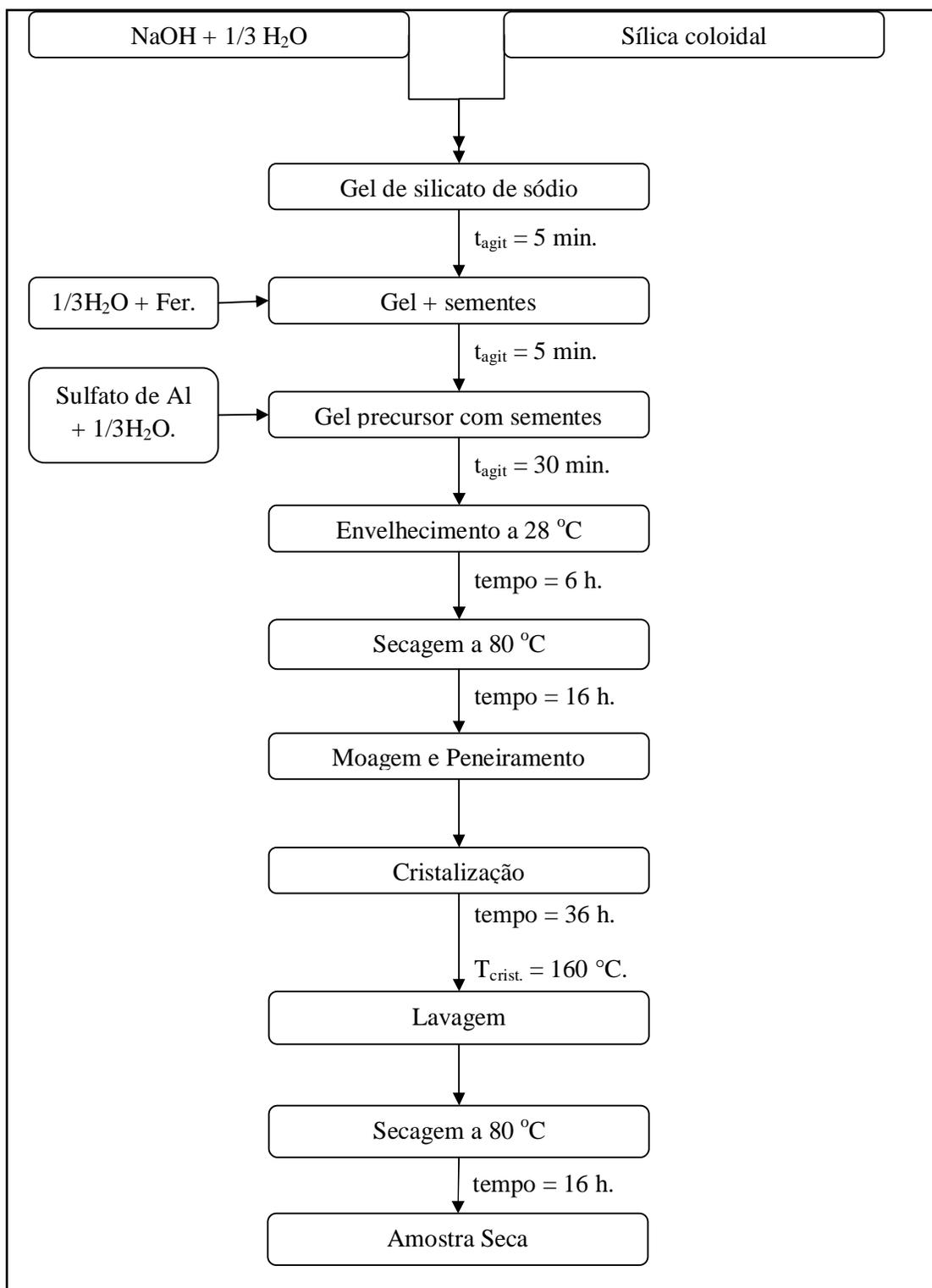
3.3 Procedimentos de preparação do gel e cristalização

3.3.1 Utilizando-se sulfato de alumínio (SA)

O processo de sínteses foi iniciado com a dissolução do NaOH em 1/3 da água requerida na síntese, seguida pela adição da sílica coloidal sob agitação por um período de 5 min. Posteriormente foi adicionada as sementes da ferrierita na forma de uma suspensão (obtida pela dispersão destas em um 1/3 da água total a ser utilizada na síntese), resultando na solução I.

A solução II foi obtida dissolvendo a massa correspondente de sulfato de alumínio em 1/3 da água restante para a preparação do gel, finalmente as soluções I e II foram misturadas e homogeneizadas por agitação por período de 30 min. Após a agitação, o gel formado foi submetido a um processo de envelhecimento a temperatura ambiente por 6 h, obtendo-se o gel de síntese úmido.

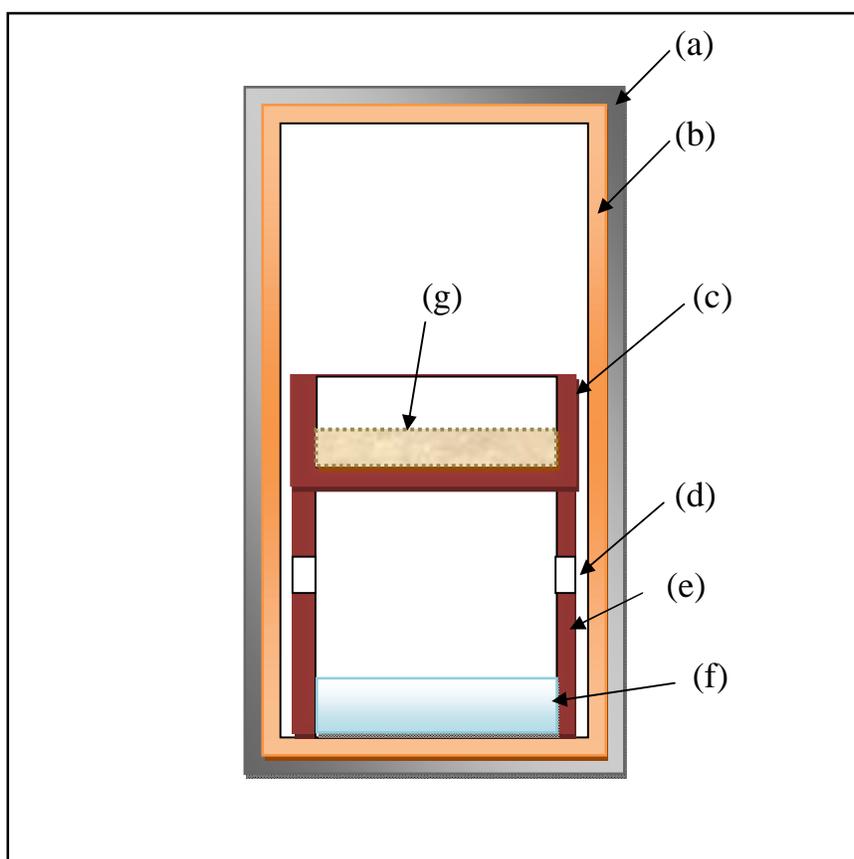
As próximas etapas do processo consistem na secagem do gel úmido, para retirar a umidade, a uma temperatura de 80 °C por um período de 16 horas. Após o processo de secagem, o gel passa por um estágio de trituração em almofariz com pistilo e peneiramento utilizando uma peneira de 80 mesh, sendo que a fração de material que passou na peneira foi utilizada nos experimentos de cristalização. Um resumo geral do procedimento de preparo do gel seco e de cristalização é apresentado na figura 9.

Figura 9 - Processo de sínteses utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio.

Fonte: Autor, 2011.

Após a uniformização do gel seco, 6 gramas do material foi colocado num recipiente de teflon, conforme ilustrado na figura 10, sendo em seguida submetido ao processo de cristalização. O recipiente de teflon que continha o gel seco foi suportado numa base cilíndrica de teflon de modo a evitar o contato do gel seco com a fase líquida que se encontra na base do copo que reveste a autoclave de aço. No fundo deste copo de teflon foi colocado um volume de 15 mL de uma solução aquosa de direcionador orgânico (etilenodiamina ou pirrolidina). A solução de direcionador foi preparada pela diluição deste na proporção 1:1 em volume em água destilada, conforme procedimento utilizado por Cheng et al. (2009a). A cristalização do gel seco foi realizada a 160°C por 36 horas em condições estáticas.

Figura 10 - Diagrama esquemático de uma autoclave: (a) autoclave de aço, (b) reator de teflon, (c) vaso de teflon, (d) orifício inferior, (e) suporte de teflon, (f) solução e (g) gel amorfo.



Ao final do processo de cristalização, a autoclave era retirada da estufa e submetida a um resfriamento brusco com água corrente. O material sólido resultante (conteúdo do recipiente de teflon superior) foi lavado e filtrado diversas vezes até que o pH do filtrado atingiu a concentração de aproximadamente 7. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 80°C por um período de 6 horas.

