



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



THAYANE REGINE DANTAS DE MENDONÇA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 COM ADIÇÃO DE SEMENTES, EMPREGANDO-SE
DIFERENTES FONTES DE SILÍCIO.**

Maceió

2013

THAYANE REGINE DANTAS DE MENDONÇA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 COM ADIÇÃO DE SEMENTES, EMPREGANDO-SE
DIFERENTES FONTES DE SILÍCIO.**

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

Orientador: Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientadora: Dr^a. Maritza Montoya Urbina

Maceió

2013

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

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

- M539s Mendonça, Thayane Regine Dantas de.
Síntese da zeólita ZSM-5 com adição de sementes, empregando-se diferentes fontes de silício / Thayane Regine Dantas de Mendonça. – 2013. 91 f. : il.
- Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Coorientadora: Maritza Montoya Urbina.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.
- Bibliografia: f. 87-91.
1. Zeólita – Síntese. 2. Zeólita ZSM-5. 3. Zeólita – Sementes. 4. Silicato de sódio. I. Título.

CDU: 66.091

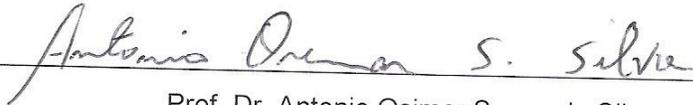
Thayane Regine Dantas de Mendonça

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 COM ADIÇÃO DE SEMENTES, EMPREGANDO-SE
DIFERENTES FONTES DE SILÍCIO**

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

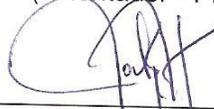
Aprovada em: Maceió, 18 de junho de 2013.

BANCA EXAMINADORA



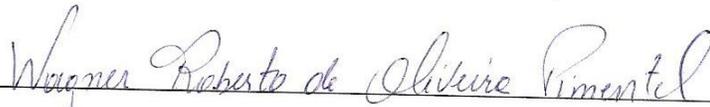
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

(Orientador - PPGEQ/UFAL)



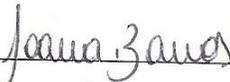
Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya Urbina

(Coorientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

(PPGEQ/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Joana Maria de Farias Barros

(UFCCG)

Dedico esta dissertação aos meus exemplos de vida, Maria José Dantas e Reginaldo Alves, pelo apoio que sempre me foi dado ao longo de toda minha vida acadêmica. Ao meu noivo Jardson Cleyton, pela paciência, dedicação e amor que demonstrou durante todos os momentos difíceis no qual vivi a espera deste título e aos seres superiores que nos conduzem nesta vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças para enfrentar os desafios da vida, iluminando a minha caminhada e permitindo que eu chegasse até aqui cumprindo meus objetivos.

A Universidade Federal de Alagoas e a Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste curso.

Aos Professores Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva e Dr^a. Maritza Montoya Urbina, pela orientação, oportunidade e confiança.

Aos professores do Mestrado, pelos ensinamentos que transmitiram durante as disciplinas.

A Ana Ribeiro do Laboratório de Óptica e Materiais (OptMa) da Universidade Federal de Alagoas, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A minha prima Mariana Menezes, pelo amor e amizade demonstrados todos os dias.

A minha grande amiga Mônica Araújo, pelos bons momentos vividos e amizade verdadeira ao longo desses sete anos de convivência.

A Wanessa Moura, por me presentear com sua amizade e me fazer sorrir até nos momentos mais difíceis.

Ao Mikael Freitas, que nos momentos de angústia e dificuldade, teve sempre uma palavra de incentivo e uma piada para me fazer sorrir.

A minha eterna amiga Tharciana Cavalcante, pela amizade sincera e pelos inesquecíveis momentos vividos durante a graduação.

Ao meu amigo Washington Soares, por tantos anos de amizade e cumplicidade.

Aos novos amigos: Bruno Barros, Lenivaldo Júnior, Livia Ribeiro e Thiago Martins, não apenas pela ajuda nas análises, mas principalmente, pela amizade e companheirismo.

Ao meu novo e grande amigo Pedro Paulo Modesto ou “Pê” (como o chamo carinhosamente), que tive o prazer de conhecer e conviver esses dois anos de mestrado. Agradeço a você por toda ajuda e apoio durante o desenvolvimento da fase prática em laboratório e, especialmente por me presentear com sua amizade. Obrigada por tudo “Pê”.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos meu carinho e muito obrigada!

Há Momentos

Há momentos na vida em que sentimos tanto a falta de alguém que o que mais queremos é tirar esta pessoa de nossos sonhos e abraçá-la.

Sonhe com aquilo que você quiser.
Seja o que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que se quer.

Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes
não têm as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor
das oportunidades que aparecem
em seus caminhos.

A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam.
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passam por suas vidas.

O futuro mais brilhante
é baseado num passado intensamente vivido.
Você só terá sucesso na vida
quando perdoar os erros
e as decepções do passado.

A vida é curta, mas as emoções que podemos deixar
duram uma eternidade.
A vida não é de se brincar
porque um belo dia se morre.

Clarice Lispector

RESUMO

A zeólita ZSM-5 é utilizada em diversos processos no refino de petróleo e petroquímica, isso devido as suas propriedades como catalisador ácido e elevada estabilidade hidrotérmica. Por ser um material de grande interesse comercial, torna-se indispensável sintetizar esta zeólita na ausência de compostos orgânicos (SDA's), fator que encarece os custos de produção desses materiais. Deste modo se faz necessário o desenvolvimento de novas metodologias de síntese para a obtenção deste material de forma mais econômica. Nesse contexto, o objetivo do estudo foi sintetizar a zeólita ZSM-5 pelo método hidrotérmico variando diversos parâmetros, tais como, fonte de sílica, SAR, razão OH/SiO_2 , utilização de sementes e tempo de cristalização com a finalidade de alcançar menores tempos de formação do material cristalino. Nas sínteses desses materiais foram utilizados: sulfato de alumínio octadecahidratado como fonte de alumínio, sílicas gel, pirolítica e silicato de sódio como fonte de silício, hidróxido de sódio como fonte de sódio e ácido sulfúrico. Também foram empregadas no gel de síntese amostras de ZSM-5 comercial CBV 2314 como sementes de cristalização. Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX. Porém, apenas a amostra utilizada como padrão de referência foi caracterizada também por FT-IR, TG/DTA e BET a fim de compreender suas propriedades físico-químicas. As análises de DRX indicaram a formação da zeólita ZSM-5 para todas as fontes de sílica utilizadas, no entanto, foram obtidos melhores resultados com o silicato de sódio como fonte precursora de silício, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$. As amostras com os SAR's 25 e 100 obtiveram fases concorrentes para as amostras em tempos superiores a 15 e 24 horas, respectivamente. Os espectros na região do infravermelho confirmaram as bandas de absorção características da zeólita ZSM-5. As análises térmicas apresentaram duas etapas de perda de massa, a primeira relacionada à remoção de água fisicamente adsorvida e a segunda à dessorção de moléculas de amônia, já que a ZSM-5 comercial em sua forma amoniaca foi utilizada como semente. Os resultados de BET por sua vez, revelaram isoterma do tipo I e valor da área específica elevado, características típicas de sólidos microporosos. Nas microscopias, puderam-se observar cristalitos na forma prismática, com diferentes tamanhos de comprimento, concordando com a literatura. Os resultados mostraram que as metodologias de síntese foram eficazes na formação de cristais da ZSM-5. Visto isso, este estudo evidenciou o silicato de sódio como fonte de silício mais adequada com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,15$ e 10% de sementes, onde se obteve o material 100% cristalino em 13 horas de síntese a 170 °C. Logo, foi possível propor uma plausível rota de síntese para a zeólita estudada.

Palavras-chave: Síntese. Zeólitas. ZSM-5. Sementes.

ABSTRACT

The ZSM-5 zeolite is used in various processes in the petroleum refining and petrochemical, this is possible due to properties such as acid catalyst and high hydrothermal stability. Whereas it is a material of great commercial interest, it is essential that synthesize zeolite in the absence of organic compounds (SDAs), a factor that increases the production cost of these materials. Thus it is necessary the development of new synthetic methodologies for obtaining this material more economically. In this context, the aim of the study was to synthesize ZSM-5 zeolite by hydrothermal method by varying several parameters, such as silica source, SAR, OH/SiO₂ reason, utilization of seeds and crystallization time in order to achieve shorter times in the formation of crystalline material. In the synthesis of these materials were used: aluminum sulphate octadecahydrate as an aluminum source, silica gel, sodium silicate as silicon source, sodium hydroxide as sodium source and sulfuric acid. Samples of commercial ZSM-5 CBV 2314 were also employed in the synthesis gel as crystallization seeds. All samples synthesized were characterized by XRD. However, only the sample used as a reference standard was also characterized by FT-IR, TG / DTA and BET in order to understand its physicochemical properties. The XRD analyses indicated the formation of ZSM-5 zeolite for all sources of silica used, however, best results were obtained with sodium silicate as a precursor source of silicon, SiO₂/Al₂O₃ ratio = 50. The samples with the SAR's 25 and 100 obtained concurrent phases at times greater than 15 and 24 hours, respectively. The spectra in the infrared region confirmed absorption bands characteristic of ZSM-5 zeolite. The thermal analysis showed two stages of weight loss, the first related to the removal of physically adsorbed water and the second to the desorption of the molecule of ammonia, as ZSM-5 commercial in its ammonia form was used as a seed. The results of BET, in turn, showed type I isotherm and high value of specific area, typical characteristics of microporous solids. In microscopy, it could be observed crystallites in the prismatic form with different sizes in length, consistent with the literature. The results showed that synthetic methodologies were effective in formations of crystals of ZSM-5. In this sense, this study showed the sodium silicate as silicon source most appropriate with SiO₂/Al₂O₃ ratio = 50, OH/SiO₂ = 0.15 and 10% of seeds, which revealed 100% of crystalline material in 13 hours of synthesis to 170 °C. So, it was possible to propose a plausible rout of synthesis to the zeolite studied.

Keywords: Synthesis. Zeolites. ZSM-5. Seeds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A; (b) O volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.....	23
Figura 2 -	(a) Esquema da unidade básica da zeólita (PLOTTEGHER; RIBEIRO, 2009); (b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	24
Figura 3 -	Sítios ácidos em zeólitas.....	28
Figura 4 -	Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.....	29
Figura 5 -	Representação estrutural da zeólita ZSM-5.....	34
Figura 6 -	Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.....	39
Figura 7 -	Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção.....	40
Figura 8 -	Procedimento de síntese da zeólita ZSM-5.....	47
Figura 9 -	Comparativo entre os difratogramas da amostra S50B1513H com a ZSM-5 comercial.....	50
Figura 10 -	Comparativo entre os difratogramas das amostras com direcionador orgânico e amostra padrão.....	51
Figura 11 -	Curva de cristalização para o sistema 10,6 TPABr : 14,3 Na_2O : 2,0 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O	52
Figura 12 -	Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão, utilizando sílica gel.....	53
Figura 13 -	Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão, utilizando sílica pirolítica.....	54
Figura 14 -	Curvas de cristalização do sistema 1,0 Al_2O_3 : 7,15 Na_2O : 50 SiO_2 :	

	1000 H ₂ O.....	55
Figura 15 -	Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão utilizando sílica gel.....	56
Figura 16 -	Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão utilizando silicato de sódio.....	57
Figura 17 -	Curvas de cristalização para os sistemas 1,0 Al ₂ O ₃ : 10,5 Na ₂ O : 50 SiO ₂ : 1000 H ₂ O : 3,0 H ₂ SO ₄ e 1,0 Al ₂ O ₃ : 14,65 Na ₂ O : 50 SiO ₂ : 1000 H ₂ O : 7,15 H ₂ SO ₄	58
Figura 18 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,20.....	59
Figura 19 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,25.....	60
Figura 20 -	Curva de cristalização das amostras com diferentes teores de OH/SiO ₂ ..	61
Figura 21 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,15.....	62
Figura 22 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,20.....	63
Figura 23 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,25.....	63
Figura 24 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,30.....	64
Figura 25 -	Curva de cristalização das amostras com diferentes teores de OH/SiO ₂ ...	65
Figura 26 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,25.....	66
Figura 27 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,30.....	66
Figura 28 -	Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO ₂ igual a 0,35.....	67
Figura 29 -	Curva de cristalização das amostras com diferentes teores de OH/SiO ₂ ...	68
Figura 30 -	Curva de cristalização com diferentes fontes de Sílica, com as seguintes composições: Silicato de Sódio: 1,0 Al ₂ O ₃ : 14,81 Na ₂ O : 50 SiO ₂ : 1000 H ₂ O : 8,56 H ₂ SO ₄ ; Sílica Gel: 1,0 Al ₂ O ₃ : 10,5 Na ₂ O : 50 SiO ₂ : 1000 H ₂ O : 3,0 H ₂ SO ₄ e Sílica pirolítica: 1,0 Al ₂ O ₃ : 7,15Na ₂ O : 50 SiO ₂ : 1000 H ₂ O.....	69

Figura 31 - Gráfico de influência do SAR em relação ao tempo com diferentes razões OH/SiO ₂ , para SAR = 25, 50 e 100 com OH/SiO ₂ = 0,25, 0,15 e 0,30 respectivamente.....	70
Figura 32 - Gráfico de influência do SAR em relação ao tempo para razão OH/SiO ₂ = 0,25.....	71
Figura 33 - Espectro no infravermelho da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.....	75
Figura 34 - Curvas TG/DTG/DTA da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.....	76
Figura 35 - Isotermas de N ₂ da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.....	77
Figura 36 - Micrografia da amostra, com ampliação de 500 vezes.....	79
Figura 37 - Micrografia da amostra, com ampliação de 1500 vezes.....	79
Figura 38 - Micrografia da amostra, com ampliação de 5000 vezes.....	80
Figura 39 - Micrografia da amostra, com ampliação de 10000 vezes.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	25
Tabela 2 -	Composição e propriedades de zeólitas e análogos.....	27
Tabela 3 -	Influência da natureza dos cátions inorgânicos em algumas zeólitas sintéticas.....	31
Tabela 4 -	Principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas.....	37
Tabela 5 -	Reagentes empregados nas sínteses das amostras da ZSM-5.....	42
Tabela 6 -	SX representa o SAR da amostra, com X assumindo os seguintes valores.....	46
Tabela 7 -	BY representa a basicidade (OH/SiO ₂) da amostra, com Y assumindo os seguintes valores.....	46
Tabela 8 -	WH representa de cristalização da amostra, com W assumindo os seguintes valores.....	46
Tabela 9 -	Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 25.....	72
Tabela 10 -	Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 50.....	73
Tabela 11 -	Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 100.....	74
Tabela 12 -	Comparativo das propriedades texturais da zeólita utilizada como padrão com a literatura.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
ADE	Agentes Direcionadores de Estrutura
BEA	Zeólita tipo Beta
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Termodiferencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
FAU	Faujasita
FCC	Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ICDD	International Center for Diffraction
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Infravermelho
IZA	International Zeolite Association
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KBr	Brometo de potássio
LTA	Linde Type A
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mobil Five