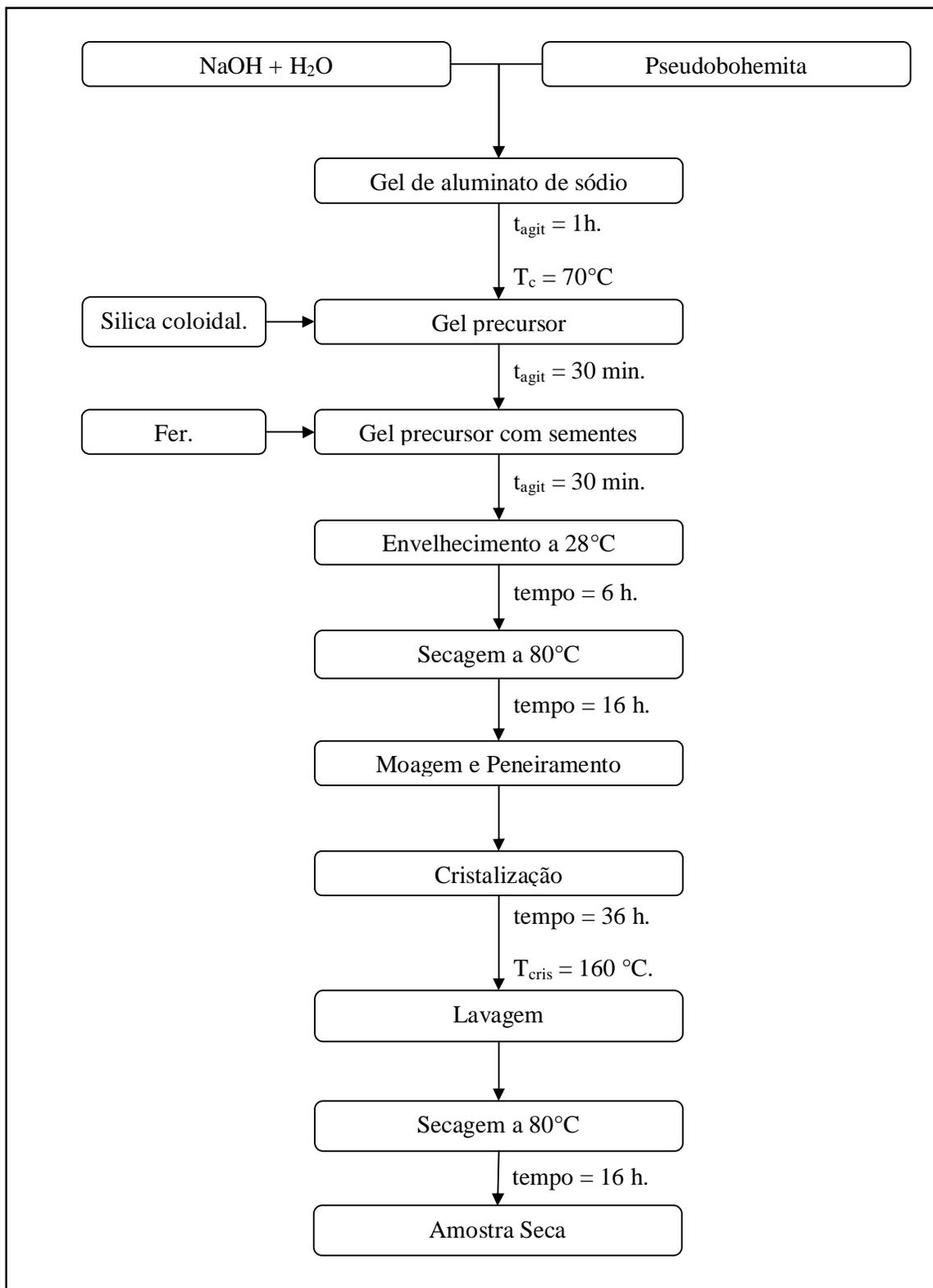
3.3.2 Utilizando-se pseudobohemita (PS)

O processo de preparação do gel, foi iniciado com a dissolução da fonte de Na, na forma de NaOH, na quantidade total de água requerida na síntese e seguido da adição da pseudobohemita. A solução resultante foi aquecida a 70°C, mantendo-se a suspensão sob agitação, por 1 hora. Após essa etapa, adiciona-se a sílica coloidal ao sistema, permanecendo a agitação por mais 30 min. Finalmente, foram acrescentadas as sementes de ferrierita a mistura reacional obtida nas etapas anteriores e a mistura resultante foi agitada por mais 30 min. O gel resultante deste procedimento foi submetido a um envelhecimento por um período de 6 horas a temperatura ambiente.

Após o processo de envelhecimento, o gel úmido foi submetido a um tratamento similar ao realizado para os géis sintetizados com sulfato de alumínio, descrito na secção 3.4.1. Um resumo geral do procedimento de preparo do gel seco com pseudobohemita e dos experimentos de cristalização é apresentado na figura 11.

De forma análoga, os procedimentos de cristalização, recuperação e secagem das amostras com pseudobohemita foram idênticos aos das amostras sintetizadas com sulfato de alumínio.

Figura 11 - Processo de sínteses utilizando pseudoboemita



3.4 Caracterizações dos materiais obtidos

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras da zeólita ferrierita foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 2 – 40° com velocidade de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ com um passo de 0,02 graus.

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectro de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da SHIMADZU utilizando-se o método de pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Os resultados apresentados neste trabalho se restringem a faixa de 1350 a 500 cm^{-1} , que é a região onde aparecem as principais bandas associadas às estruturas dos materiais em estudo.

3.4.3 Métodos térmicos

As análises foram realizadas em uma termobalança da SHIMADZU modelo DTG-60, com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de ambiente até $700\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se atmosfera dinâmica de N_2 , na vazão de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Em todas as corridas utilizaram-se cadinhos de alumina de $70\text{ }\mu\text{l}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

A partir das curvas termogravimétricas (TG) da zeólita ferrierita, na forma não calcinada, foram determinadas as quantidades de água intracristalina presentes nas amostras, definindo à melhor faixa temperatura para a ativação destes materiais antes dos testes catalíticos.

3.4.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

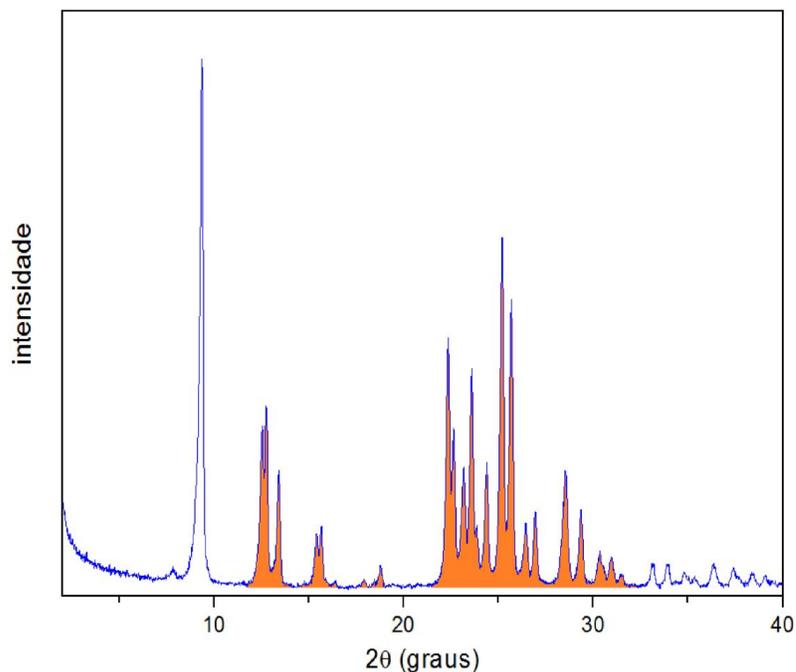
As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da SHIMADZU instalado no Departamento de Física da UFAL. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada na porta-amostra.

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Difração de raios x (DRX)

De forma geral os sólidos obtidos na etapa de cristalização apresentaram no difratograma de raios X, picos de difração característicos da estrutura Ferrierita. Na figura 12 mostra-se o difratograma de raios X correspondente à amostra utilizada como semente, amostra da zeólita ferrierita comercial produzida pela *Zeolyst Internacional*, na forma amoniacal, a mesma, apresentou o maior valor da somatória das áreas dos picos selecionados para a região: 2θ de 11,5 a 32,5. Esta amostra foi selecionada como amostra padrão para referenciar os valores de cristalinidade das outras amostras preparadas no trabalho.

Figura 12 - Difratograma de raios X da amostra da zeólita ferrierita comercial produzida pela Zeolyst Internacional



Fonte: Autor, 2011.

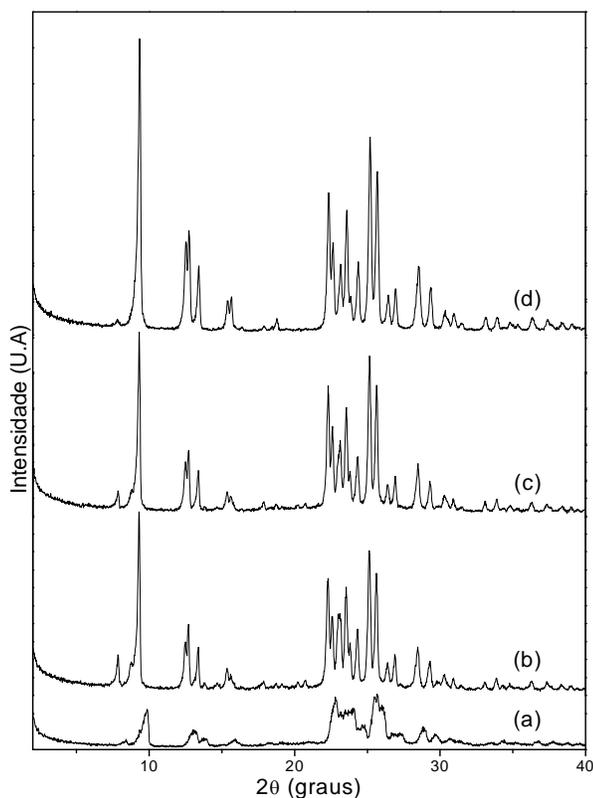
4.1.1 Modificação no teor de semente durante o processo de cristalização com diferentes direcionadores presentes utilizando pseudoboemita como fonte de alumina.

Foram sintetizadas amostras com diferentes teores de semente utilizando uma mistura reacional correspondente a: $x\text{FER} : 0,1\text{Na}_2\text{O} : 20\text{SiO}_2 : 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{H}_2\text{O}$, x : 5, 10, 15% modificando o direcionador utilizado na mistura reacional.

4.1.1.1 Material obtido utilizando-se etilenodiamina como direcionador.

Na figura 13 são apresentados os difratogramas de difração de raios X, correspondentes as amostras sintetizadas com os diferentes teores de sementes. Além destas amostras, encontram-se representada nesta figura a DRX da zeólita ferrierita comercial, utilizada como padrão.

Figura 13 - Difratograma de raios X: (a) Teor de semente 5%, (b) Teor de sementes 10% (c) Teor de sementes 15% utilizando pseudoboemita como fonte de alumina (d) amostra de ferrierita comercial



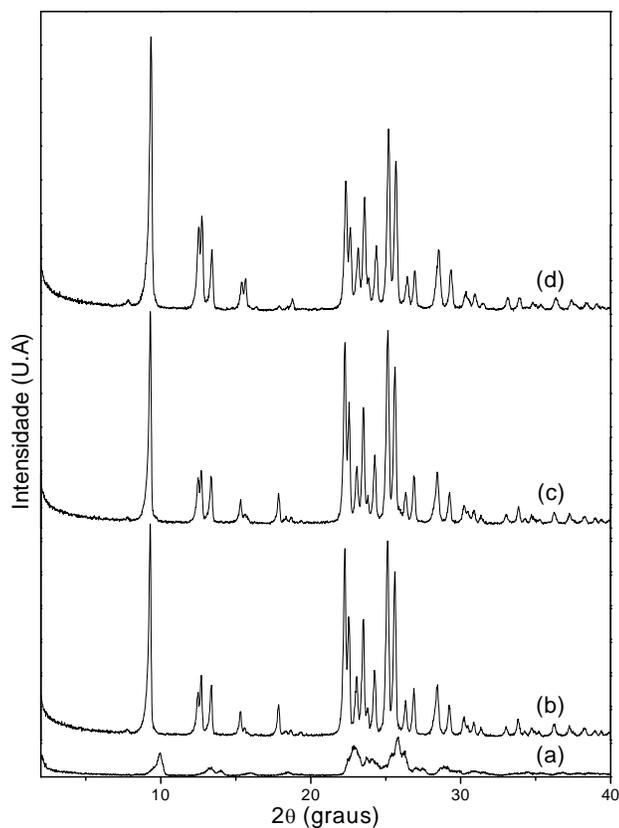
Fonte: Autor, 2011.