MOR	Mordenita
MTW	ZSM-12
pH	Potencial Hidrogeniônico
SAR	Sílica/Alumina Ratio – Razão sílica Alumina
TG	Termogravimetria
u.a.	Unidade Arbitrária
ZSM	Zeolite Socony Mobil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Geral	21
2.2	Específicos	21
3	REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1	Zeólitas	22
3.1.1	Histórico	22
3.1.2	Estrutura	23
3.1.3	Propriedades	25
3.1.3.1	Troca iônica	25
3.1.3.2	Seletividade de forma	26
3.1.3.3	Composição	27
3.1.3.4	Acidez	27
3.1.4	Catálise	28
3.2	Síntese Hidrotérmica de Zeólitas	28
3.3	Fatores que Influenciam a Síntese de Zeólitas	30
3.3.1	Composição da mistura reacional	30
3.3.1.1	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
3.3.1.2	Alcalinidade	30
3.3.1.3	Teor de água	31
3.3.1.4	Cátions inorgânicos	31

3.3.1.5	Direcionadores orgânicos	32
3.3.2	Reagentes	32
3.3.3	Temperatura e tempo de cristalização	32
3.3.4	Utilização de sementes	33
3.4	Zeólita ZSM-5	33
3.4.1	Estrutura da ZSM-5	34
3.4.2	Aplicações da ZSM-5	35
3.5	Técnicas de caracterização	35
3.5.1	Difração de raios X (DRX)	35
3.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	36
3.5.3	Análise térmica (TG/DTA)	37
3.5.4	Determinação da área superficial específica (<i>BET</i>)	38
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Reagentes	42
4.2	Metodologia de síntese da zeólita ZSM-5 com adição de direcionador orgânico	43
4.2.1	Preparação do gel de síntese	43
4.3	Procedimento de síntese da zeólita ZSM-5 com adição de sementes de cristalização	43
4.3.1	Sínteses com sílica gel e pirolítica	44
4.3.1.1	Preparação do gel de síntese	44

4.3.2	Sínteses com sílica gel e silicato de sódio	44
4.3.2.1	Preparação do gel de síntese	45
4.3.3	Sínteses com silicato de sódio	45
4.3.3.1	Preparação do gel de síntese	46
4.4	Recuperação dos Sólidos	48
4.5	Caracterização das Amostras	48
4.5.1	Difração de raios X (DRX)	48
4.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	48
4.5.3	Análise térmica (TG/DTA)	49
4.5.4	Determinação da área superficial específica (BET)	49
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Difração de raios X (DRX)	50
5.1.1	Estrutura Padrão	50
5.1.2	Síntese da zeólita ZSM-5 com adição de direcionador orgânico	51
5.1.3	Sínteses da zeólita ZSM-5 com adição de sementes de cristalização	53
5.1.3.1	Sínteses com sílica gel e pirolítica	53
5.1.3.2	Sínteses com sílica gel e silicato de sódio	56
5.1.3.3	Sínteses com silicato de sódio	58
5.1.4	Influência da fonte de sílica utilizada na síntese da zeólita ZSM-5	68
5.1.5	Influência do SAR na cristalização da zeólita ZSM-5	69
5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	74

5.3	Análises térmicas (TG/DTA)	76
5.4	Determinação da área superficial específica (BET)	77
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
6	CONCLUSÕES	82
7	PERSPECTIVAS	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (ENGLERT e RUBIO, 2005). Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura, com canais, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007). No entanto, esta transferência é restringida pelo diâmetro dos poros das zeólitas (FERNANDES, 2006).

Devido à sua estrutura cristalina e à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas vem proporcionando um forte potencial para o emprego em processos de adsorção, troca iônica e em processos de catálise ácida, bifuncional e de oxidação (GONÇALVES, 2006).

Os compostos orgânicos são geralmente utilizados como direcionadores de estrutura e balanceamento de carga do agente, para obter zeólitas altamente cristalizadas. No entanto, existem desvantagens óbvias para a síntese com adição de compostos orgânicos, como o custo relativamente alto e poluição ambiental (ZHANG, 2012). Daí a substituição de direcionadores orgânicos por sementes de cristalização (CALSAVARA et al., 2000). A inclusão de sementes no processo é considerada um parâmetro eficaz, pois auxilia no processo de nucleação das zeólitas diminuindo o tempo de indução para formação da estrutura desejada. A utilização dessas sementes para síntese de alguns tipos de zeólitas pode dispensar o emprego de direcionadores orgânicos, diminuindo dessa maneira o custo de obtenção da zeólita (BRANCO 2011).

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas denominadas com as iniciais de sua inventora ZSM (“Zeolite Socony Mobil”), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por possuírem alto percentual de silício (relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreendida entre 15 e infinito) (MIGNONI et al., 2007).

A zeólita ZSM-5 possui muitas aplicações industriais por causa de sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000).

No presente trabalho foi concretizado o estudo e desenvolvimento de uma metodologia para a síntese da zeólita ZSM-5 sem utilizar direcionador orgânico de estrutura. Foram empregadas sementes de cristalização para acelerar o processo de formação da zeólita e reduzir o tempo de síntese. Outra variável do sistema foi à modificação da fonte de sílica e a razão OH/SiO_2 para verificar a influência desses parâmetros na formação e cristalinidade da

zeólita ZSM-5. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA), adsorção/dessorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Síntese da zeólita ZSM-5 sem direcionador orgânico, com utilização de sementes de cristalização e diferentes fontes de silício, objetivando reduzir o custo de síntese em termos de fontes precursoras de menor custo e menores tempos de cristalização.

2.2 Específicos

- Sintetizar a zeólita ZSM-5 sem direcionador orgânico, com a utilização de sementes de cristalização;
- Determinar dentre as fontes de silício estudadas, qual a mais econômica para se cristalizar a ZSM-5 sem direcionador orgânico;
- Avaliar as propriedades das zeólitas ZSM-5 através de técnicas como: difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análises térmicas (TG/DTA), BET e MEV.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Zeólitas

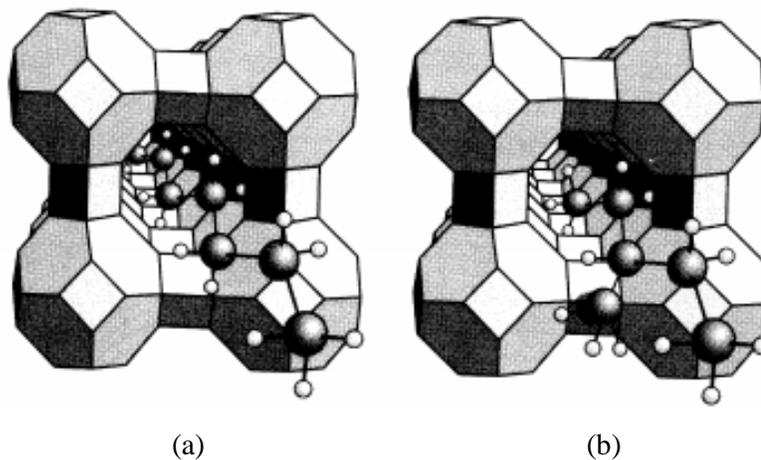
As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que oferecem características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, formadas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, dentre outros) conectados nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1995).

A eficácia das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (a) altas área superficial e capacidade de adsorção; (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (c) estrutura que permite a formação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (d) tamanho de canais e cavidades; (e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

3.1.1 Histórico

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que chamou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, por causa de sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (SHINZATO, 2007). Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram indispensáveis para que McBain designasse o conceito de peneira molecular em 1932. O termo se concentra a sólidos porosos aptos a adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho admite sua entrada nos canais, como ilustrado na Figura 1 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Figura 1 - (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A; (b) O volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.



Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

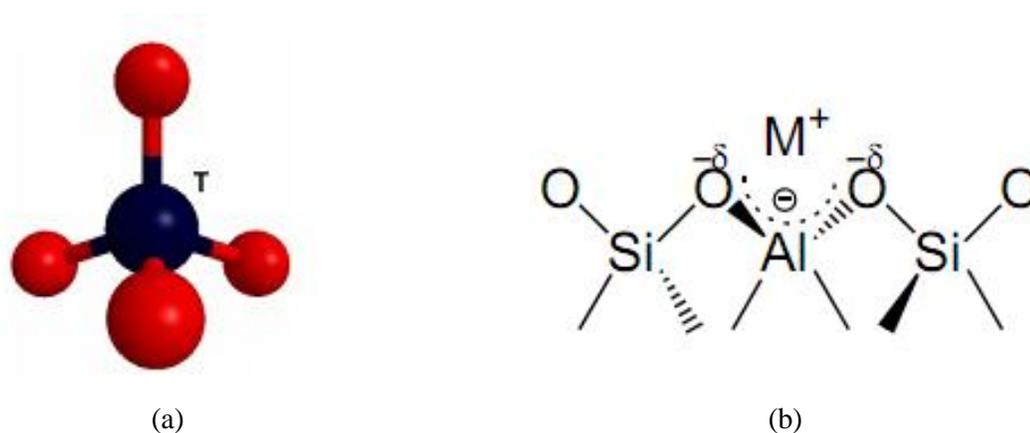
No entanto, apenas há três décadas, zeólitas como a estilbita de Cronstedt, começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

3.1.2 Estrutura

Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados comumente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Em geral, sua fórmula química é $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$, onde n é a valência do cátion M e z podem variar de dois até infinito seguindo a regra de Loewenstein.

Estruturalmente, as zeólitas tem um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-), como indicado na Figura 2 (a), ligados entre si através dos átomos de oxigênio formando subunidades (Figura 2 (b)) e finalmente, grandes redes constituídas por blocos idênticos, as celas unitárias (PLOTTEGHER; RIBEIRO, 2009).

Figura 2 - (a) Esquema da unidade básica da zeólita (PLOTTEGHER; RIBEIRO, 2009); (b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006.

Os tetraedros são constituídos por um átomo denominado T cercado de quatro átomos de oxigênio encontrados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares. O sistema poroso pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a probabilidade de bloqueio dos canais.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 1. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Tabela 1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	Cicloexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	Cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	Alpo-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X,Y	FAU	3	Tributilamina
	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

* Dimensionalidade 1 = canais unidimensionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três direções x, y e z.

Fonte: (Adaptada de LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

A estrutura das zeólitas possui canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se localizam os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa atribui às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Entre as propriedades características destes materiais, temos a seletividade, que permite a entrada e saída de moléculas de acordo ao seu diâmetro. Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (LUZ, 1995).

3.1.3 Propriedades

3.1.3.1 Troca iônica

A propriedade de troca iônica da zeólita é uma função de relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, quanto menor a relação, maior a disponibilidade de cátions para a troca. Também tem forte influência o diâmetro dos poros e a dimensão do cátion a ser trocado. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (FERNANDES, 2006).

As zeólitas, inicialmente, têm sido empregadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes. Atualmente se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de

produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

De uma maneira geral a troca de cátions nas zeólitas pode ser influenciada pelas seguintes variáveis:

- Natureza, tamanho e carga do cátion;
- Estrutura cristalina da zeólita e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Temperatura da solução;
- Concentração de cátions em solução;
- Ânion associado ao cátion em solução;
- pH da solução;
- Tratamento intermediário (ativação);

De acordo com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a zeólita se torna mais hidrofóbica, quando esta relação tende a infinito esse material fica totalmente sem água adsorvida. As zeólitas essencialmente puras em sílicas, como algumas amostras de ZSM-5, têm na superfície de seus canais apenas ligações do tipo Si-O-Si. A superfície de outras formas de SiO_2 (como por exemplo: sílica gel e quartzo) consiste de grupos terminais Si-OH que torna a superfície hidrofílica (FERNANDES, 2006).

3.1.3.2 Seletividade de forma

O termo *Shape Selective* (catálise com seletividade de forma) foi introduzindo há cerca de 40 anos por investigadores da Mobil a fim de descrever propriedades catalíticas inesperadas de zeólitas sintéticas do tipo A (LTA).

A seletividade de forma das zeólitas deve-se ao fato de a maior parte dos seus centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos canais do sistema poroso das zeólitas. Estes poros podem, pois, ser considerados como verdadeiros nanorreatores (ou reatores moleculares), compreendendo-se facilmente que o número e a disposição destes nanorreatores nas cristallites, bem como a sua forma e tamanho (GUINET; RIBEIRO, 2004).

3.1.3.3 Composição

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si : Al que pode variar de 1 : 1 até ∞ : 1, de acordo com a regra de Löwenstein. Em aluminofosfatos, a razão Al : P é igual a 1, ou um pouco maior se existir defeitos na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si : Al; sendo admissível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Por outro lado, aluminofosfatos oferecem baixa acidez por causa de sua estrutura neutra. Na Tabela 2, a composição e propriedades das principais classes de peneiras moleculares microporosas são comparadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Tabela 2 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.

Peneira molecular	Composição	Propriedades
Aluminossilicatos	$(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-Si^{IV})^-$ H^+ ou M^{n+}	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e troca iônica.
Silicalitas	$Si^{IV}-O-Si^{IV}-O-Si^{IV}$	Não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofóbica.
Aluminofosfatos	$Al^{III}-O-P^V-O-Al^{III}$	Não têm sítios ácidos nem de troca iônica estrutura neutra, hidrofílica.
Silicaluminofosfatos (SAPO)	$(Si^{IV}-O-Al^{III}-O-P^V)^-$ H^+ ou M^{n+}	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica.

Fonte: Adaptada de LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

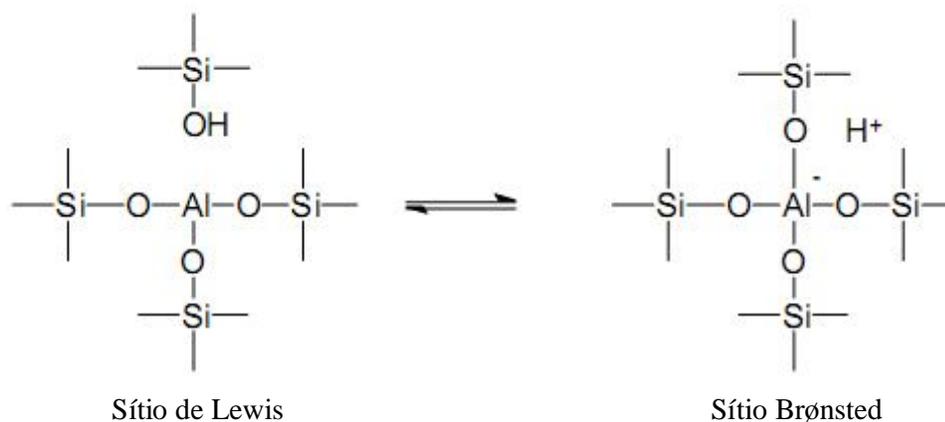
3.1.3.4 Acidez

A maior parte das aplicações da zeólita para catálise são baseadas em tecnologias adaptadas dos catalisadores ácidos sílica/alumina, originalmente desenvolvidos para reações de craqueamento. Isto expressa que a atividade requerida é baseada na produção de sítios Brønsted que surgem da criação de cátions de hidrogênio dentro da estrutura porosa. Estes cátions são usualmente formados tanto pela troca catiônica da amônia ou cátion polivalente seguido de calcinação. Sítios Lewis podem ser criados também, expondo o íon Al^{+3} tri-coordenado, que tem propriedades receptoras de par eletrônico (FERNANDES, 2006).

3.1.4 Catálise

O emprego de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos é uma tecnologia promissora para o futuro, mas já existem processos comerciais e plantas piloto utilizando esses catalisadores por causa das vantagens de que mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos (Figura 3). Alguns tipos de zeólita possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Figura 3 - Sítios ácidos em zeólitas.



Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

A indústria do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueio de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Outros processos industriais catalisados por zeólitas são o hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno, e a produção de gasolina a partir de metanol.

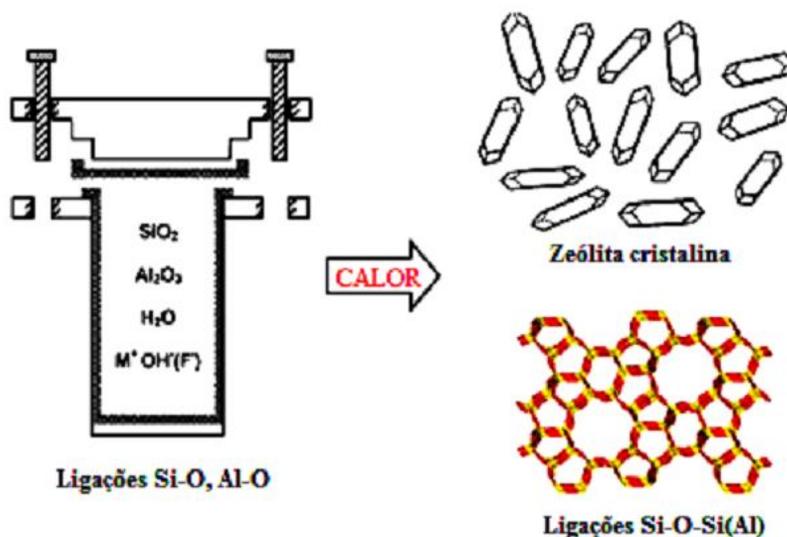
3.2 Síntese Hidrotérmica de Zeólitas

Segundo CUNDY; COX (2005) uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser sucintamente exposta nos seguintes tópicos:

- a. Os reagentes empregados como fonte de silício e alumínio são misturados com uma fonte catiônica, comumente em meio aquoso altamente alcalino;
- b. A mistura reacional é introduzida em uma autoclave, selada e aquecida a temperaturas normalmente superiores a 100 °C;
- c. Durante algum tempo após o alcance da temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos. Este tempo é chamado “período de indução”;
- d. Após o fim do período de indução, os primeiros cristais da zeólita podem ser detectados;
- e. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído essencialmente por uma quantidade equivalente de produto cristalino, que é então recuperado por processos de filtração, lavagem e secagem.

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

Figura 4 - Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: Adaptada de CUNDY; COX, 2005.

3.3 Fatores que Influenciam a Síntese de Zeólitas

A síntese de zeólitas tem sido considerada em termos dos vários fatores que influenciam a composição e a qualidade dos produtos obtidos, como natureza dos reagentes, composição e maneira de preparar a mistura reacional, pressão, temperatura, e tempo de cristalização. As fontes e a proporção de sílica e alumina, a presença de cátions inorgânicos, o teor de água e a concentração de íons hidroxila são de suma importância na definição do produto obtido, bem como na velocidade e mecanismo de cristalização. A presença de cátions orgânicos na mistura reacional pode ter vários efeitos na síntese, principalmente como direcionadores de estrutura ("templates") (CALSAVARA et al.,2000).

3.3.1 Composição da mistura reacional

A composição química da mistura reacional exerce um papel decisivo no tipo de estrutura e na cristalinidade do material sintetizado. Entre as variáveis relacionadas à composição, destacam-se a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), a alcalinidade, o teor de água, a presença de cátions inorgânicos e de direcionadores orgânicos (QUINTELA, 2011).

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

A razão entre os átomos de Al e Si na estrutura zeolítica é uma propriedade extremamente importante, já que afeta a densidade de carga negativa na rede cristalina. Estruturas constituídas exclusivamente por Si e O são neutras, uma vez que cada átomo de O é compartilhado por dois tetraedros. Contudo, a presença do Al na estrutura zeolítica ocasiona o aparecimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion. De tal modo, a propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função de relação entre os átomos de Si e Al presentes na estrutura (SOARES, 2010).

3.3.1.2 Alcalinidade

O aumento da concentração de OH^- aumenta intensamente a solubilidade das espécies de silicato e aluminato, tendo grande importância, sobretudo quando forem usadas fontes de sílica polimerizadas (CHAVES, 2010).

3.3.1.3 Teor de água

De acordo com CHAVES (2010) o efeito da água está diretamente relacionado com a concentração da mistura reacional e a saturação do meio. Em meios supersaturados uma grande população de pequenos cristais é formada simultaneamente, no entanto, abaixo da supersaturação são formados grandes cristais em número menor. A supersaturação acelera a velocidade de precipitação além dos processos de nucleação homogênea que dominam a maior parte do processo, formando uma maior quantidade de núcleos que irão formar cristais menores.

3.3.1.4 Cátions inorgânicos

Os cátions inorgânicos existentes na mistura reacional podem influenciar o tipo de estrutura formada, a cristalinidade, a morfologia da zeólita, e também, na neutralização da carga negativa da estrutura zeolítica (QUINTELA 2011). Os cátions mais utilizados são os alcalinos, alcalinos terrosos, cátions derivados de aminas e íons de quaternário de amônio (SILVA JÚNIOR, 2010).

A Tabela 3 apresenta a influência da natureza dos cátions inorgânicos sob a estrutura de algumas zeólitas sintéticas.

Tabela 3 - Influência da natureza dos cátions inorgânicos em algumas zeólitas sintéticas.

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

Fonte: SILVA JÚNIOR, 2010.

Durante a síntese acontece um ordenamento das moléculas de água em torno dos cátions, que em seguida são substituídas por espécies contendo silício e alumínio, o que dá origem a centros de nucleação.

Em alguns casos, quando dois ou mais cátions distintos são empregados na mesma síntese, a cristalinidade do material pode ser otimizada a partir da concentração destes íons no sistema reacional (QUINTELA, 2011).

3.3.1.5 Direcionadores orgânicos

Os agentes direcionadores de estrutura (ADE) são bastante usados em síntese de zeólitas, hidróxidos de aminas quaternárias do tipo $[R_4N]OH$, onde R é um grupo alquila tipicamente CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ou C_4H_9 . A presença dos direcionadores na síntese auxilia na formação da estrutura zeolítica desejada. O cátion orgânico beneficia a transformação da fase zeolítica, além de ter uma baixa mobilidade por causa do seu grande raio iônico. (CHAVES, 2010).

3.3.2 Reagentes

A química de síntese de zeólita está sujeita a perturbações ocasionadas por impurezas presentes nas matérias-primas. Tais contaminantes podem continuar insolúveis durante a cristalização e originar uma espécie não desejada. Eles podem ser solúveis e podem resultar na formação de silicato diferente ou espécie de metassilicato em solução, ou então podem ocasionar uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar (KÜHL, 2001).

De forma geral, os aluminatos de um metal são utilizados durante os processos de sínteses para fornecer o alumínio na mistura reacional. Como alternativa são usados $Al(OH)_3$, Al_2O_3 e $AlO(OH)$. Algumas sínteses usam sais de alumínio (particularmente sulfato) ou mesmo fontes naturais de alumínio, sedimentos, feldspatos e feldspatóides.

Silicatos solúveis e seus hidratos (ex. metassilicato de sódio pentahidratado), sílica sol, com origem em sílicas com alta área superficial são as fontes de silício mais utilizadas. Sílica gel e vidros (incluindo vidros vulcânicos), argilas (ex. caolinita), areia e quartzo são utilizados com menor frequência (FERNANDES, 2006).

3.3.3 Temperatura e tempo de cristalização

Comumente cada tipo de zeólita apresenta faixas de temperatura específica onde é possível sua cristalização, o que torna a temperatura um parâmetro essencial na síntese de zeólitas. A temperatura depende da composição química da zeólita esperada. Segundo

DAVIS; LOBO (1992) as zeólitas com baixo teor de sílica são formadas em temperaturas próximas a 100°C, enquanto que para as variedades de alta sílica são necessárias temperaturas na faixa de 100 a 200 °C.

O aumento da temperatura ocasiona um aumento na taxa de nucleação e, de forma mais definida, a taxa de crescimento dos cristais (YU, 2007).

O efeito da temperatura de cristalização na síntese da ZSM-5 foi estudado por AGUADO et al., (2004), e os resultados mostraram que é possível obter agregados de partículas de 10 – 20 nm para temperaturas de trabalho entre 70 e 90°. Em seu trabalho os baixos rendimentos foram atribuídos a baixa temperatura usada na cristalização. Temperaturas brandas não favorecem o crescimento do cristal, mas, por outro lado, os rendimentos são baixos e os tempos de cristalização aumentam progressivamente.

3.3.4 Utilização de sementes

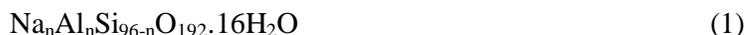
A adição de sementes pode ser uma rota eficaz para direcionar a síntese de uma determinada estrutura. A inclusão de sementes no processo é considerada um parâmetro eficaz, pois ajudam no processo de nucleação das zeólitas diminuindo o tempo de indução para formação da estrutura desejada. O emprego de sementes para síntese de alguns tipos de zeólitas pode dispensar a utilização de direcionadores orgânicos, no qual ocasionará a redução no custo de obtenção da zeólita (BRANCO, 2011, BURTON; ZONES, 2007). A presença de sementes pode produzir materiais com elevado grau de cristalinidade (REN et al., 2010).

3.4 Zeólita ZSM-5

Embora sejam conhecidas em sua forma natural desde o século XVIII, foi apenas após a obtenção das primeiras formas sintéticas, em 1930, que as zeólitas deram origem a uma extensa gama de aplicações, como em sistemas de adsorção e processos catalíticos, podendo-se enfatizar o craqueamento do petróleo. Na década de 70, a alta do preço do petróleo estimulou a corrida a fontes alternativas de combustíveis e à produção de gasolina sintética. Neste contexto, com a finalidade de produzir gasolina a partir do metanol, foi patenteada pela Mobil (Argauer e Landolt, 1972) a zeólita ZSM-5, do tipo pentasil, com um sistema poroso de canais retos com abertura 5,1 x 5,7Å e canais sinusoidais com abertura de 5,4 x 5,6Å. As aplicações da ZSM-5 foram aumentando, tendo-se estudado até mesmo a sua incorporação no catalisador de craqueamento catalítico (CALSAVARA et al., 2000).

3.4.1 Estrutura da ZSM-5

A MFI é uma estrutura cristalina com célula unitária ortorrômbica constituída por 96 tetraedros TO_4 (GONÇALVES, 2006). Essas zeólitas apresentam, quando hidratadas, a seguinte fórmula empírica por célula unitária (Equação 1):

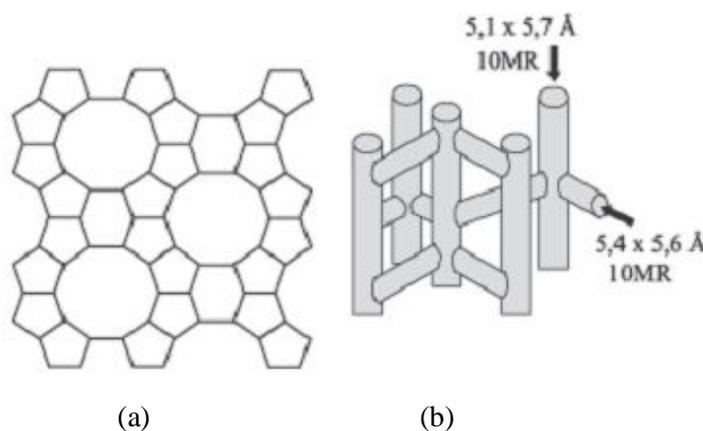


A estrutura da zeólita ZSM-5 forma-se a partir de unidade compostas por oito anéis de cinco tetraedros. A combinação destas unidades formam as lâminas características da zeólita ZSM-5, como mostrado na Figura 5 (a). Segundo MIGNONI et al. (2007) a zeólita, dependendo da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresenta os seguintes parâmetros de cela unitária:

$$a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}; b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}; c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$$

A estrutura porosa da zeólita ZSM-5 apresenta dois sistemas de canais interconectados, aos quais se ingressa por aberturas formadas por dez membros (10MR): sendo um formado por canais sinusoidais com abertura de aproximadamente $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ paralelo à direção $[100]$, e o outro perpendicular a este, que são canais retos com abertura de $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ paralelo à direção $[010]$. Este sistema tridimensional de canais é apresentado na Figura 5 (b) (GONÇALVES, 2006).