Na figura 13, observa-se que as amostras sintetizadas, quando comparadas em relação a ferrierita comercial (d), apresentam picos característicos da zeólita ferrierita. A cristalinidade relativa das amostras refere-se a um 94 - 96% em relação à amostra comercial para as amostras com teores de sementes superiores a um 10%.

4.1.1.2 Material obtido utilizando-se pirrolidina como direcionador.

Na figura 14, encontram-se os difratogramas de difração de raios-x obtidos após análises das amostras sintetizadas com diferentes teores de sementes e utilizando pirrolidina como direcionador. Nestes difratogramas é possível observar picos muito bem definidos, sendo todos característicos da zeólita ferrierita, as amostras foram encontradas homogêneas com altas percentagens de cristalinidade.

Figura 14 - Difratograma de raios X: (a) Teor de semente 5%, (b) Teor de sementes 10% (c) Teor de sementes 15% utilizando pseudoboehemita como fonte de alumina e pirrolidina (d) amostra de ferrierita comercial



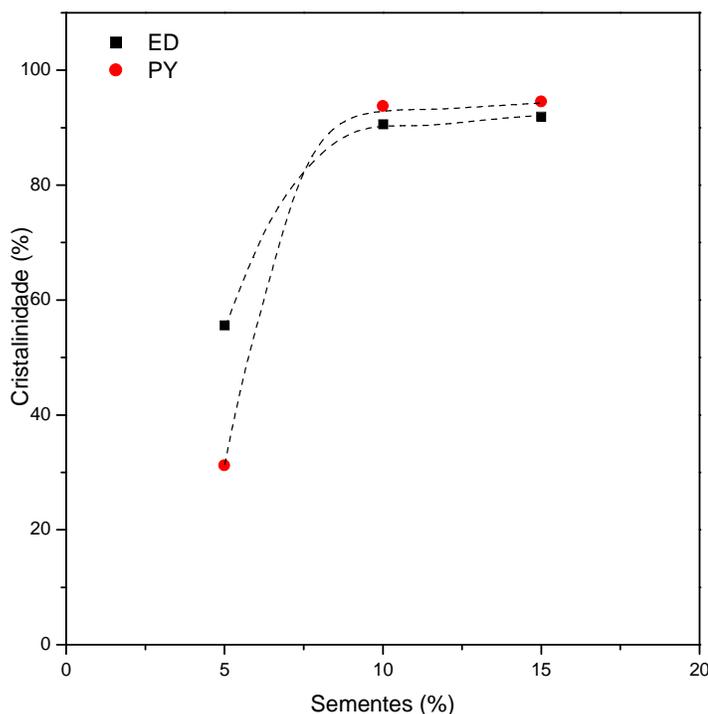
Fonte: Autor, 2011.

As amostras de ferrierita cristalizaram para teores de sementes superiores a um 10%. Para teores menores, foram observados halos nas regiões de aparecimentos dos picos característicos, sem a formação dos picos de difração da estrutura ferrierita.

4.1.1.3 Influência do tipo de direcionador na síntese de zeólita ferrierita com sementes

Na figura 15, apresenta-se a percentagem de cristalinidade das amostras sintetizadas a partir de um gel contendo pseudoboemita em função do teor de sementes (% de sementes) e teor fixo de direcionador.

Figura 15 - Cristalização da ferrierita com diferentes % de sementes e com modificação na fonte de direcionador utilizando pseudoboemita como fonte de alumínio



Fonte: Autor, 2011.

Na figura acima é possível observar que os perfis de cristalização são semelhantes, no qual o teor de sementes influenciou no grau de cristalinidade dos materiais formados e quando comparadas os precursores orgânicos, notou-se que

as amostras com etilenodiamina apresentaram um maior grau de cristalização. E para teores superiores a 10 % de sementes não se observou modificações significativas nas intensidades relativas às formações cristalinas.

4.1.2 Modificação no teor de semente durante o processo de cristalização com diferentes direcionadores presentes utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina.

Foram sintetizadas amostras com diferentes teores de semente utilizando uma mistura reacional correspondente a: $x\text{FER} : 0,25\text{Na}_2\text{O} : 20\text{SiO}_2 : 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{H}_2\text{O}$, modificando o direcionador utilizado na mistura reacional e utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina. A continuação apresentam-se os resultados obtidos.

4.1.2.1 Material obtido utilizando-se etilenodiamina como direcionador.

A figura 16 apresenta os diagramas de difração de raios-x das amostras obtidas a partir de géis que foram sintetizados utilizando como fonte de alumínio; sulfato de alumínio e etilenodiamina como direcionador e os teores de 5, 10 e 15% de sementes comparados com a amostra da zeólita comercial. Estes difratogramas apresentam picos bem definidos na região característica da zeólita ferrierita. Os resultados dos valores de cristalinidade encontram-se apresentados na tabela 8 (anexo 01). Para estas sínteses o teor de semente adicionado ao sistema não foi significativo, pois a cristalinidade do material permaneceu na mesma região de cristalinidade, aproximadamente 96% de cristalinidade.

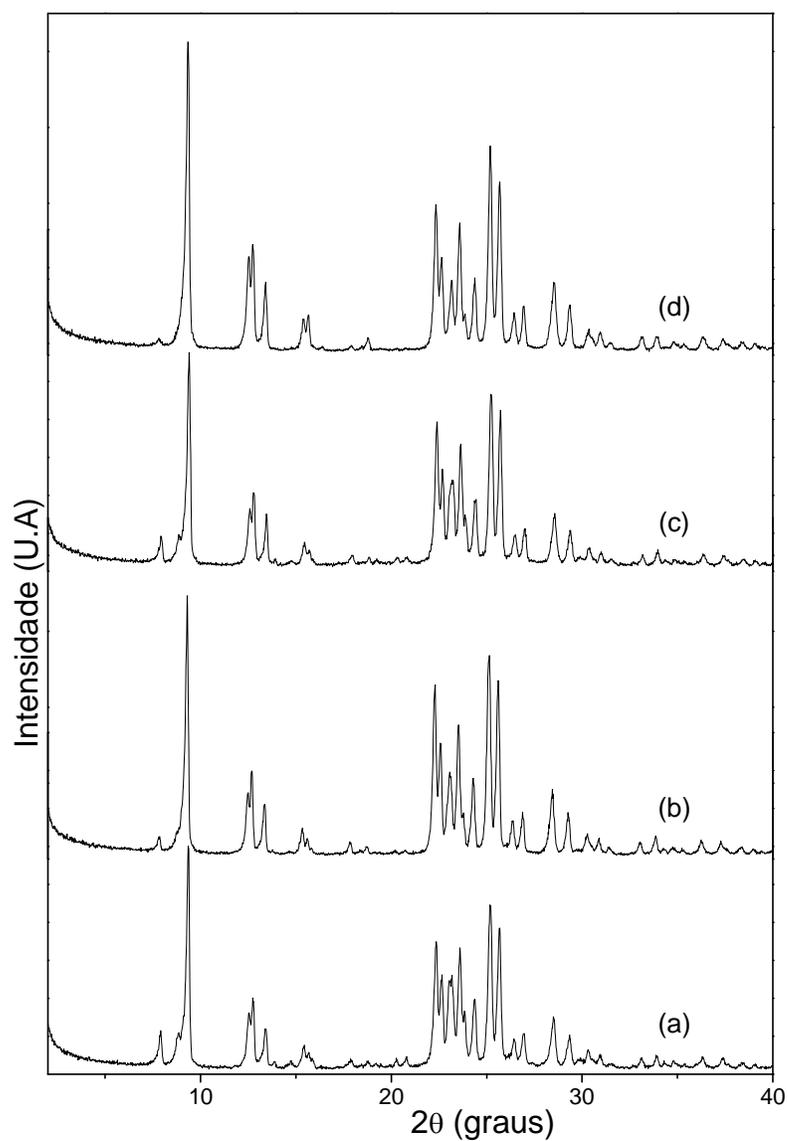
4.1.2.2 Material cristalizado utilizando-se pirrolidina como direcionador.

A figura 17 apresenta os diagramas de difração de raios-x das amostras obtidas a partir de géis que foram sintetizados utilizando como fonte de alumínio; sulfato de alumínio e pirrolidina como direcionador e os teores de 5, 10 e 15% de sementes comparados com a amostra da zeólita comercial.

Nesta figura citada, nota-se a presença de halos característicos na região de cristalização da zeólita ferrierita não sendo observada a cristalização completa do

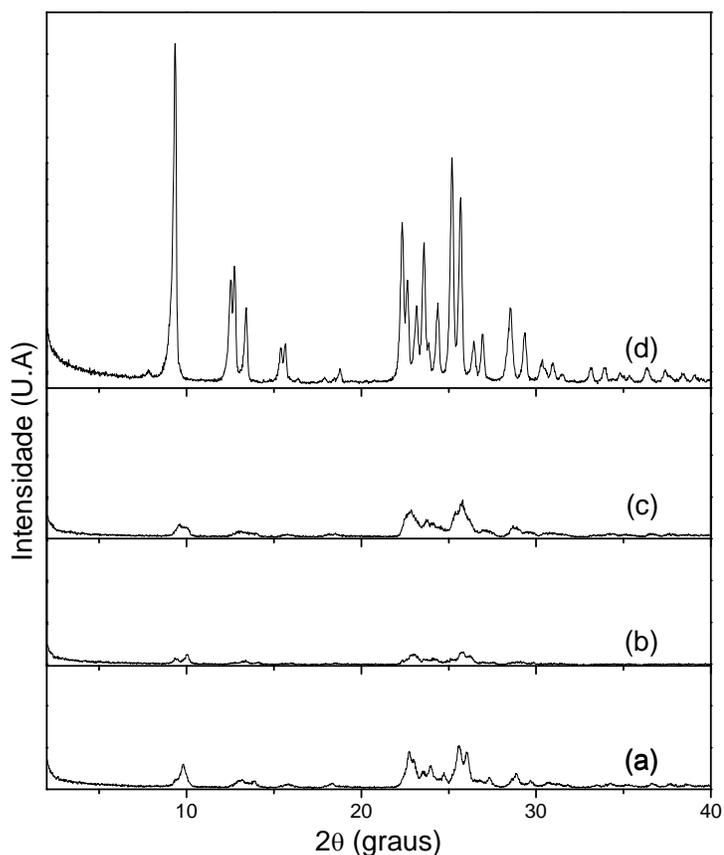
material. Assim, não foi observada uma cristalização do material para os teores de 5, 10 e 15% de sementes.

Figura 16 - Difratoograma de raios X: (a) amostra com fonte de Al (sulfato de alumínio), direcionador (etilenodiamina) e 5% de teor de sementes; (b) 10% de teor de sementes, (c) 15% de teor de sementes e (d) amostras de ferrierita comercial



Fonte: Autor, 2011.