Figura 5 - Representação estrutural da zeólita ZSM-5.



Fonte: MIGNONI et al., 2007.

3.4.2 Aplicações da ZSM-5

A zeólita ZSM-5 é utilizada como catalisador na indústria petroquímica em processos de isomerização, alquilação e aromatização (LETICHEVSKY, 2008). Foi utilizada numa unidade industrial de craqueamento em 1983 pela necessidade de eliminação do chumbo empregado, para aumentar a octanagem da gasolina (SILVA, 2012).

Tal zeólita vem sendo largamente empregada como aditivo, por maximizar a obtenção de olefinas leves visando o aumento da octanagem da gasolina (SILVA, 2012).

3.5 Técnicas de caracterização

A síntese e modificação das zeólitas devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas podem alterar suas propriedades (CORRÊA; WALLAU; SCHUCHARDT, 1996). Uma vez que as propriedades de uma zeólita, com alto valor agregado comercialmente, está diretamente relacionada à sua estrutura (CARDOSO, 2012).

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X é um dos principais métodos para a caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, apresentando aplicações nos mais variados campos do conhecimento, tais como, engenharia e ciência dos materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, entre outros (CARDOSO, 2012).

Esta técnica permite as seguintes análises: determinação dos arranjos atômicos; identificação das fases presentes na amostra; análise quantitativa de fases; determinação do tamanho dos grãos dos cristalitos; orientação cristalina e identificação de distorções na rede cristalina. O método é baseado no fenômeno de difração ocorre quando a radiação eletromagnética é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação (SOUSA, 2007).

Através da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas-padrão (que são únicos para cada composto) do programa Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), consegue-se a composição mineralógica de uma dada amostra (IZIDORO, 2008).

O método é baseado no fenômeno de difração ocorre quando a radiação eletromagnética é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 2) (SOUSA, 2007):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Onde: λ = comprimento de onda; d = distância entre os planos cristalinos e θ = ângulo de Bragg. Essa relação considera apenas a distância interplanar entre planos da família (hkl) que fazem ângulo ν com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado.

A análise qualitativa pode ser feita comparando-se amostras de padrões conhecidos. Ou ainda por comparação da estrutura com os catálogos de padrão como International Center for Diffraction (ICDD) ou diretamente no site IZA, através da coleção de padrões simulados para zeólitas (SOUSA 2007).

Já para a análise quantitativa, ou cálculo de cristalinidade, pode ser feita pelo cálculo área sob os picos em referência a um padrão. A porcentagem de cristalinidade das zeólitas foi determinada através da seguinte expressão (Equação 3) (SOUSA, 2007):

$$\%C_{DRX} = \left(\frac{\sum A_{\text{picos amostra}}}{\sum A_{\text{picos padrão}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde: $\% C_{DRX}$ é porcentagem de cristalinidade da amostra e A_{picos} corresponde à área sob os picos do difratograma.

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A técnica permite analisar a estrutura zeolítica pelas vibrações da rede cristalina e de moléculas adsorvidas na mesma. Diferenciam-se em bandas características as vibrações da rede dos tetraedros interno e externos; a vibração dos cátions, das espécies fora da rede e dos grupos OH (SOUSA, 2007).

A radiação infravermelha, quando absorvida pela amostra, transforma-se em energia de vibração e rotação molecular, dando origem a um espectro de vibração-rotação, que

costuma aparecer como uma série de bandas. As posições das bandas é expressa em transmitância (T) ou absorbância (A), onde $A = \log_{10} 1/T$ (RODRIGUES, 2007).

São encontrados dois tipos de bandas de absorção em zeólitas, uma atribuída às vibrações internas dos tetraedros TO_4 , e outra devido às vibrações externas dos tetraedros. A Tabela 4 mostra as principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas (BRANCO, 2011).

Tabela 4 - Principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho aplicadas a zeólitas.

Tipo de vibração	Número de Onda (cm^{-1})
Interna aos tetraedros	
Estiramento assimétrico	1250-950
Estiramento simétrico	720-650
Ligações TO (T = Si ou Al)	420-500
Externa aos Tetraedros	
Anel duplo	650-500
Abertura do poro	300-420
Estiramento assimétrico	1050-1150
Estiramento simétrico	750-820

Fonte: CALDEIRA, 2011 *apud* SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007.

3.5.3 Análise térmica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) e análise termodiferencial (DTA) podem ser empregadas para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos (CORRÊA; WALLAU; SCHUCHARDT, 1996).

A análise termogravimétrica é usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura, nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura, onde se dá início aos processos de decomposição, sinterização, mudança cristalina etc. Dessa forma, as curvas de variação de massa em função da temperatura obtida a partir de uma termobalança, permitem obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

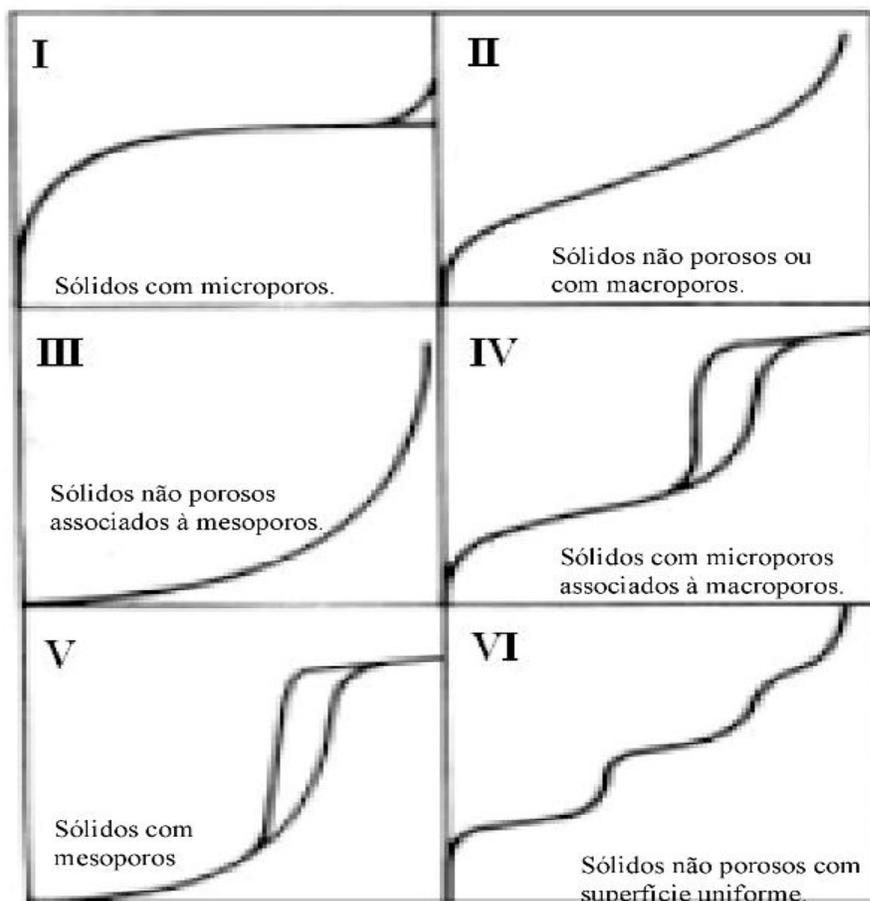
A técnica de análise termodiferencial permite medições contínuas das temperaturas da amostra e de um material de referência, este termicamente inerte no intervalo de temperatura estudado. Estas medições de temperatura são diferenciais - diferença entre a temperatura do material de referência e da amostra (ΔT) - em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento é realizado à taxa de aquecimento constante ($a=dT/dt$). A interpretação teórica das curvas DTA deve demonstrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação (entalpia) por unidade de massa de substância ativa presente na amostra pura ou misturada com um material inerte (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

3.5.4 Determinação da área superficial específica (BET)

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, elaboraram um método para encontrar a área superficial específica, fundamentado na adsorção física, que foi chamado de método BET. Onde cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e age como um sítio absorvente de uma segunda molécula, admitindo uma adsorção em multicamadas, acontecendo a distintas temperaturas (GONÇALVES, 2006).

As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são alcançadas a partir das pressões relativas correspondentes ao ciclo de histerese, que surgem nas curvas de adsorção/dessorção para os sólidos porosos, e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquido nos poros. O formato da isoterma é de acordo com o tipo de porosidade do sólido, e são diferentes as formas conhecidas, mas todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram inicialmente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo sugerido posteriormente (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008). A Figura 6 mostra os seis tipos de isotermas.

Figura 6 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.



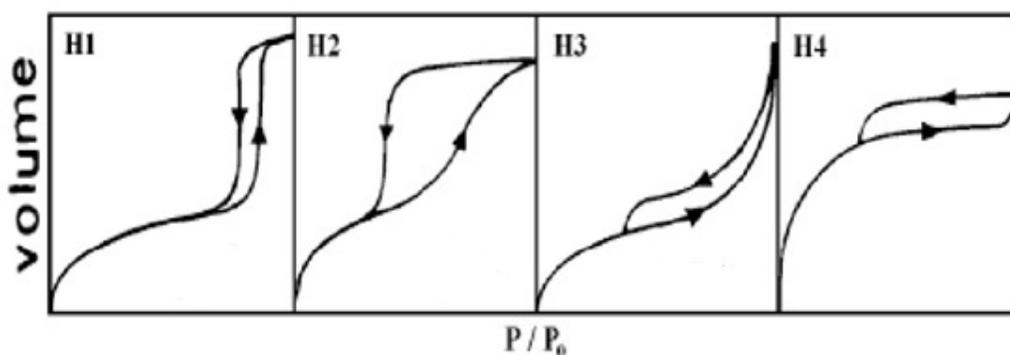
Fonte: SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008.

As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é restringida a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros extrapolam um pouco o diâmetro do adsorvente. A do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos, ou macroporoso (diâmetro superior a 50 nm), onde, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos (SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008).

As isotermas do tipo III e V acontecem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação, visto isso, as moléculas desse gás tem mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade (SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008).

A ausência de histerese não significa a falta de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A histerese é resultado da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é verificada, sobretudo pela geometria dos poros. De modo geral, as histereses são classificadas em quatro tipos segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), apresentado na Figura 7 (SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008).

Figura 7 - Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção.



Fonte: SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008 (modificada).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (SILVA; RODRIQUES; NONO, 2008).

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura se tornou um instrumento indispensável nas mais distintas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, só possível de ser observado por essa técnica (IZIDORO, 2008).

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que emprega um feixe de elétrons no lugar de fótons como é utilizado em um microscópio óptico convencional. É um aparelho que pode fornecer de forma rápida informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos presentes em uma amostra sólida (CARDOSO, 2012).

Os microscópios eletrônicos de varredura podem ter um equipamento de microanálise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas (EDS – Espectroscopia por dispersão de energia). A análise consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico de cada elemento presente na amostra, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser empregados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Somente analisando a imagem obtida no microscópio eletrônico é possível identificar a zeólita sintetizada, pois muitas delas apresentam uma morfologia bastante característica (CARDOSO, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido nesta dissertação foi realizado utilizando-se dois métodos distintos de síntese da zeólita ZSM-5. O primeiro com a adição de direcionadores orgânicos de estrutura e o segundo com a adição de sementes de cristalização para acelerar o processo de formação da zeólita e reduzir o tempo de síntese. A composição e o procedimento de preparação do sistema reacional foram selecionados tendo como base o método de ARGAUER; LANDOLT (1972). Em seguida, essas amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG/DTA), determinação da área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes, com respectivos graus de pureza e procedência, ver Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes empregados nas sínteses das amostras da ZSM-5.

Reagentes	Pureza	Origem
Brometo de tetrapropilamônio, TPABr	99%	Alfa Aesar
Sulfato de alumínio octadecahidratado, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	15,3%	Merck
Hidróxido de Sódio, NaOH	75,9%	Merck
Sílica pirolítica	95%	Sigma Aldrich
Sílica Gel 60	93%	Merck
Silicato de Sódio	29%	Alfa Aesar
Ácido Sulfúrico, H_2SO_4	98%	Sigma-Aldrich
ZSM-5 comercial, CBV 2314	99%	Zeolyst

Fonte: Autora, 2013.

4.2 Metodologia de síntese da zeólita ZSM-5 com adição de direcionador orgânico

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes citados no item 4.1. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 10,6 TPABr : 14,3 Na₂O : 2,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, sendo a razão molar SiO₂/Al₂O₃ do gel igual a 50.

4.2.1 Preparação do gel de síntese

O procedimento para o preparo do gel de síntese na obtenção da zeólita ZSM-5 foi realizado em etapas. Inicialmente dissolveu-se hidróxido de sódio em metade da água requerida para síntese. Logo após, foi adicionado sílica gel seguida de forte agitação por 1 hora e meia, a solução formada denominou-se solução A1. Em seguida, preparou-se outra solução denominada de solução A2 através da dissolução do brometo de tetrapropilamônio no restante da água e a adição do sulfato de alumínio octadecahidratado, seguida de agitação por 1 hora. Depois o tempo decorrido misturou-se as soluções A1 e A2 e manteve-se o sistema sob agitação por mais 2 horas.

Após a obtenção do gel de síntese, este foi dividido e transferido para 5 copos de teflon com capacidade de 70 mL revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 150 °C. As amostras foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização (72 a 168 horas).

4.3 Procedimento de síntese da zeólita ZSM-5 com adição de sementes de cristalização

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes citados no item 4.1. A ZSM-5 comercial foi empregada no processo de síntese como sementes de cristalização. A quantidade de sementes adicionada à síntese foi calculada como uma percentagem em relação à massa de SiO₂ empregada no preparo da mistura reacional, conforme a equação 4.

$$\text{Massa de sementes (g)} = \left(\frac{\% \text{ de sementes} \times \text{Massa de SiO}_2}{100} \right) \quad (4)$$

As misturas reacionais foram preparadas com a seguinte composição estequiométrica: $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O} : z \text{ H}_2\text{SO}_4$; onde os valores de x , y e z foram ajustados para se obter misturas reacionais com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 50$ e 100 . Estes parâmetros também precisam ser ajustados em função das diferentes fontes de sílica utilizadas nas sínteses e para variar a basicidade do gel.