Figura 17 - Difratoograma de raios X: (a) amostra com fonte de Al (sulfato de alumínio), direcionador (pirrolidina) e 5% de teor de sementes; (b) 10% de teor de sementes, (c) 15% de teor de sementes e (d) amostras de ferrierita comercial



Fonte: Autor, 2011.

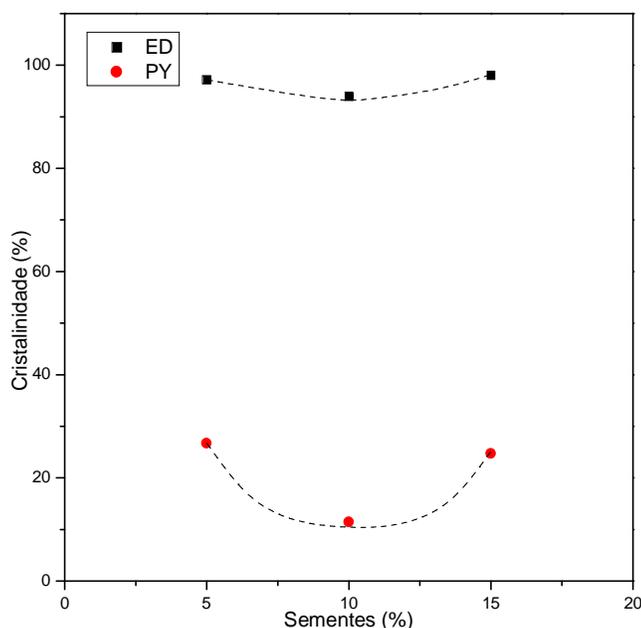
No anexo 01, encontram-se apresentadas às medidas de cristalinidade obtida para as diferentes amostras sintetizadas.

4.1.2.3 Influência da fonte de direcionador na síntese de zeólita ferrierita

Na Figura 18, apresentam-se as curvas de cristalização do sistema xFER : $0,25\text{Na}_2\text{O} : 20\text{SiO}_2 : 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{H}_2\text{O}$, obtidas com diferentes percentuais de sementes e utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina e com diferentes direcionadores.

Nesta ilustração pode-se relacionar a direta influencia entre as fontes precursoras de Si e Al e o agente de direcionamento estrutural, onde a acesso aos cátions de compensação e a conformação estrutural das aminas podem ter comprometido a formação da fase FER ou pela diferença de basicidade, que por ser mais básica, a etilenodiamina acelerou o processo de solubilização das espécies e nucleação no sistema reacional favorecendo a aceleração da estrutura FER quando comparado com o direcionador pirrolidina. Como apenas a síntese na presença de etilenodiamina apresentarem resultados significativos nas cristalinidades, às análise complementares serão realizadas somente a esses materiais.

Figura 18 - Curvas de cristalização do sistema $x\text{FER} : 0,25\text{Na}_2\text{O} : 20\text{SiO}_2 : 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{H}_2\text{O}$, com diferentes percentuais de sementes e utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumina



Fonte: Autor, 2011.

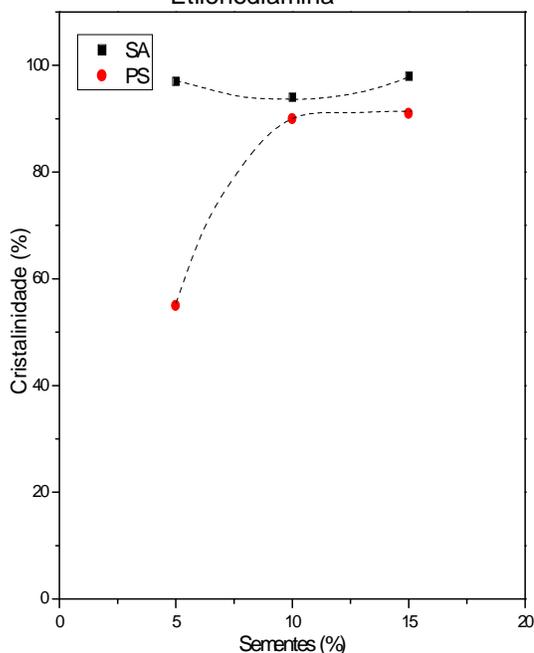
4.1.3 Influência da fonte de alumina na cristalização da zeólita ferrierita

Nas figuras 19 e 20, observa-se a influência da fonte de alumina no processo de cristalização utilizando dois direcionadores diferentes, etilenodiamina e pirrolidina respectivamente. Nestas figuras é possível observar que a cristalização, para ambos os casos, sofre uma influência da fonte dos reagentes. De forma geral o material aumenta a cristalinidade na medida em que o teor de sementes aumenta, com

exceção da amostra obtida utilizando sulfato de alumina e pirrolidina como direcionador, estas amostras obtiveram aproximadamente 22 % de cristalinidade para todas as amostras sem influência do teor de semente.

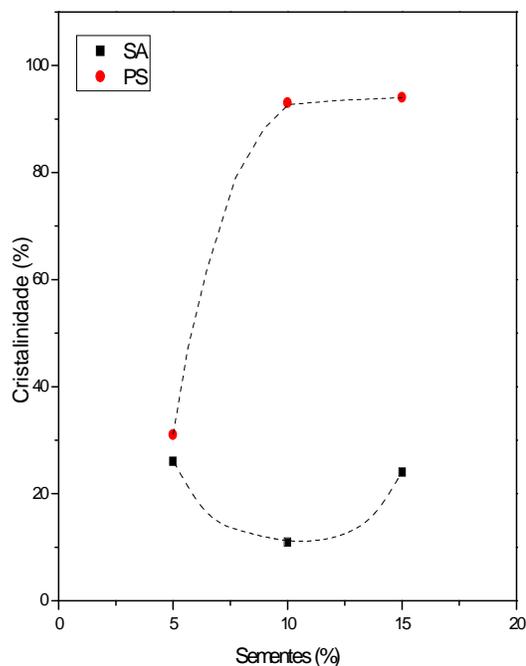
De acordo com a figura 19, observa-se que a utilização de etilenodiamina promoveu a cristalização da zeólita ferrierita. Já a utilização da pirrolidina promoveu a cristalização do material com a pseudoboemita (figura 20). A cristalinidade apresentada pelas amostras deve-se à presença de semente incorporada ao gel, no caso da pirrolidina. Ao comparar estes resultados com os obtidos na figura 20, pode-se afirmar que além do direcionador orgânico a fonte de alumínio utilizada, foi determinante na cristalização da zeólita ferrierita.

Figura 19 - Cristalinidade da zeólita ferrierita em função da % de sementes e com diferentes fontes de alumínio. Etilenodiamina



Fonte: Autor, 2011.

Figura 20 - Cristalinidade da zeólita ferrierita em função da % de sementes e com diferentes fontes de alumínio. Pirrolidina



Fonte: Autor, 2011.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

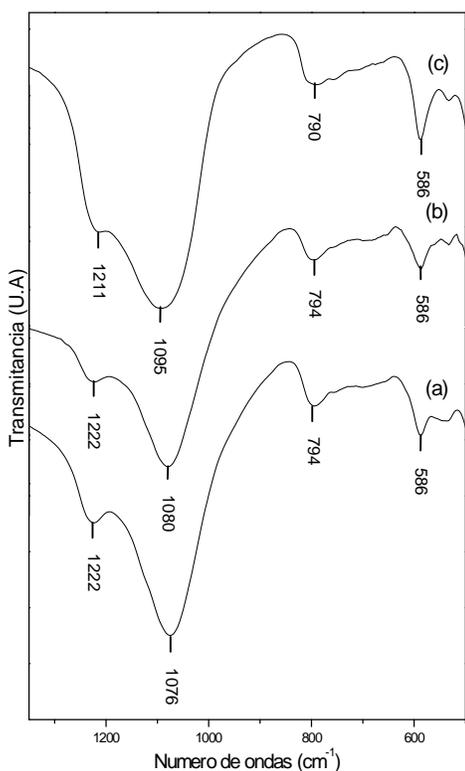
As figuras 21 e 22 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 1350 a 500 cm^{-1} das amostras sintetizadas a partir de géis

utilizando pseudobohemita como fonte de alumínio e com etilenodiamina e pirrolidina, respectivamente, como agente estrutural.

Estes espectros apresentam bandas características da zeólita ferrierita (LONG et al., 2000, LERCHER; JENTYS, 2007, CHENG et al., 2009b). As atribuições para as diferentes bandas de absorção observados nestas análises foram realizadas de acordo com as referências citadas e estão sumarizados na tabela 5.

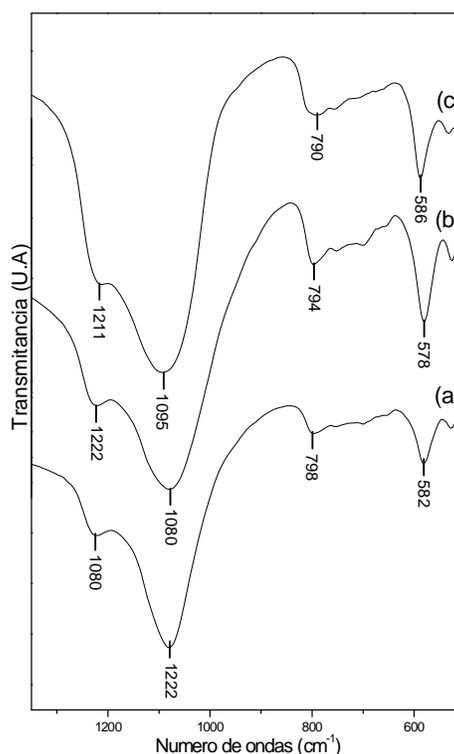
Os espectros das figuras 21 e 22 apresentam uma banda em torno de 1222 cm^{-1} , banda que é atribuída a vibração assimétrica externa das ligações T-O (T=Si,Al). Esta região do espectro é típica da zeólita ferrierita (CHENG et al., 2009b), a banda de 1100 cm^{-1} é atribuída a vibração interna assimétrica. Já as bandas na faixa de espectro 790 e 600 cm^{-1} , demonstram um estiramento simétrico e uma distorção do anel duplo, respectivamente.

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho com pseudobohemita, etilenodiamina: (a) 10%; (b) e 15% de sementes; (c) FER comercial



Fonte: Autor, 2011.

Figura 22 - Espectro na região do infravermelho com pseudobohemita, pirrolidina: (a) 10%; (b) e 15% de sementes; (c) FER comercial



Fonte: Autor, 2011.

Os espectros das amostras analisadas possuem valores de bandas relativamente próximos ao padrão utilizado neste trabalho. A resolução das vibrações de IR é maior para os monocristais de sílica presentes na zeólita FER. Essas vibrações aparecem nas faixas de $1082-1235\text{ cm}^{-1}$ e $500-830\text{ cm}^{-1}$, indicando a formação deste material zeolítico (LONG et al., 2000).