4.3.1 Sínteses com sílica gel e pirolítica

A mistura reacional foi preparada com a adição dos reagentes conforme a relação estequiométrica: $7,15 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 50 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O}$, sendo a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do gel igual a 50 .

4.3.1.1 Preparação do gel de síntese

Primeiramente foi realizada a dissolução do sulfato de alumínio octadecahidratado em metade da água requerida para síntese (Solução B1). Em seguida, dissolveu-se o hidróxido de sódio em 25 % da água requerida (Solução B2). Posteriormente misturou-se as soluções B1 e B2 e agitou por 30 minutos, denominando esta solução de B3. Depois o tempo decorrido foi adicionado a fonte de silício (sílica gel/ pirolítica) a solução B3, seguida de forte agitação por 1 hora, formando então a solução B4. Por fim, foi feita a dissolução de 15% de sementes de cristalização (ZSM-5 comercial) no restante da água exigida na síntese e foi acrescentado à solução B4, mantendo o sistema sob agitação mecânica por 15 minutos.

Após a obtenção dos géis de síntese, estes foram transferidos para 8 copos de teflon (4 copos para síntese com sílica gel e 4 copos para síntese com sílica pirolítica) com capacidade de 70 mL revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. As autoclaves foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização, que variaram de 24 a 144 horas.

4.3.2 Sínteses com sílica gel e silicato de sódio

Os materiais precursores na síntese utilizando sílica gel e silicato de sódio como fontes de silício, foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com as seguintes composições:

- 1,0 Al₂O₃ : 10,5 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 3,0 H₂SO₄
- 1,0 Al₂O₃ : 14,65 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 7,15 H₂SO₄, respectivamente. Sendo a razão molar SiO₂/Al₂O₃ do gel igual a 50.

4.3.2.1 Preparação do gel de síntese

O processo deu início com a dissolução do sulfato de alumínio octadecahidratado em 40% da água requerida para a síntese (Solução C1). Seguida da dissolução do hidróxido de sódio em 40% da água necessária (Solução C2). As soluções C1 e C2 foram misturadas e agitadas para homogeneização (Solução C3). Posteriormente a fonte de sílica (Sílica gel) foi adicionada a solução C3 e mantida sob agitação por 30 minutos. Foi feita a dissolução das sementes em 20% da água requerida e acrescentou à solução C3 ao terminar o processo de agitação, por fim, agitou-se por 10 minutos para homogeneizar o gel formado.

Na síntese utilizando o silicato de sódio como fonte de silício foi feita a dissolução do sulfato de alumínio octadecahidratado em 80% da água exigida na síntese (solução D1). Foi adicionado o silicato de sódio e o ácido sulfúrico a solução D1, seguido de agitação por 30 minutos. Ao terminar o processo de agitação, foi adicionada 10% de sementes de cristalização (ZSM-5 comercial) dissolvida no restante da água requerida e a solução foi mantida sob agitação por 10 minutos para homogeneização.

Após a obtenção dos géis, estes foram transferidos para 10 copos de teflon (5 copos para síntese com sílica gel e 5 copos para síntese com silicato de sódio) com capacidade de 70 mL revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 150 °C. Para avaliar a formação da ZSM-5, as autoclaves foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização, que variaram de 12 a 60 horas.

4.3.3 Sínteses com silicato de sódio

Os materiais precursores empregados nas sínteses utilizando silicato de sódio como fonte de silício, foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição: 1,0 Al₂O₃ : x Na₂O : y SiO₂ : 1000 H₂O : z H₂SO₄. Sendo os valores de x, y e z adaptados de acordo com as proporções molares de SiO₂/Al₂O₃ e OH/ SiO₂ utilizadas.

Nomenclatura das Amostras

As amostras preparadas foram identificadas com a seguinte equação genérica:

$$\text{SXBYWH} \quad (5)$$

Tabela 6 - SX representa o SAR da amostra, com X assumindo os seguintes valores.

Razão Sílica-Alumina (SAR) da amostra			
Valor do parâmetro	SAR = 25	SAR = 50	SAR = 100
X	X = 25	X = 50	X = 100

Fonte: Autora, 2013.

Tabela 7 - BY representa a basicidade (OH/SiO₂) da amostra, com Y assumindo os seguintes valores.

Razão OH/SiO ₂ da amostra			
Valor do parâmetro	OH/SiO ₂ = 0,20 e 0,25	OH/SiO ₂ = 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30	OH/SiO ₂ = 0,25; 0,30 e 0,35
Y	Y = 20 e 25	Y = 15; 20; 25 e 30	Y = 25; 30 e 35

Fonte: Autora, 2013.

Tabela 8 - WH representa de cristalização da amostra, com W assumindo os seguintes valores.

Tempo de cristalização em horas								
Valor do parâmetro	Tempo = 0h	Tempo = 6h	Tempo = 8h	Tempo = 11h	Tempo = 13h	Tempo = 15h	Tempo = 24h	Tempo = 36h
W	W = 0	W = 6	W = 8	W = 11	W = 13	W = 15	W = 24	W = 36

Fonte: Autora, 2013.

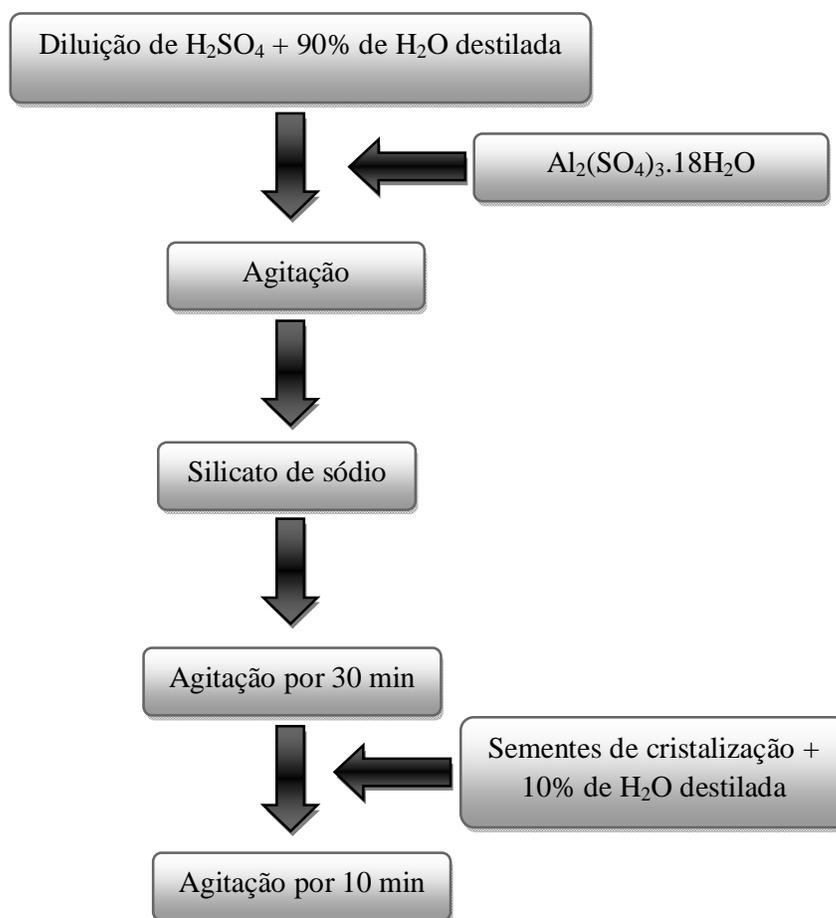
4.3.3.1 Preparação do gel de síntese

No procedimento de preparação da mistura reacional para a obtenção do gel de síntese foi feita a dissolução do ácido sulfúrico em 90% da água requerida (Solução E1), logo após foi adicionada a esta solução o sulfato de alumínio octadecahidratado (Solução E2). Foi

adicionada ao silicato de sódio a Solução E2 e agitada por 30 minutos (Solução E3). Foi feita a dissolução das sementes no restante de água e acrescentada à Solução E3, depois de decorrido o tempo de agitação, a solução foi mantida agitada por 10 minutos para homogeneizar o sistema. Um fluxograma geral está ilustrado na Figura 8.

Após a obtenção do gel, este foi transferido para copos de teflon com capacidade de 70 mL revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 170 °C. As autoclaves foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização, que variaram de 6 a 36 horas.

Figura 8 - Procedimento de síntese da zeólita ZSM-5



Fonte: Autora, 2013.

4.4 Recuperação dos Sólidos

Após a etapa de cristalização, as amostras foram lavadas com água destilada e separadas a fase líquida da fase sólida através de um processo de filtração. Posteriormente as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa por 24 horas a 100°C.

4.5 Caracterização das Amostras

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras sintetizadas foram difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG/DTA), determinação da área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). As análises de difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó das amostras de ZSM-5 (na forma não calcinada) foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$, que passa por um filtro de níquel. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40 graus com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A partir da análise de DRX, foi possível obter informações sobre a formação do material cristalino, o grau de cristalinidade das amostras e a presença de fases contaminantes. Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação do tipo de estrutura cristalina e para a determinação do percentual de cristalinidade.

4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com 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 1500 a 400 cm^{-1} , que é a região onde aparecem as principais bandas associadas às estruturas dos materiais em estudo.

4.5.3 Análise térmica (TG/DTA)

As técnicas de análise térmica empregadas foram a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). As análises térmicas (TG) efetuadas neste trabalho foram realizadas numa termobalança da SHIMADZU modelo DTG 60, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura ambiente a 800 °C. Utilizou-se atmosfera dinâmica de ar sintético como gás de arraste com fluxo de 100 mL/min.. Na corrida utilizou-se cadinho de alumina e uma massa de amostra de 13,665 mg. A partir das curvas termogravimétricas das zeólitas, na forma não calcinada, foram determinadas as quantidades de água intracristalina e intercristalina. As curvas de DTA foram obtidas em simultâneo com as curvas de TG durante a análise da amostra.

4.5.4 Determinação da área superficial específica (BET)

As análises de área superficial foram obtidas através da análise de BET (Brunauer-Emmett-Teller) - adsorção/dessorção de N₂. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020 com o software versão 3. As amostras foram degaseificadas por 12 horas, utilizando gás nitrogênio a 77 K, para garantir que o carvão estivesse livre de material orgânico. A adsorção e dessorção do N₂ foram realizadas a 350 °C utilizando N₂ líquido a 77K. A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o diâmetro médio dos poros utilizou o método BJH (Barret-Joyner-Halenda) na faixa da dessorção.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos cristais de ZSM-5 foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura da SHIMADZU, modelo SSX-550. A amostra foi depositada sobre uma fita de carbono aderida no porta amostra. Para aumentar a condutividade e assim obter imagens com melhor resolução, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra. A ampliação das micrografias variou entre 500 e 10000 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

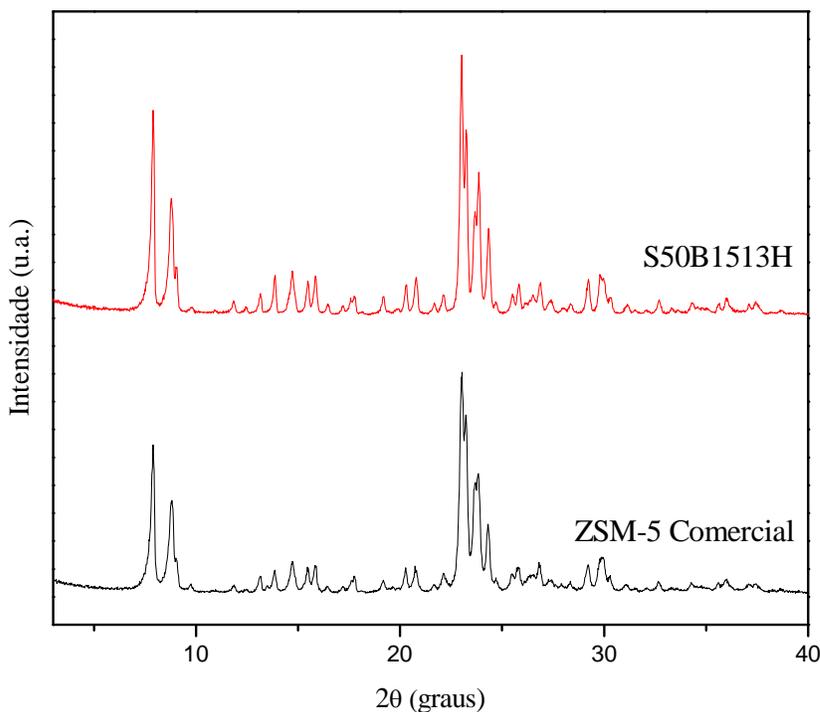
5.1 Difração de raios X (DRX)

5.1.1 Estrutura Padrão

Neste trabalho foi utilizado como referência para identificação dos picos de difração característicos da estrutura da ZSM-5 o difratograma apresentado pelo database do IZA-structure (International Zeolite Association), assim como difratograma representativo da fase cristalina, onde foi utilizada a ZSM-5 comercial produzida pela Zeolyst, material que foi utilizado como fase precursora desta zeólita (semente). De uma forma geral, todas as amostras sintetizadas neste trabalho apresentaram os picos característicos da zeólita ZSM-5.

A Figura 9 apresenta um comparativo entre o difratograma da amostra sintetizada com silicato de sódio como fonte precursora de Si e o material comercial que foi empregado como semente no gel de síntese. O ângulo de varredura utilizado em todas as amostras para a análises de DRX foi a região entre 2θ de 3 a 40 graus.

Figura 9 - Comparativo entre os difratogramas da amostra (S50B1513H) com a ZSM-5 comercial.



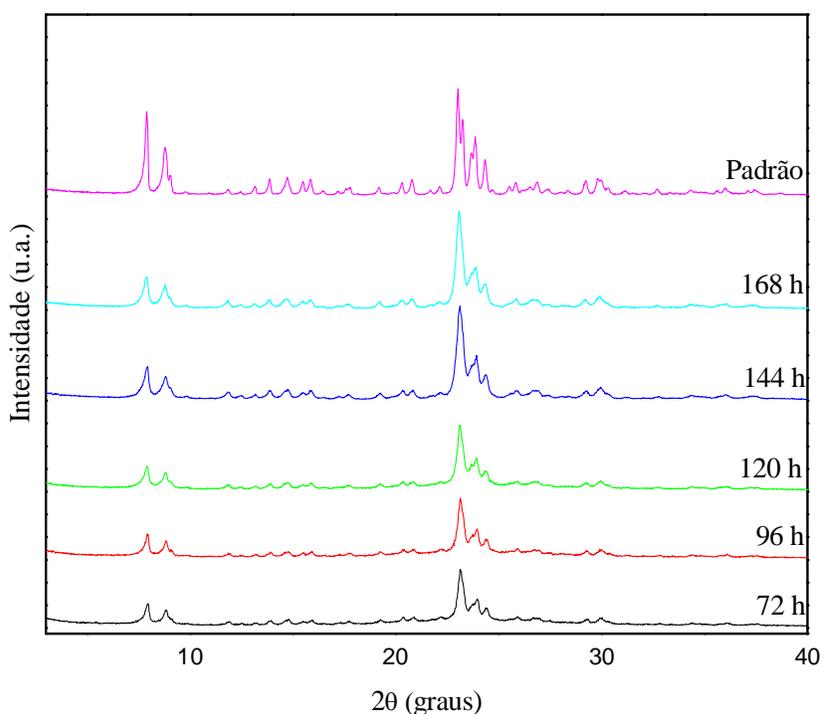
Fonte: Autora, 2013.

Conforme observado na Figura 9, as posições relativas dos picos nos difratogramas apresentados são similares, confirmando a obtenção da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5. A amostra sintetizada com silicato de sódio, como fonte de silício, apresentou o maior valor correspondente ao somatório das áreas sob os picos selecionados, sendo então utilizada como padrão para o cálculo da cristalinidade das demais amostras. Os picos selecionados encontram-se no intervalo entre $2\theta = 22$ e 25° , pois neste intervalo ficam os picos mais intensos da estrutura ZSM-5 (REN et al., 2010). Esta amostra padrão foi sintetizada hidrotermicamente utilizando a mistura reacional de composição: 1,0 Al_2O_3 : 14,81 Na_2O : 50 SiO_2 : 1000 H_2O : 8,56 H_2SO_4 e cristalizada a 170°C durante 13 horas.

5.1.2 Síntese da zeólita ZSM-5 com adição de direcionador orgânico

Na primeira etapa do trabalho foi realizada uma síntese onde se utilizou sílica gel como precursor de silício, com diferentes tempos na presença de direcionador orgânico no hidrogel, com a finalidade de verificar a sua influência na formação desta zeólita. A Figura 10 mostra um comparativo entre os difratogramas obtidos das amostras sintetizadas em tempos diferentes e a amostra padrão.

Figura 10 - Comparativo entre os difratogramas das amostras com direcionador orgânico e amostra padrão.

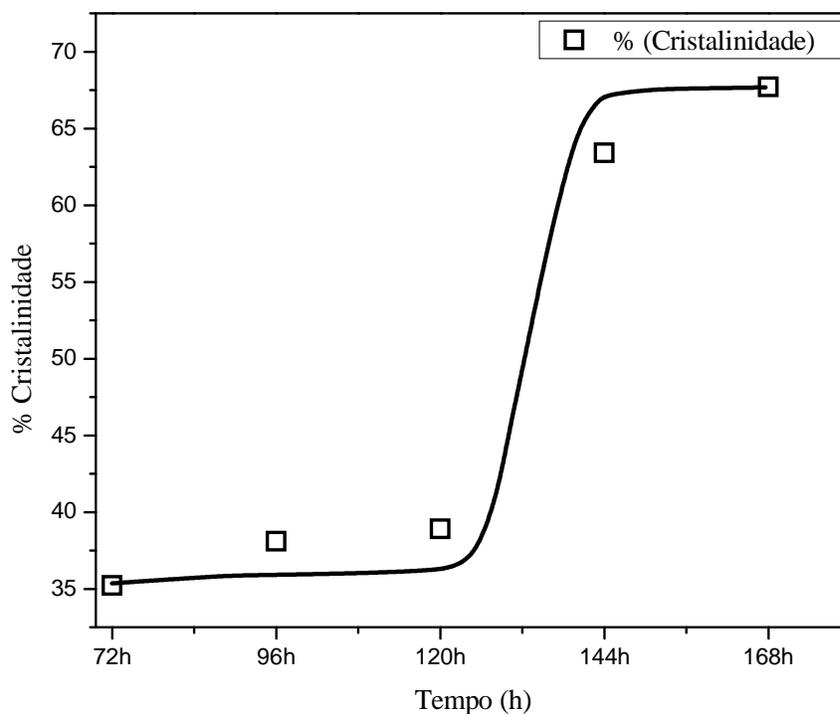


Fonte: Autora, 2013.

Nos difratogramas mostrados na Figura 10, observa-se que as amostras apresentam os picos característicos da formação cristalina do material, que confirma a obtenção da estrutura MFI. Nota-se que a intensidade dos picos aumenta progressivamente na medida em que aumenta o tempo de cristalização do material, mostrando uma evolução na cristalização da fase desejada. Em todos os tempos estudados não foi observado a formação de fase concorrente, indicando benefício da utilização de direcionador estrutural na formação deste material.

A Figura 11 exibe a curva de cristalização da zeólita ZSM-5, a temperatura de 150°C com diferentes tempos de cristalização e com a composição de: 5,3 TPABr : 1,0 Al₂O₃ : 7,15 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O.

Figura 11 - Curva de cristalização para o sistema 10,6 TPABr : 2,0 Al₂O₃ : 14,3 Na₂O : 100 SiO₂ : 2000 H₂O



Fonte: Autora, 2013.

Pode-se notar que à medida que aumentou o tempo de síntese a porcentagem de cristalinidade das amostras apresentou um aumento progressivo. Observa-se que, em tempos mais elevados há a formação de uma estrutura mais cristalina. No entanto, em tempos superiores a 144 horas de síntese o percentual de cristalinidade permanece aproximadamente constante, indicando o término do processo de cristalização. Este material obteve uma

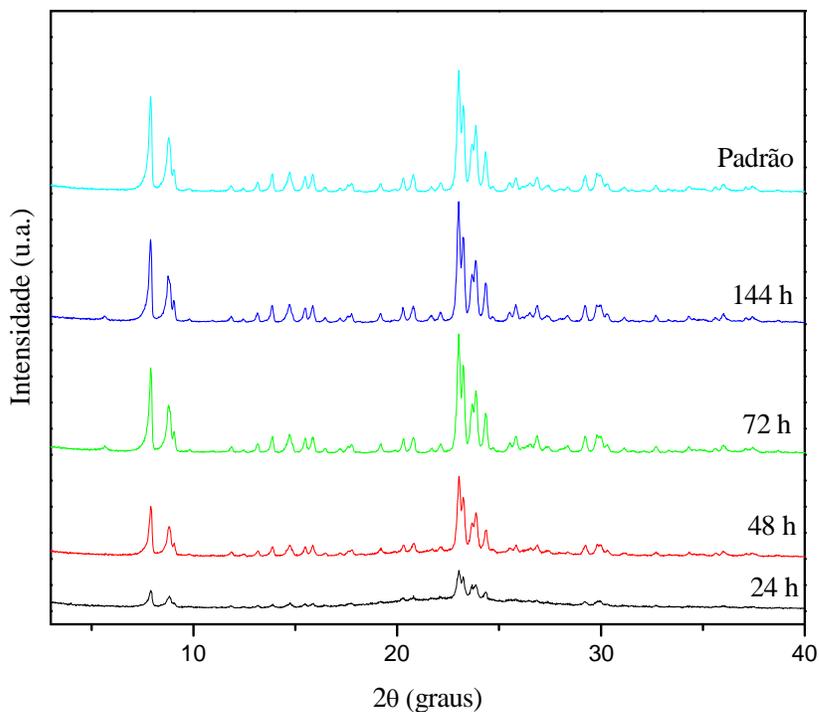
cristalinidade máxima de 67,7 % para o tempo de 168 horas de cristalização quando comparado com material padrão.

5.1.3 Sínteses da zeólita ZSM-5 com adição de sementes de cristalização

5.1.3.1 Sínteses com sílica gel e pirolítica

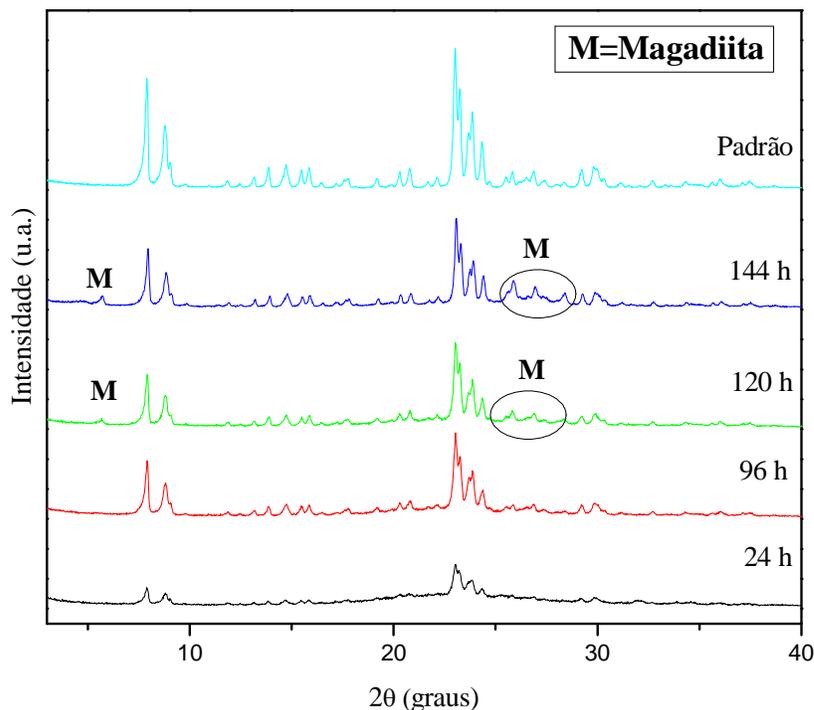
Após verificar a formação da ZSM-5 na presença de direcionador orgânico, foram realizados testes com intenção de substituir o precursor da formação estrutural. Neste sentido, foram introduzidas sementes com a finalidade de acelerar a nucleação (WARZYWODA et al., 1991) e, por conseguinte, o processo de formação da zeólita MFI. Nas Figuras 12 e 13 foi apresentado um comparativo entre os difratogramas das amostras sintetizadas e do material utilizado como padrão, onde se utilizou diferentes fontes de silício, sílica gel e pirolítica respectivamente, para observar sua influência na formação da ZSM-5.

Figura 12 - Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão, utilizando sílica gel.



Fonte: Autora, 2013.

Figura 13 - Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão, utilizando sílica pirolítica.

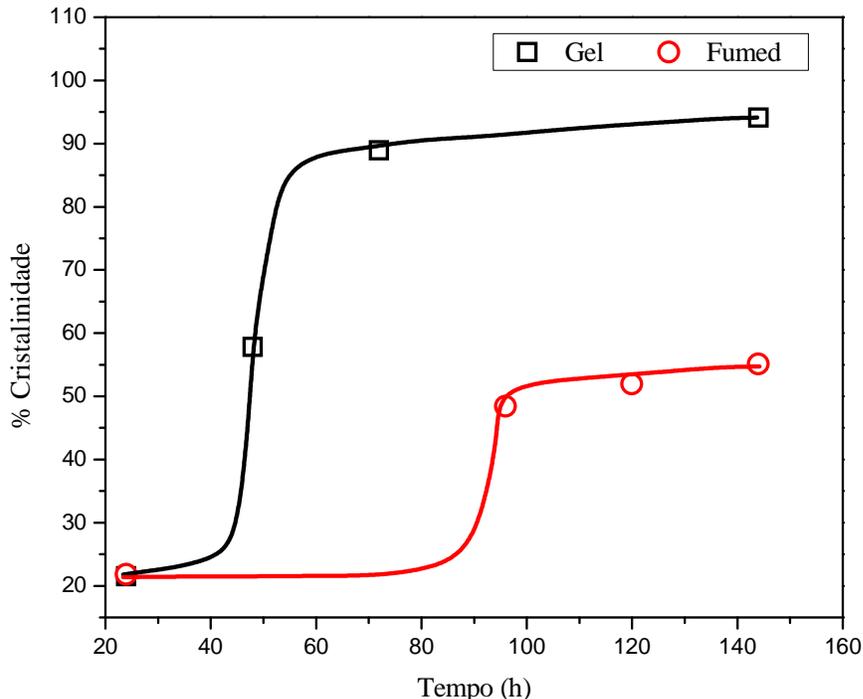


Fonte: Autora, 2013.

Todos os materiais apresentados nas Figuras 12 e 13 mostraram difratogramas característicos de uma zeólita ZSM-5, no entanto, nas amostras sintetizadas com sílica pirolítica, como agente precursor de Si nos tempos de 120 e 144 horas, exibiram picos de formação de uma fase cristalina concorrente. Esta fase foi identificada por outros autores (DHAINAUT et al., 2013; WANG et al., 2006) como magadiita, indicado pela letra M na Figura 13. Este material geralmente ocorre para valores de alto SAR e OH/SiO₂ próximos a 0,3, como pode ser observado no trabalho de WANG et al. (2006).

Para avaliar o efeito da fonte de silício sobre a cinética do processo de formação da ZSM-5, foram elaboradas curvas de cristalização, ilustradas na Figura 14.

Figura 14 - Curvas de cristalização do sistema $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 7,15 \text{ Na}_2\text{O} : 50 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O}$.



Fonte: Autora, 2013.