A figura 23 apresenta o espectro na região do infravermelho das amostras sintetizadas utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio e etilenodiamina, como agente direcionador com uma variação de sementes de FER (5,10 e 15%). Os espectros obtidos apresentam bandas características da zeólita ferrierita nas regiões de $1250 - 950\text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico); $950-650\text{ cm}^{-1}$ (estiramento simétrico) e $650-520\text{ cm}^{-1}$ (duplo anel), no trabalho apresentado por Lercher e Jentys (2007). Estes resultados encontram-se em concordância com os resultados obtidos nos difratogramas de difração de raios-X.

A tabela 5 mostra todos os valores das bandas para as amostras com cristalinidade superior a 90%.

Figura 23 - Espectro na região do infravermelho com sulfato de alumínio, etilenodiamina: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15% de sementes e (d) FER comercial

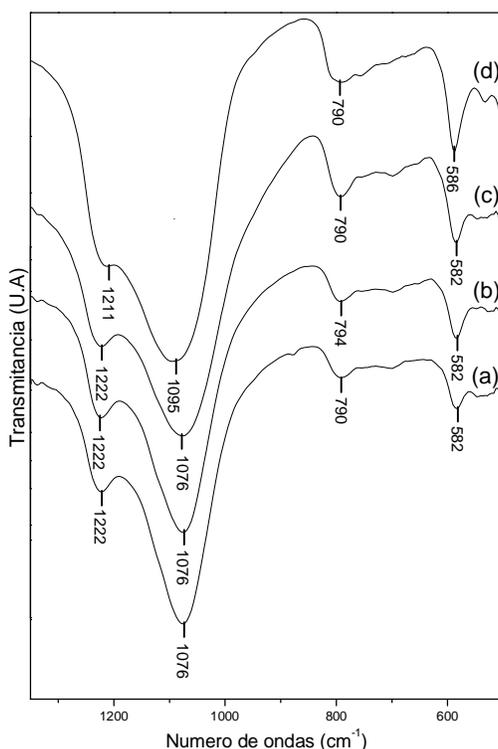


Tabela 5 - Atribuição para as principais bandas de absorção na região do infravermelho na faixa de 1350 a 500 cm^{-1}

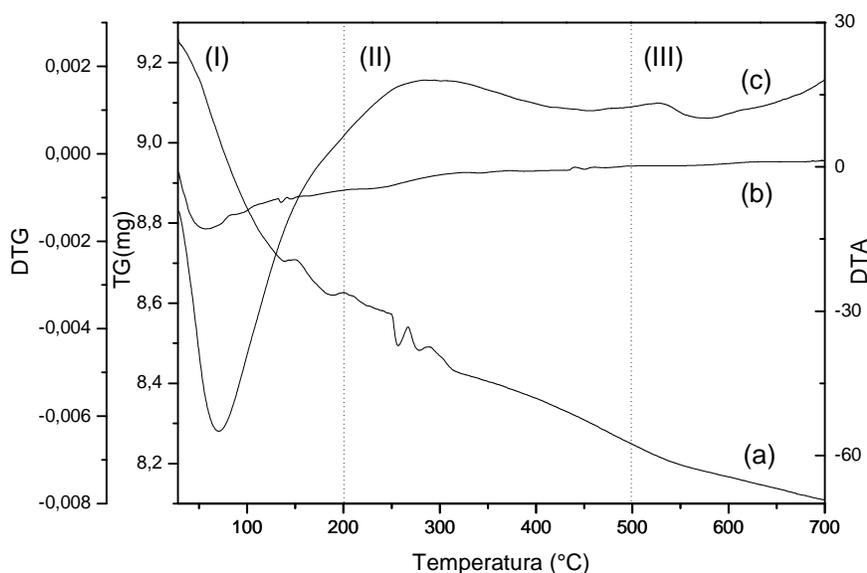
Atribuições	AMOSTRAS							
	FerS10EDPS	FerS15EDPS	FerS10PYPS	FerS15PYPS	FerS5EDSA	FerS10EDSA	FerS15EDSA	Fer Comercial
Tipo de Vibração:	Número de onda (cm^{-1})							
<u>Interna aos tetraedros</u>								
Estiramento Assimétrico	1076	1080	1080	1080	1076	1076	1076	1095
Estiramento Simétrico	586	586	582	578	582	582	582	586
<u>Externas aos Tetraedros</u>								
Estiramento Assimétrico	1222	1222	1222	1222	1222	1222	1222	1211
Estiramento Simétrico	794	794	798	794	790	794	790	790

Fonte: Autor, 2011.

4.3 Análises térmicas

Na figura 24 estão apresentadas as curvas de análises termogravimétricas, para a amostra padrão, amostra comercial, da zeólita ferrierita. É possível observar uma primeira perda, significativa, de massa do material analisado. Essa redução de massa nos primeiros 200°C, segundo a literatura, decorre da dessorção da água da zeólita, sinalizando a ocorrência de uma reação endotérmica, proveniente da rede cristalina do material zeolítico.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da zeólita ferrierita comercial não calcinada, mostrando as perdas de massa da amostra (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG



Fonte: Autor, 2011.

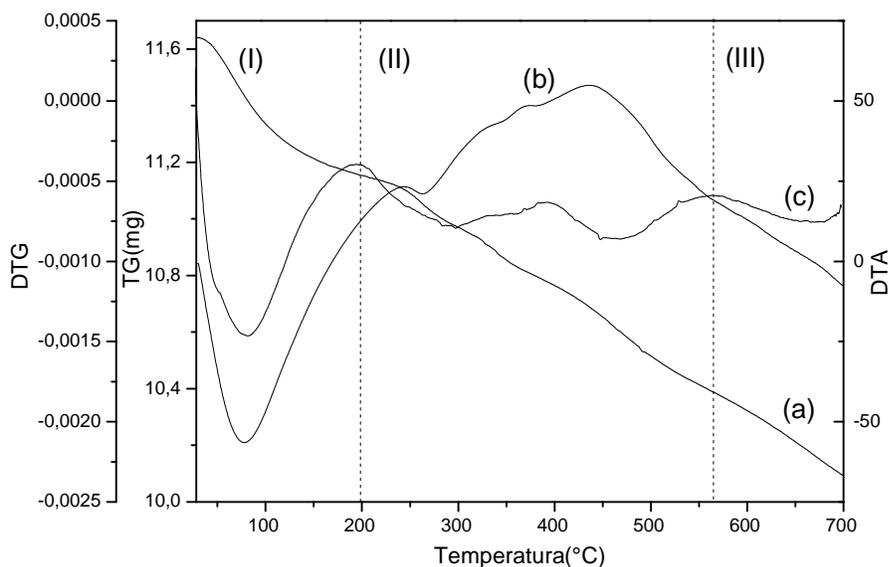
A amostra padrão, ferrierita comercial, utilizada neste trabalho, não possui direcionador estrutural (decomposição de material orgânico) por estar na forma amoniacal. Ao aquecer a amostra ocorre a liberação íons NH_3 , aumentando assim, a inclinação da curva termogravimétrica nas amostras sintetizadas.

As figuras 25 e 26, que possuem as mesmas fontes de alumínio e direcionador orgânico, modificando apenas o teor de sementes (10 e 15% respectivamente), apresentaram perfis de DTA e DTG similares, e isto significa que o aumento no teor de sementes não promoveu modificações significativas da perda

de massa do material, precisamente pela semente não estar com o direcionador ocluído e sem na forma amoniacal.

Na primeira etapa desses gráficos, observa-se apenas a liberação de água intracristalina destes materiais (até 200°C). Já na etapa seguinte, a reação exotérmica do processo, sugere que deve esta ocorrendo à liberação de material orgânico dentro da zeólita, o direcionador pode estar volatilizando conforme o aumento da temperatura (até 570°C). Na etapa III, se dá a remoção do direcionador orgânico no interior dos poros.

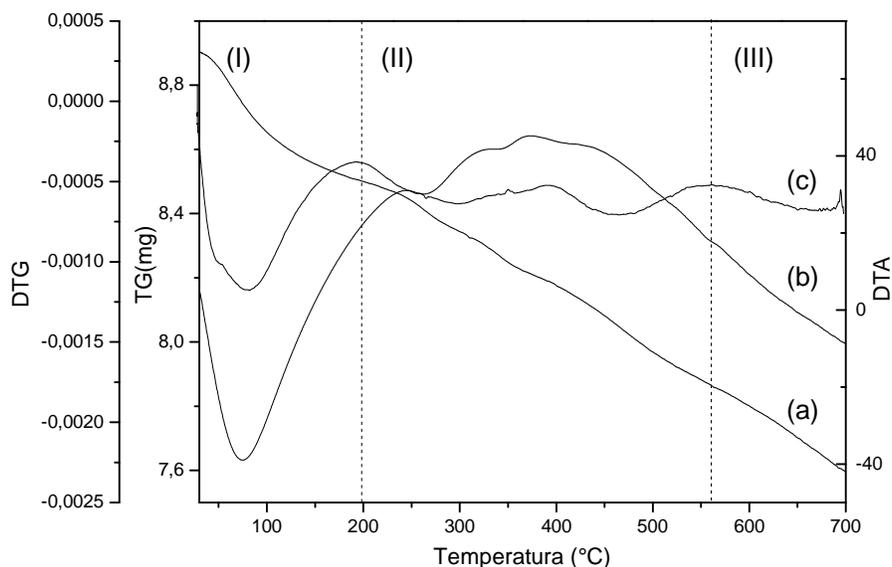
Figura 25 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, etilenodiamina e 10% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG



Fonte: Autor, 2011.

No seu estudo realizado em 2001, Gopal et al. observaram que em uma amostra seca, o primeiro pico é referente à decomposição do direcionador orgânico mais fracamente ou moderadamente ligado a estrutura. Já o segundo pico, mostra a decomposição do material orgânico ligado fortemente ao material e o ultimo pico, refere-se a combustão de resíduos adsorvidos no material zeolítico.