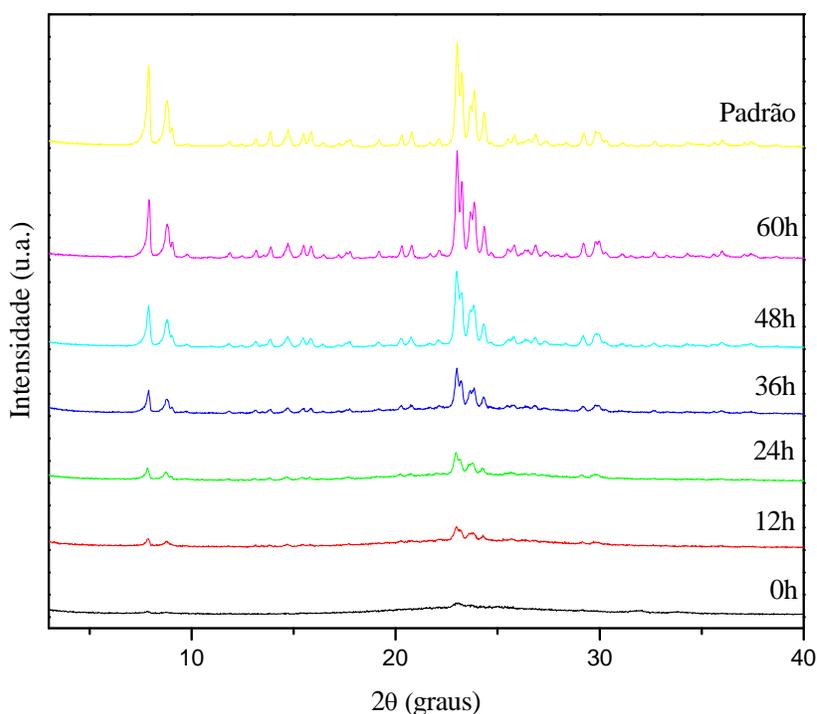
De acordo com a Figura acima, foram obtidas amostras mais cristalinas quando utilizada a sílica gel, e esta diferença foi mantida em tempos de síntese superior a 45 horas. Quando a fonte de silício foi a sílica gel o tempo mínimo para se produzir o material com maior grau de cristalinidade foi de aproximadamente 72 horas. Já nas sínteses onde foi empregada a sílica pirolítica, percebe-se que no tempo de 96 horas se obteve o material com maior cristalinidade. Esta redução de cristalinidade pode ser correlacionada à formação da fase concorrente, magadiita, para tempos superiores a 120 horas de síntese hidrotérmica. A formação destas fases ocorre em paralelo com a redução de cristalinidade da ZSM-5 nas amostras sintetizadas.

Por apresentar resultados mais expressivos, como cristalinidade relativa superior a 90% e sem a formação de fase concorrente (magadiita) durante o processo de cristalização da zeólita, a sílica gel apresentou melhores condições na etapa de cristalização da MFI quando comparada com a sílica pirolítica.

5.1.3.2 Sínteses com sílica gel e silicato de sódio

Após os testes com as fontes de Si (Gel e Pirolítica) na presença de sementes, foram realizados novos experimentos avaliando a potencialidade de uma nova fonte de Silício: silicato de sódio. Os resultados apresentados estão ilustrados nas Figuras 15 e 16, onde foi utilizado um teor de 10 % de sementes.

Figura 15 - Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão utilizando sílica gel.

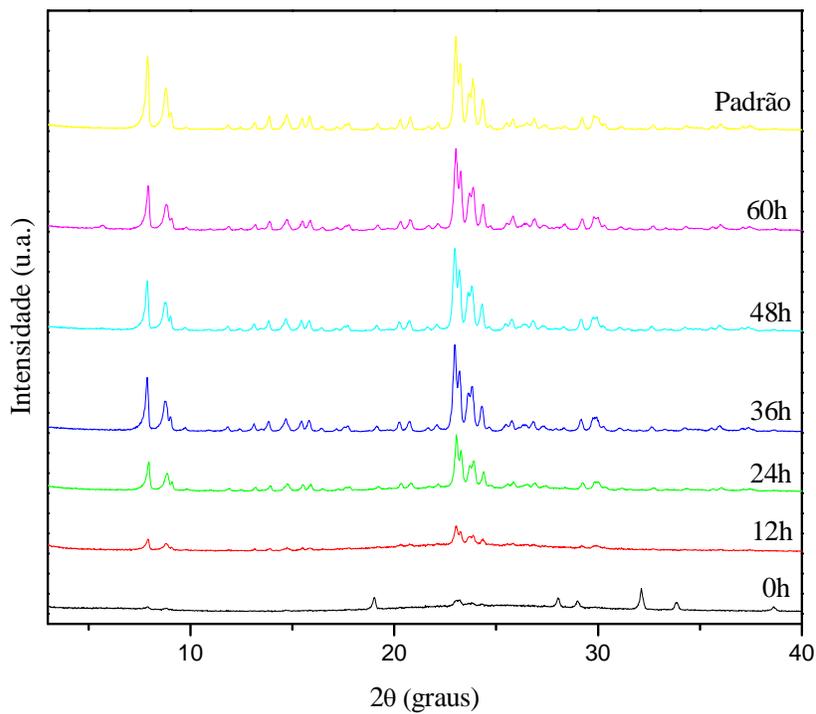


Fonte: Autora, 2013.

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com sílica gel como agente precursor. Os difratogramas representativos das amostras apresentaram os picos característicos referentes a zeólita MFI. Porém, apenas com 60 horas de síntese obteve-se o material com cristalinidade superior a 90%.

Já na Figura 16, onde a fonte de silício utilizada foi o silicato de sódio, as amostras obtiveram difratogramas similares em comparação aos difratogramas da amostra comercial e apresentada pela IZA (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2012).

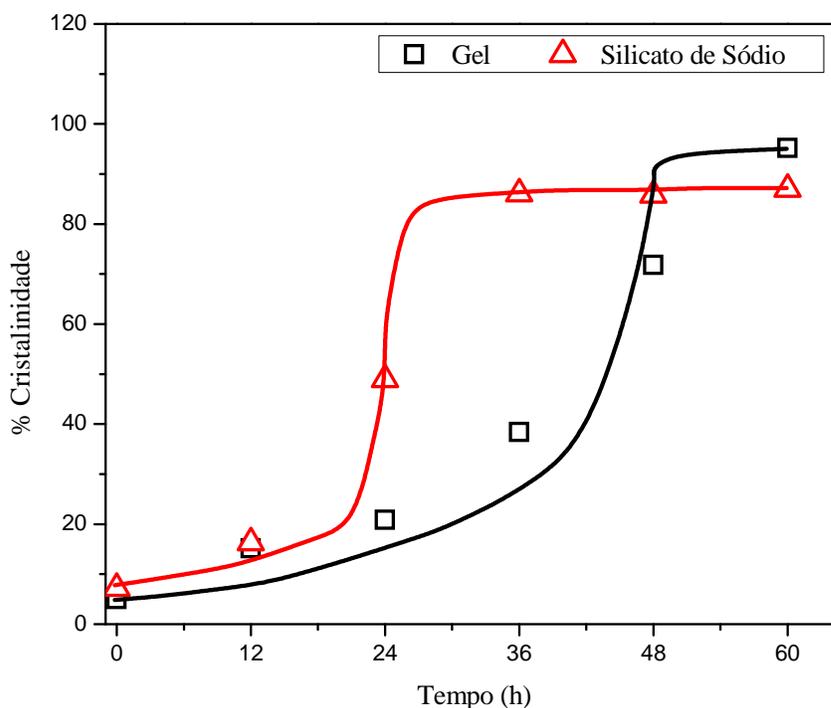
Figura 16 - Comparativo entre os difratogramas das amostras com a amostra padrão utilizando silicato de sódio.



Fonte: Autora, 2013.

A amostra com silicato exibe maior reatividade na formação do material apresentando cristalinidade significativa com 36 horas de tratamento hidrotérmico. A Figura 17 apresenta os perfis das curvas de cristalização.

Figura 17 - Curvas de cristalização para os sistemas 1,0 Al₂O₃ : 10,5 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 3,0 H₂SO₄ e 1,0 Al₂O₃ : 14,65 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 7,15 H₂SO₄.



Fonte: Autora, 2013.

De acordo com os perfis de cristalinidade apresentados na Figura 17, a amostra com sílica gel apresentou maior intensidade quando comparada a outra fonte precursora. Porém, com o silicato de sódio, como fonte primária foram observados melhores tempos de formação (36 horas) quando relacionados com a sílica gel. O que faz do silicato de sódio a fonte de Si mais favorável, conduzindo a fases mais cristalinas de ZSM-5, em menor tempo de síntese.

5.1.3.3 Sínteses com silicato de sódio

Após o estudo das fontes precursoras de Si (silicato de sódio, sílica gel e pirolítica) e dos agentes direcionadores de formação da fase cristalina (direcionador orgânico estrutural e sementes), foram realizados experimentos para avaliar o processo de formação da ZSM-5 em função da razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR) em relação a razão OH/SiO₂ e tempo de formação. Nestas condições foram utilizados silicato de sódio, como fonte de sílica, e um teor de 10 % de sementes a uma temperatura de cristalização de 170 °C.

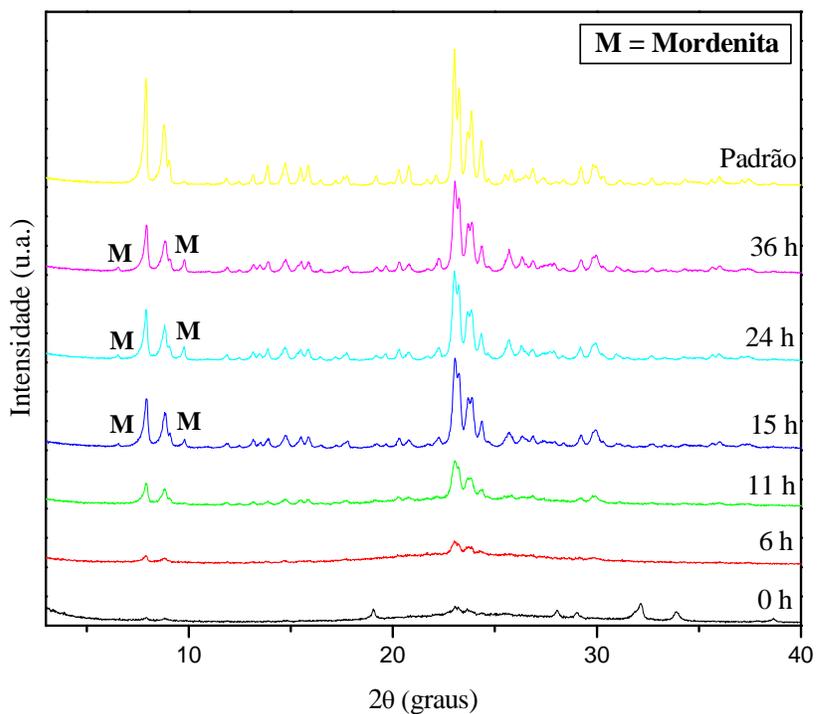
Sínteses de amostras com SAR=25

As amostras caracterizadas para razão de 25 moles de Si para cada 1 mol de Al foram obtidas a partir das composições reacionais:

- 1,0 Al₂O₃ : 8,24 Na₂O : 25 SiO₂ : 500 H₂O : 5,12, com OH/SiO₂ igual a 0,20
- 1,0 Al₂O₃ : 8,24 Na₂O : 25 SiO₂ : 500 H₂O : 5,74, com OH/SiO₂ igual a 0,25

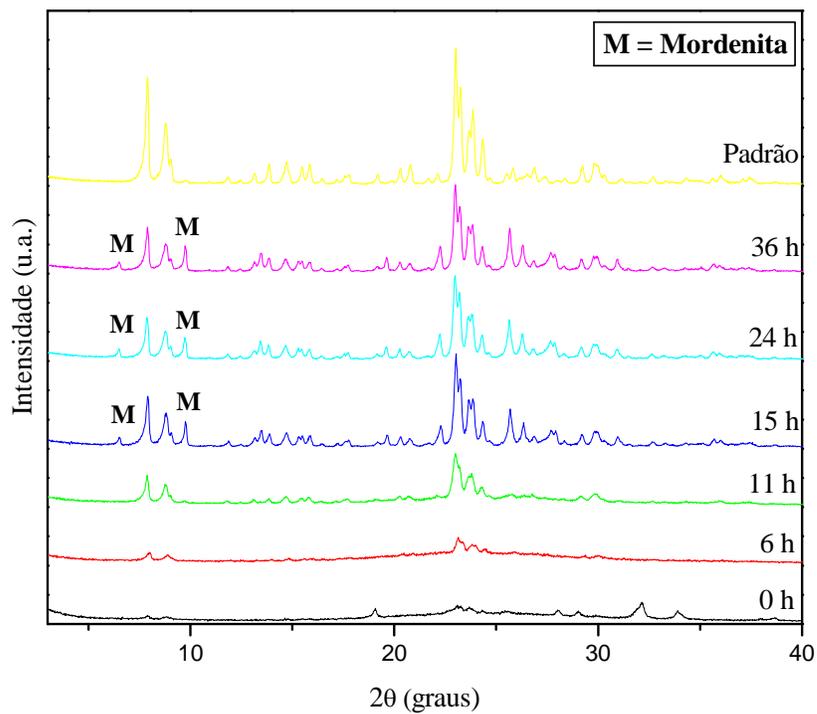
As Figuras 18 e 19 mostram difratogramas análogos aos reportados na literatura caracterizando as amostras sintetizadas como ZSM-5.

Figura 18 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,20.



Fonte: Autora, 2013.

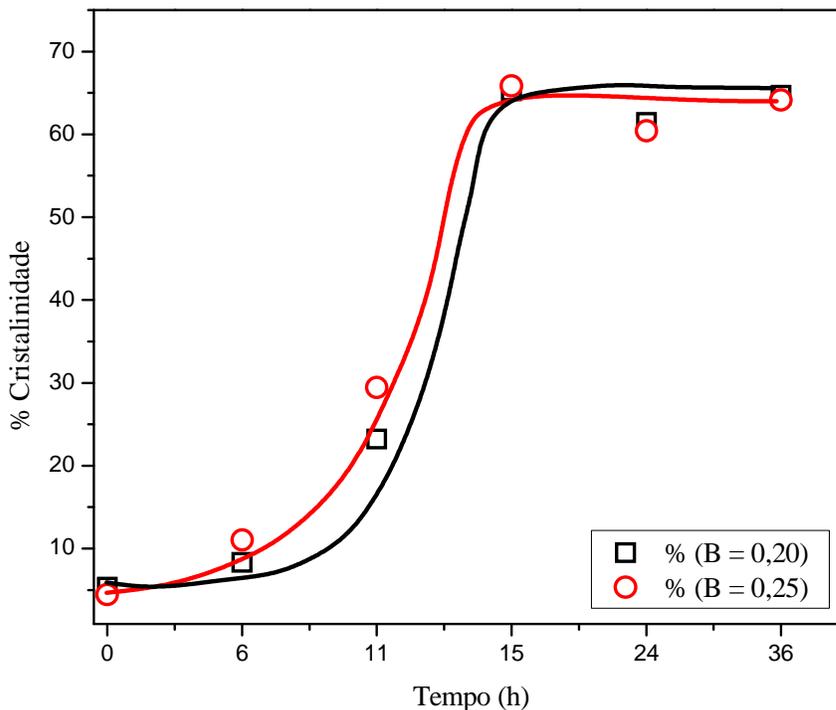
Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.