Figura 26 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboheimita, etilenodiamina e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG

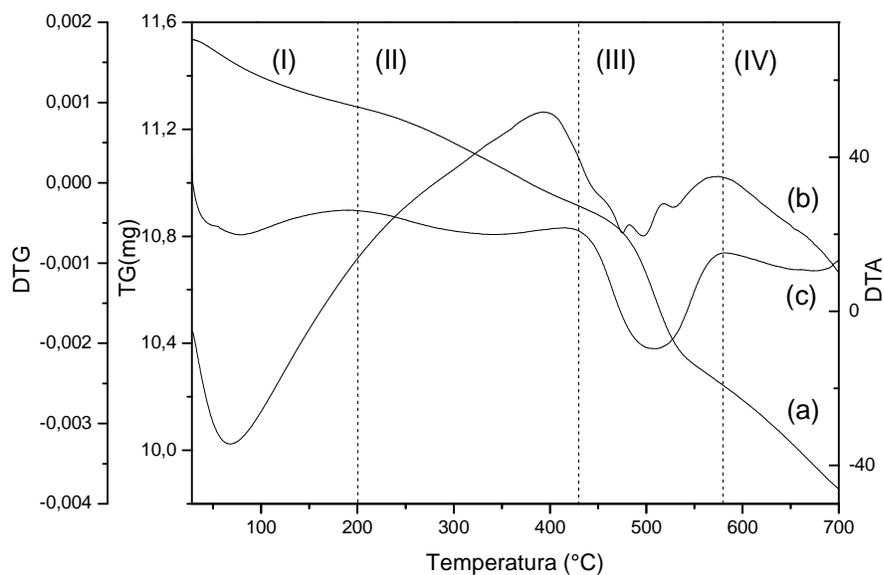


Fonte: Autor, 2011.

Nas figuras 27 e 28 é possível verificar as mesmas fontes de alumínio e direcionador (pseudoboheimita e pirrolidina), sendo diferenciados apenas pelo teor de sementes (10 e 15%), onde podem ser observados quatro estágios de redução de massa, que podem ser correlacionados ao estudo de Gopal (2001). Os mesmos são observados abaixo:

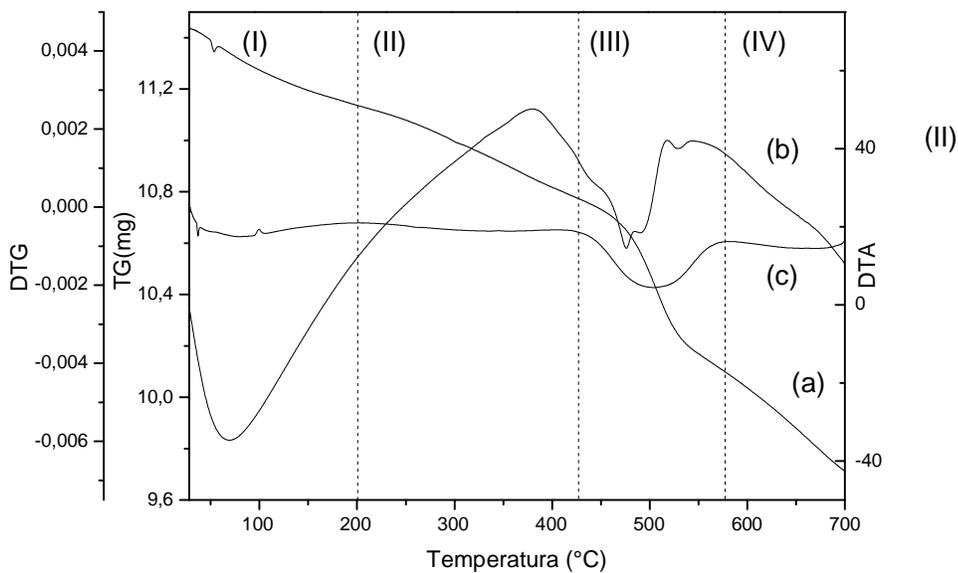
- a) A dessorção endotérmica da água até 200°C;
- b) A dessorção do direcionador ligado mais fracamente à estrutura (reação exotérmica);
- c) A dessorção do direcionador intracristalino ou degradação do material ligado a estrutura cristalina (reação exotérmica);
- d) Remoção por arraste dos fragmentos produzidos na decomposição do material orgânico.

Figura 27 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, pirrolidina e 10% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG



Fonte: Autor, 2011.

Figura 28 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com pseudoboemita, pirrolidina e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG



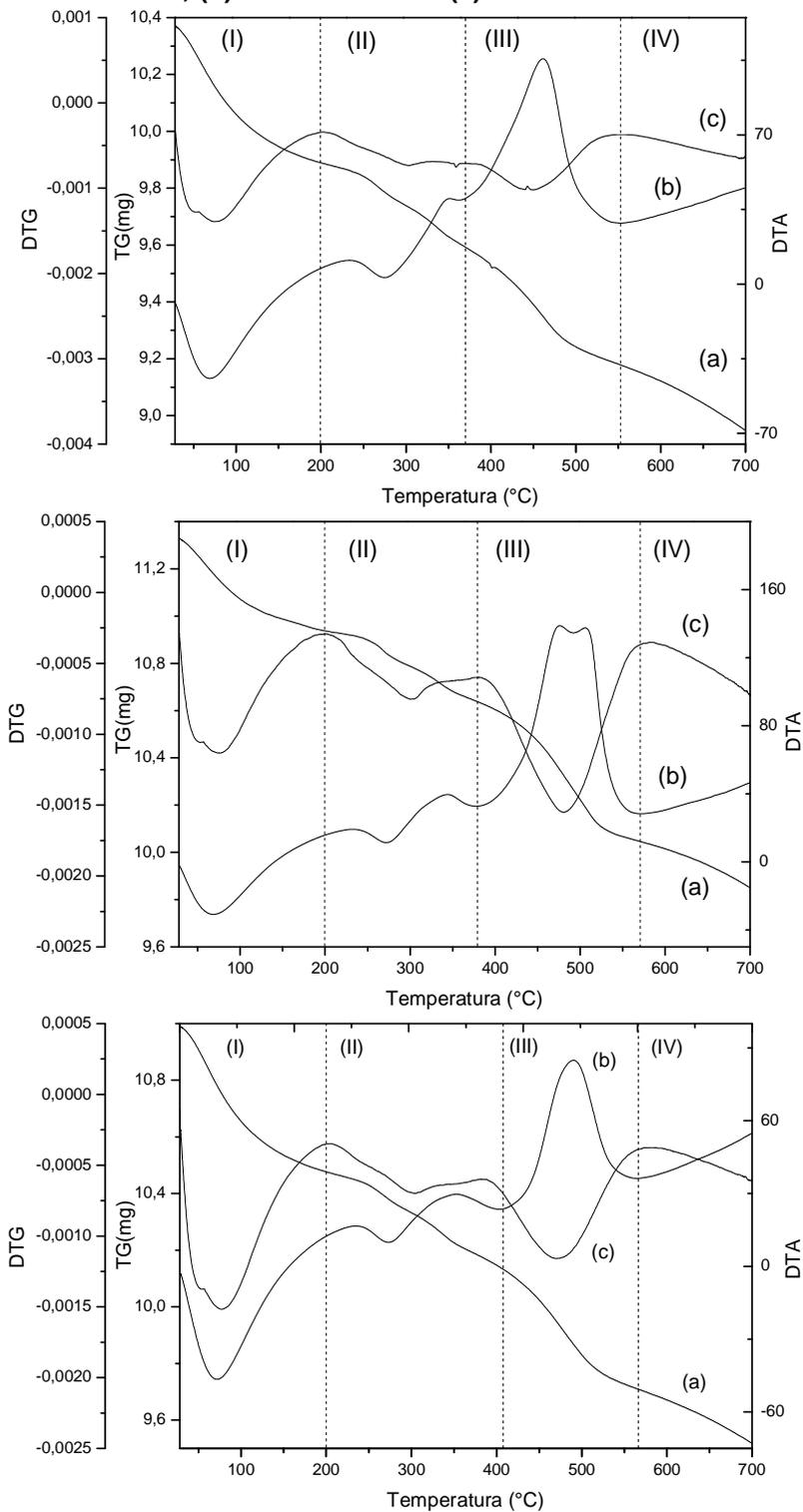
Fonte: Autor, 2011.

No trabalho de Vaudry et al. (1997), a síntese da zeólita beta foi realizada utilizando tetraetilamonio como direcionador orgânico. Foi relatado, o indicativo de 4 etapas de redução de massa do material, onde a primeira corresponde a perda de água presente na amostra, na segunda e terceira etapa ocorre a decomposição do material orgânico e a quarta etapa refere-se a combustão dos resíduos de amina fortemente adsorvidos nos sítios ácidos.

A figura 29 apresenta as amostras sintetizadas com sulfato de alumínio e etilenodiamina, variando apenas sua razão de sementes (5, 10 e 15%). Como apresentado por Vaudry et al. (1997), a primeira perda de massa, esta relacionada à liberação das moléculas de água do sistema. Já a segunda redução de massa, se deve ao processo de decomposição do material orgânico presente na ferrierita. A terceira etapa se inicia quando ocorre a decomposição do direcionador orgânico fortemente ligado as moléculas que constituem o material e a última perda de massa é relacionada a eliminação do coque presente na ferrierita.

As amostras sintetizadas com etilenodiamina e sulfato de alumínio não apresentaram variação considerável de perda de massa. Isso pode ser devido ao material sintetizado, que apresentou cristalinidade similar para todos os teores de sementes utilizados (5, 10 e 15%).

Figura 29 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra com sulfato de alumínio, etilenodiamina com 5%, 10% e 15% de sementes, onde: (a) curva de TG; (b) curva de DTA e (c) curva de DTG



Fonte: Autor, 2011.

Tabela 6 - Faixas de temperatura e perdas de massas obtidas através das curvas de TG/DTG

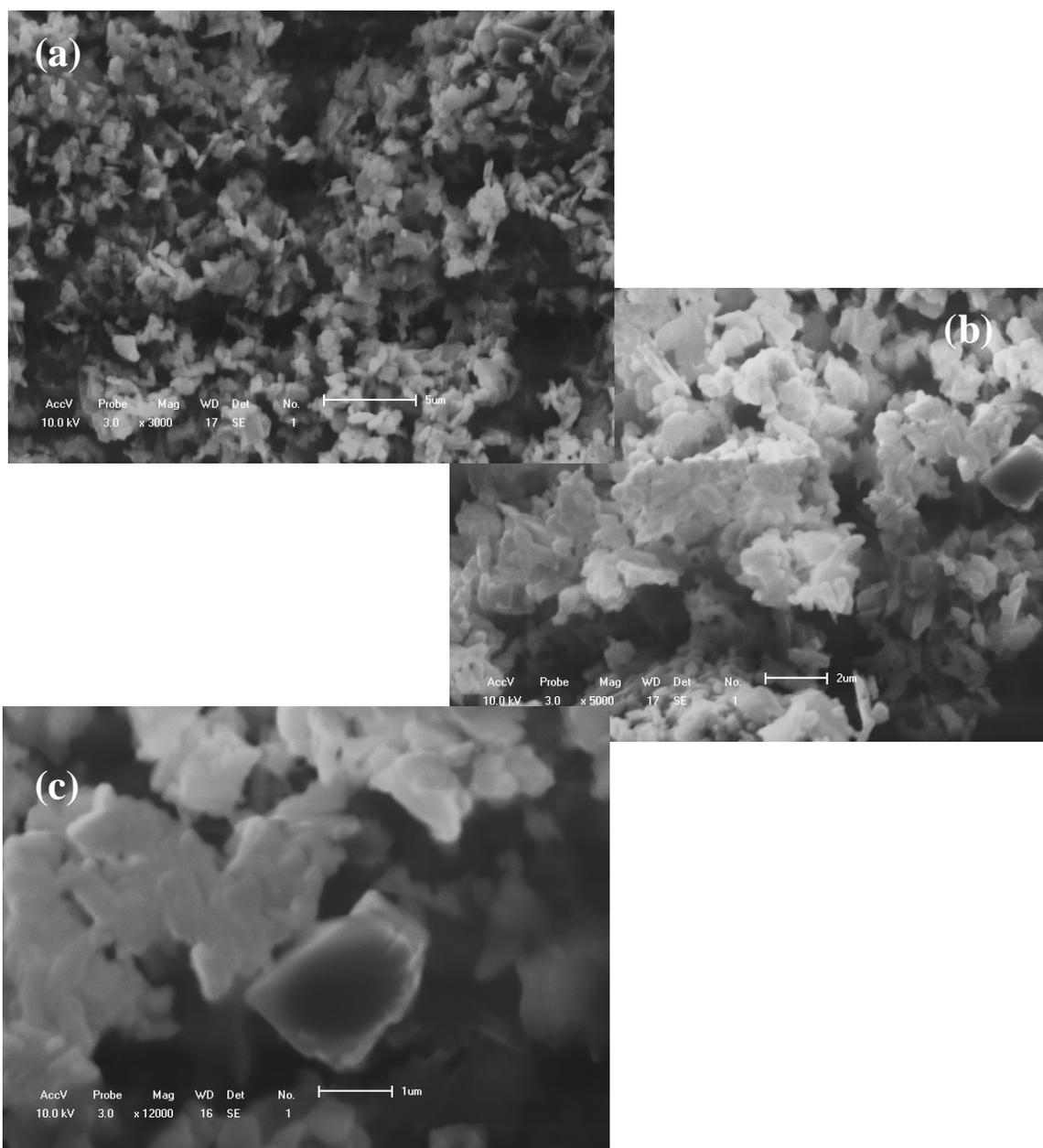
Amostra	Perda de massa (%)				Perda de massa Total (%)
	Faixa de temperatura (°C)				
Eventos	(I)	(II)	(III)	(IV)	
FerS10EDPS	4,1 (28 - 200)	6,6 (200 - 570)	2,4 (570 - 700)	---	13,1
FerS15EDPS	4,6 (28 - 200)	7,2 (200 - 570)	2,8 (570 - 700)	---	14,6
FerS10PYPS	2,1 (28 - 200)	3,2 (200 - 430)	5,5 (430 - 570)	3,5 (570 - 700)	14,3
FerS15PYPS	2,6 (28 - 200)	3,2 (200 - 430)	5,6 (430 - 570)	3,5 (570 - 700)	14,9
FerS5EDSA	4,7 (28 - 200)	2,8 (200 - 370)	3,9 (370 - 550)	2,2 (550 - 700)	13,6
FerS10EDSA	3,5 (28 - 200)	2,6 (200 - 380)	5,2 (380 - 570)	1,7 (570 - 700)	13,0
FerS15EDSA	4,6 (28 - 200)	3,1 (200 - 410)	3,8 (410 - 570)	1,7 (570 - 700)	13,2
Fer Comercial	6,8 (28 - 200)	4,6 (200 - 500)	0,9 (500 - 700)	---	12,3

Fonte: Autor, 2011.

4.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Na figura 30 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras utilizando etilenodiamina como seu estruturador orgânico, sulfato de alumínio como fonte de alumínio e 10% sementes (FerS10EDSA).

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra (FerS10EDSA) com ampliações de (a) 3000, (b) 5000 e (c) 12000 vezes

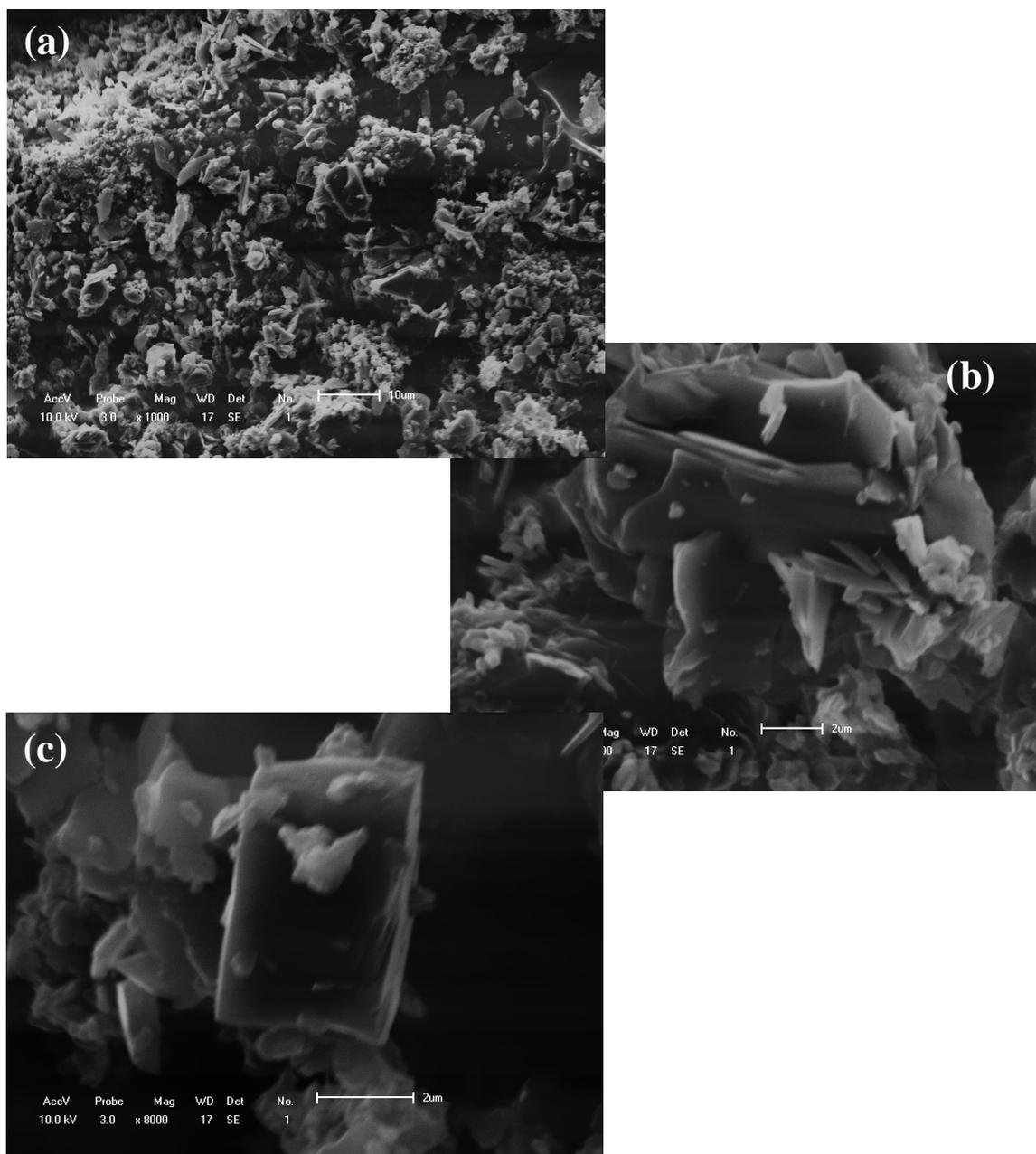


Fonte: Autor, 2011.

Nas micrografias apresentadas observa-se a formação de aglomerados cristalinos. As sementes, no processo de cristalização, têm a função de reduzir o tempo de formação dos núcleos da zeólita. Os mesmos provocariam uma nucleação heterogênea, a qual permitiria a formação de novos núcleos, gerando cristais de tamanho não uniforme. Ao aumentar a ampliação da micrografia, (5000 e 12000 vezes), verifica-se a formação de material cristalino na forma de placas achatadas. Pode-se atribuir uma possível formação desses cristais à superposição destas placas, devido à formação de diversos núcleos de formação, seja devido à presença de sementes ou da metodologia aplicada, isto dificultaria a concepção de cristais maiores e mais uniformes, como é observado em materiais sintetizados pelo método hidrotérmico convencional.

As micrografias eletrônicas de varredura da amostra utilizando etilenodiamina como seu estruturador orgânico, pseudobohemita como fonte de alumínio e 10% sementes (FerS10EDPS), encontra-se apresentada na figura 31, as mesmas não apresentaram modificações em relação aos resultados apresentados pelas amostras sintetizadas com sulfato de alumina. As amostras apresentaram aglomerados cristalinos similares as micrografias anteriores. Estes resultados encontram-se em concordância com os resultados apresentados no trabalho de Matsufuji et al. (1999), onde ele utiliza o mesmo método de síntese (VTP).

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra (FerS10EDPS) com ampliações de 1000, 5000 e 8000 vezes



Fonte: Autor, 2011.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da síntese da zeólita ferrierita através de uma metodologia alternativa denominada de método de transporte de fase vapor. Esta técnica de síntese se diferencia dos processos convencionais pelo fato de os componentes voláteis (direcionador orgânico e a água) são fisicamente separadas dos materiais sólidos normalmente empregados nesta síntese que se encontram na forma de um gel seco amorfo. Foi utilizada, também, a adição de sementes ao gel seco com o intuito de reduzir o período de indução para a formação da zeólita e deste modo acelerar o processo de cristalização. Com base nessa metodologia e nos resultados experimentais foi possível concluir que:

- De forma geral a síntese pelo método de transporte em fase vapor com a adição de sementes apresentou resultados satisfatórios. Das 12 amostras sintetizadas no trabalho, sete delas exibiram alta percentagem de cristalinidade, com valores superiores a 90%, quando comparados com o padrão comercial;
- Os dados de difração de raios X indicam que é possível se cristalizar a zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor, com alta cristalinidade, a temperatura de 160 °C num tempo de 36 horas. Este tempo é muito menor que o relatado na literatura clássica pelo método hidrotérmico, que é de 144 horas (IZA, 2011);
- Os resultados de cristalinidade dos materiais sintetizados indicam que há uma influência marcante da fonte de alumínio (sulfato de alumínio ou pseudobohemita) sobre a cristalização da zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor na presença de pirrolidina como direcionador orgânico, contudo quando o direcionador é a etilenodiamina este feito é quase imperceptível;
- As amostras sintetizadas com a adição de 5, 10 e 15% de sementes, na presença de etilenodiamina, apresentaram alto teor de cristalinidade (superior a 90%) independentemente da fonte de alumínio, exceto para a amostra

sintetizada com pseudobohemita e 5% de sementes que apresentou um percentual de cristalinidade por volta de 55%;

- As amostras sintetizadas com a adição de 10 e 15% de sementes, na presença de pirrolidina, apresentaram alto teor de cristalinidade (superior a 90%) quando a pseudobohemita foi a fonte de alumínio, contudo quando a concentração de sementes foi de 5% o grau de cristalinidade obtido foi próximo a 31%. No caso das amostras sintetizadas com sulfato de alumínio e pirrolidina, com teores de sementes de 5, 10 e 15%, todas apresentaram baixo grau de cristalinidade (valores entre 11 e 27%);
- As análises de Infravermelho por transformada de Fourier das amostras com grau de cristalinidade superior a 90% apresentaram bandas características da zeólita ferrierita comprovando a formação desse material;
- Os resultados obtidos através de análises térmicas indicam que a decomposição do direcionador orgânico ocluídos nos poros e de dessorção da água intracristalina, ocorrem em 4 etapas de perda de massa;
- As micrografias apresentaram cristais de simetrias e tamanhos variados, formando vários aglomerados de materiais cristalinos, isto pode estar relacionado à utilização de sementes na síntese da ferrierita e também o próprio método de síntese (VTP) não favorece a formação de grandes cristais devido as dificuldades de transportes de nutrientes durante a cristalização.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para ampliar o entendimento do processo de cristalização da zeólita ferrierita através do método de transporte em fase vapor, é necessário realizar estudos complementares de síntese e caracterização. Dentre os quais são sugeridos os seguintes tópicos:

- Estudar a cristalização de ferrierita pelo método de transporte em fase vapor utilizando-se soluções com diferentes concentrações de direcionador na fase líquida, variando-se desde o uso do direcionador puro até a utilização de apenas água;
- Avaliar a síntese de ferrierita por VPT em diferentes temperaturas, com ênfase na faixa de 140 a 200 °C;
- Estabelecer a relação entre as razões Si/Al do gel seco e a cristalização da zeólita ferrierita pelo método VPT;
- Determinar o tempo ótimo de cristalização da zeólita ferrierita para ambos os direcionadores (etilenodiamina e pirrolidina) através do levantamento de uma curva de cristalização;
- Estudar outras fontes de alumínio para se cristalizar a zeólita ferrierita pelo método VPT, tais como: aluminato de sódio, nitrato de sódio, alcóxidos de alumínio, entre outras;
- Utilizar outros direcionadores orgânicos, tais como: tetrahydrofurano, piridina, etc., para a cristalização da zeólita ferrierita pelo método VPT;
- Caracterizar as amostras de ferrierita sintetizadas por técnicas de análises mais específicas, tais como: ressonância magnética nuclear de Al e Si, microscopia eletrônica de transmissão, adsorção de nitrogênio a baixa temperatura (para análises das propriedades texturais), análise adsorção/dessorção de bases; distribuição de tamanho de partículas; entre outras;

- Verificar o papel de diferentes fontes de silício, tais como: silicato de sódio, sílica gel, sílica pirolítica, tetraetilortosilicato de sódio, argilominerais, nas propriedades do gel seco e também no seu comportamento durante a cristalização por VPT;
- Comparar as propriedades ácidas e catalíticas das amostras de zeólita ferrierita sintetizadas pelo método VPT com aquelas sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional.

REFEÊNCIAS

ALTHOFF, R.; UNGER, K.; SCHIITH, F. Is the formation of a zeolite from a dry powder via a gas phase transport process possible?. **Microporous Materials**, v. 2, p. 557 – 562. 1994.

BURKET, S. L.; DAVIS, M. E. Mechanisms of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. i. synthesis of tpa/si-zsm-5. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 920 – 928. 1995.

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

CHENG, X. W.; WANG, J.; GUO, J.; SUN, J.; LONG, Y. C. High-silica ferrierite zeolite self-transformed from aluminosilicate gel. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 7, p. 1198 – 1202. 2006.

CHENG, X. W.; WANG, J.; YU, H.; GUO, J.; HE, H. Y.; LONG, Y. C. Fine structure investigations on seeded dry gel and fer zeolite in a novel vpt process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 152 – 162. 2009a.

CHENG, X. W.; WANG, J.; GUO, J.; HE, H. Y.; LONG, Y. C. Fer zeolite crystallized in THF–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃–H₂O reactant system containing catalytic amount of organic additives. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 119, p. 60 – 67. 2009b.

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

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

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

DE MOOR, P. P. E. A.; BEELEN, T. P. M.; VAN SANTEN, R. A.; In situ observation of nucleation and crystal growth in zeolite synthesis. a small-angle x-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI. **The Journal Of Physical Chemistry B**. v. 103, p. 1639 – 1650. 1999.

GARCIA, R.; HORTIGUELA, L. G.; BLASCO, T.; PARIENTE, J. P.; Layering of ferrierite sheets by using large co-structure directing agents: zeolite synthesis using 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium and tetraethylammonium. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 132, p. 375 – 383. 2010.

GARCIA, R; HORTIGUELA, L. G; SANCHEZ, F; PARIENTE, J. P; Structure-direction of chiral 2-hydroxymethyl-1-benzyl-1-methylpyrrolidinium in the cotemplated synthesis of ferrierite: fundamentals of diastereo-recognition from non-chiral microporous structures. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. s, p. s. 2011.

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.

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

INTERNACIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/>>. Acesso em: maio 2011.

JACOBS, P. A.; MARTENS. J. A. High-silica zeolite of the ferrierite family - structure. In JACOBS, P. A.; MARTENS. J. A. (eds). **Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 217 - 232. (Studies In Surface Science and Catalysis. v. 33).

JONGKIND, H.; DATEMA, K. P.; NABUURS, S.; SEIVE, A.; STORK, W. H. J.; Synthesis and characterisation of zeolites using saturated cyclic amines as structure-directing agents. **Microporous Materials**. v. 10, p. 149 – 161. 1997.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. Hydrothermal zeolite synthesis. In WEITKAMP, J; ERTL, G.;KNÖZINGER, H; SCHÜTH, F. (Eds). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2ª edição. Volume 1. S/l: Wiley-Blackwell, 2008. p. 160 – 178.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites. In ĆEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SHUTH, F. (eds). **Introduction to zeólita science and practice**. 3. Ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 435 – 476. (Studies in Surface Science and Catalysis. v. 168).

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

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

MATSUKATA, M.; NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K. Synthesis of zeolites under vapor atmosphere: effect of synthetic conditions on zeolite structure. **Microporous Materials**, v. 1, p. 219 – 222. 1993.

MATSUKATA, M.;NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K. Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor-phase transport method. **Microporous Materials**. v. 7, p. 109 – 117. 1996.

MATSUKATA, M.; OSAKI, T.; OGURA, M.; KIKUCHI, E. Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 56, p. 1 – 10. 2002.

MATSUFUJI, T.; NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K.; MATSUKATA, M. Crystallization of ferrierite (FER) on a porous alumina support by a vapor-phase transport method. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 32, p. 159 – 168. 1999.

MEIER, W.M.; Zeolites and Zeolite-like Materials. In MURAKAMI, Y.; LIJIMA, A.; WARD, J. W. (eds). **New developments in zeolite science and technology**. Tokyo: Elsevier, 1986. p. 13 – 20. (Studies in Surface Science and Catalysis. v. 28).

NORBÝ, P. Hydrothermal conversion of zeolites: An *in situ* synchrotron x-ray powder diffraction study. **Journal of the American Chemical Society**. v. 119, p. 5215 – 5221. 1997.

ONYESTYÁK, G.; PÁL-BORBÉLY, G.; REES, L. V. C. Dynamic and catalytic studies of H-ferrierites made by hydrothermal and dry state syntheses. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 43, p. 73 – 81. 2001.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Ed. Deekker, M; Inc, 2003.

PEIXOTO, D. P. B.; CABRAL DE MENEZES, S. M.; PAIS DA SILVA, M. I. Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeólita. **Materials Letters**. v. 57, p. 3933 – 3942. 2003.

PINAR, A. B.; GARCÍA, R.; ARRANZ, M.; PARIENTE, J. P. Co-directing role of template mixtures in zeolite synthesis. In: XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J.; YAN, W. (eds). **Zeolites to Porous MOF Materials**. Elsevier, 2007. p. 383 – 388.

PINAR, A. B.; ALVAREZ, M. C.; CASAS, M. G.; PARIENTE, J. P. Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals. **Journal of Catalysis**. v. 263, p. 258 – 265. 2009.

PINAR, A. B.; WRIGHT, P. A.; GÓMEZ-HORTIGÜELA, L.; 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.

POLITI, E. **Química: Curso Completo**. Ed. Moderna, v. único. 1992.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

RACHWALIK, R.; OLEJNICZAK, Z.; SULIKOWSKI. Catalytic properties of dealuminated ferrierite type zeolite studied in transformations of m-xylene. **Catalysis Today**. v. 114,. 2006. p. 211 – 216

RICHARD, C.; CATLOW, A.; COOMBES, D. S.; LEWIS, D. W.; PEREIRA, J. C. G. Computer modeling of nucleation, growth, and templating in hydrothermal synthesis. **Chemistry of Materials**. v. 10, p. 3249 – 3265. 1998.

ROLAND, E. Industrial Production of Zeolites. In KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (eds). Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders: Applications and innovations. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 46, New York: Elsevier, 1989. p. 645 - 660.

SILVA JÚNIOR, J. R. da; COSTA, T. P. M.; NETO, P. P. M.; CASTELO BRANCO, M. P.; QUINTELA, P. H. L.; URBINA, M. M.; SILVA, A. O. S. Cristalização da ZSM-12 Pelo Método Hidrotérmico Empregando-se Diferentes Concentrações de Direcionador Orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, Campos do Jordão-SP. **Anais...** Campos do Jordão / SP: USP, 2011.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of synthesis and identification**. New York, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1989. p. 68 – 71.

THOMA, S. G.; NENOFF, T. M. Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol-gel precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 41, p. 295 – 305. 2000.

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

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

YANG, S.; NAVROTSKY, A.; PHILLIPS, B. L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system $5.15\text{Na}_2\text{O}-1.00\text{Al}_2\text{O}_3-3.28\text{SiO}_2-165\text{H}_2\text{O}$. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 104, p. 6071 – 6080. 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE A**Tabela 7 - Área e cristalinidade das amostras sintetizadas**

Nomenclatura	Área (u.a)	Cristalinidade (%)
Fer Comercial	7081,36	100
FerS5EDSA	6879,48	97,1
FerS10EDSA	6657,56	94
FerS15EDSA	6944,3	98
FerS5PYSA	1892,34	26,7
FerS10PYSA	811,4	11,4
FerS15PYSA	1751,68	24,7
FerS5EDPS	3933,28	55,5
FerS10EDPS	6412,62	90,5
FerS15EDPS	6513,78	91,9
FerS5PYPS	2210,96	31,2
FerS10PYPS	6637,7	93,7
FerS15PYPS	6695,7	94,5