Fonte: Autora, 2013.

Podemos constatar que em tempos superiores a 15 horas e 2θ igual a 9,5 os difratogramas apresentam formação de fase concorrente a fase cristalina desejada. Esta fase é identificada nos trabalhos de (PAN et al., 2010; KALIPÇILAR; ÇULFAZ, 2007) como sendo mordenita – MOR (indicado na representação gráfica pela letra M), para todas as razões de OH/SiO₂ utilizadas. A Figura 20 mostra as curvas de cristalização das amostras com SAR 25 para as diferentes razões OH/SiO₂ (alcalinidade) em função do tempo de síntese.

Figura 20 - Curva de cristalização das amostras com diferentes teores de OH/SiO₂.



Fonte: Autora, 2013.

De acordo com as curvas de cristalização das amostras sintetizadas observadas na Figura 20, pode-se notar que não há grande variação em relação aos teores de OH/SiO₂ utilizados na composição reacional da mistura. Como este parâmetro estudado (SAR 25) apresentou fase concorrente (MOR) e cristalinidade intermediária (> 60%), não foram analisados teores de OH/SiO₂ superiores a 0,25, pois facilitaria a contaminação da fase concorrente (MOR) e para teores de OH/SiO₂ abaixo de 0,2 deixaria o sistema reacional lento inviabilizando o processo de síntese desta zeólita. Visto que, segundo KANG et al. (2009) a ocorrência de fases concorrentes é devido a tendência de cristalização, que pode ser esclarecido através da estabilidade do aluminossilicato. Segundo eles, se esta mistura de Si e Al forem expostos a condições de elevadas alcalinidades, o material torna-se mais solúvel em detrimento a sua taxa de formação e deste modo levará uma quantidade menor de material sólido cristalino. Logo, esta pode ser a razão para a formação da mordenita que é mais metaestável que a ZSM-5 e com diminuição de rendimento de material formado. No caso contrário, a mistura for exposta a baixa alcalinidade, o material torna-se menos solúvel e sua formação conduzirá ao aparecimento de fase amorfa, pois o gel de síntese não terá tempo suficiente para formar uma fase cristalina, tais como ZSM-5 ou mordenita (MOR).

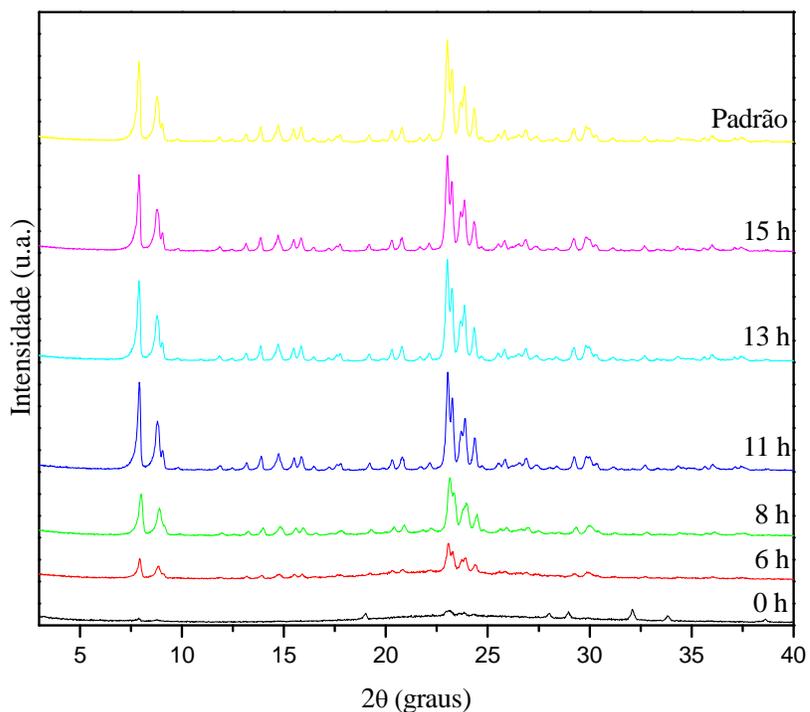
Sínteses de amostras com SAR=50

As caracterizações de DRX realizadas com SAR 50 foram desempenhadas com as seguintes composições reacionais:

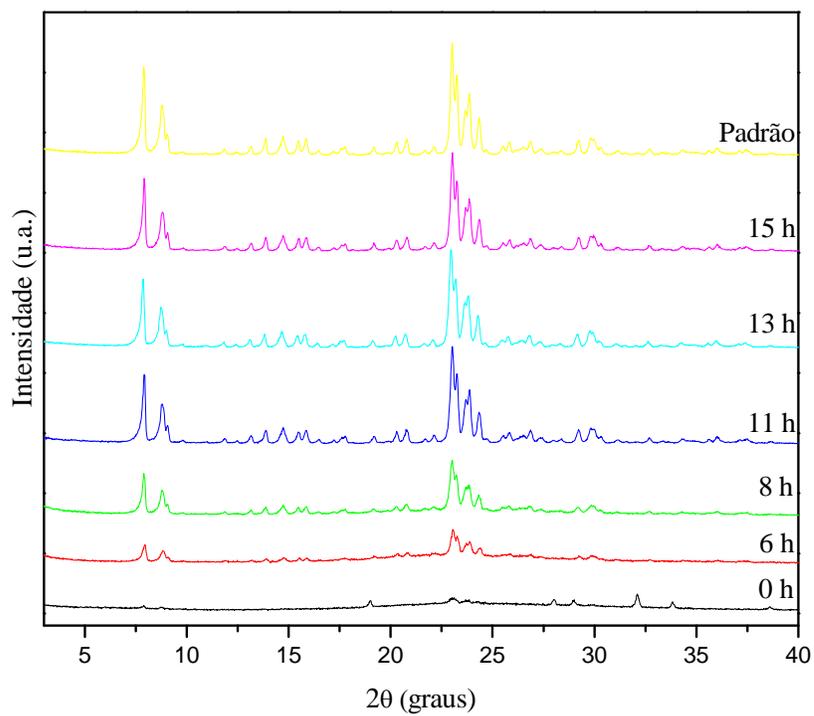
- 1,0 Al₂O₃ : 14,81 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 11,06 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,15
- 1,0 Al₂O₃ : 14,81 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 9,81 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,20
- 1,0 Al₂O₃ : 14,81 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 8,56 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,25
- 1,0 Al₂O₃ : 14,81 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 7,31 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,30

Os difratogramas apresentados nas Figuras 21, 22, 23 e 24 possuem os picos característicos de amostra cristalina referente a ZSM-5 quando comparados ao padrão comercial e IZA (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2012).

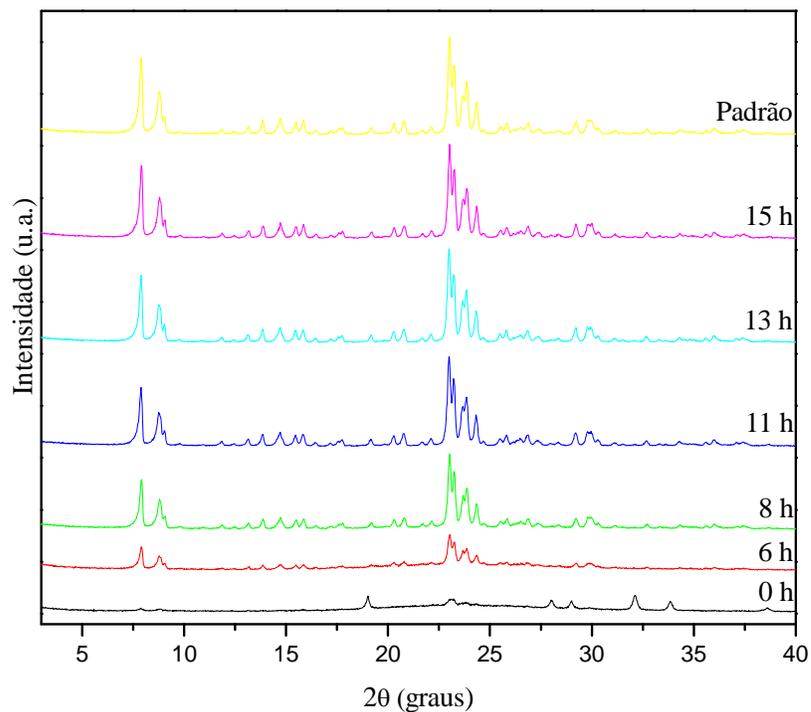
Figura 21 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,15.



Fonte: Autora, 2013.

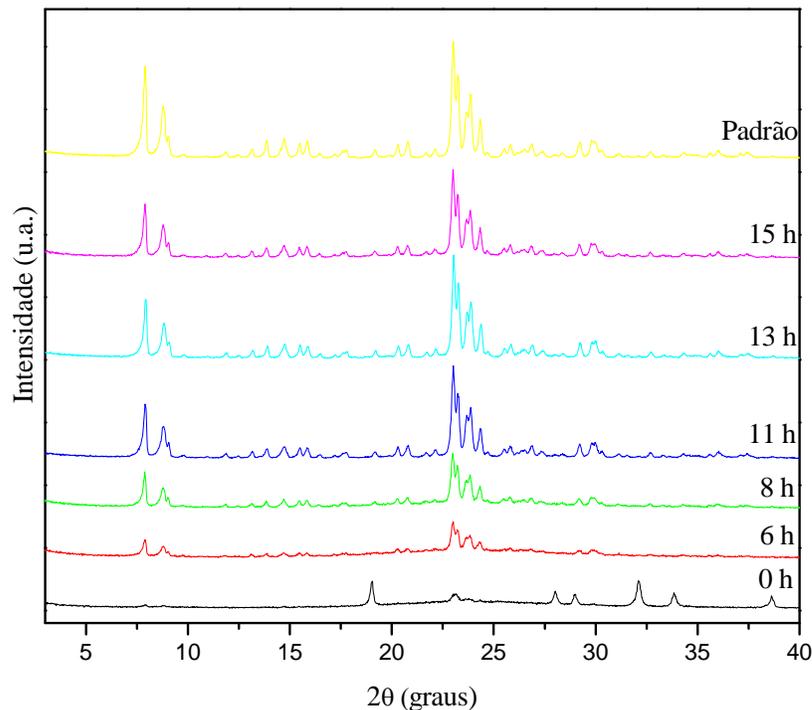
Figura 22 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,20.

Fonte: Autora, 2013.

Figura 23 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.

Fonte: Autora, 2013.

Figura 24 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,30.



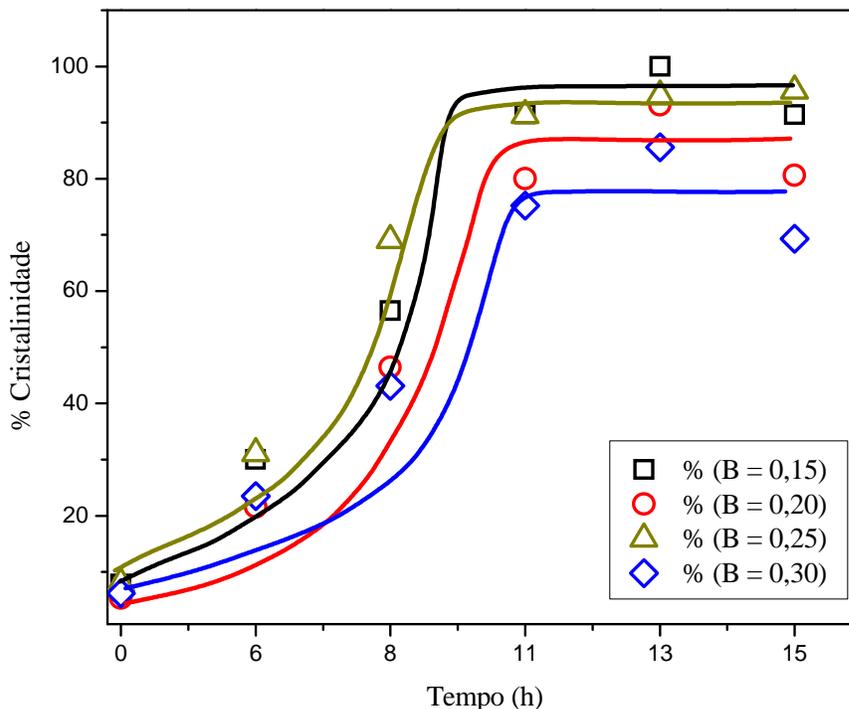
Fonte: Autora, 2013.

A partir das Figuras, observa-se que não há evidências de fases concorrentes para nenhum dos teores de OH/SiO₂ estudados neste SAR. Os materiais sintetizados apresentaram o maior teor de cristalização para todos os teores de OH/SiO₂, superiores a 90 % de cristalinidade. O melhor resultado obtido em todos os materiais analisados neste trabalho foi com OH/SiO₂ = 0,15 e 13 horas de cristalização (Figura 21). Por sua vez, este material foi utilizado como padrão de referência das demais amostras sintetizadas.

Os resultados de difração de raios X para todos os teores de OH/SiO₂ (de 0,15 a 0,30) mostraram a formação da zeólita ZSM-5, cristalina e bem definida, sem segunda fase. Nesta razão SiO₂/Al₂O₃, os gráficos exibiram cristalinidade intermediária (superior a 50 % de cristalinidade) para todos os teores de OH com tempo de 8 horas de cristalização.

A partir de 11 horas as amostras obtiveram altos níveis de cristalização (superiores a 90%), não mostrando a formação de fases concorrentes e sem a presença de amorfo no material característico. Os picos característicos confirmam a formação da fase cristalina dos materiais sintetizados. A Figura 25 apresenta o perfil de uma curva de cristalização com o aumento gradativo da cristalinidade das amostras sintetizadas, na medida em que se produz um aumento do tempo de cristalização.

Figura 25 - Curva de cristalização das amostras com diferentes razões OH/SiO₂.



Fonte: Autora, 2013.

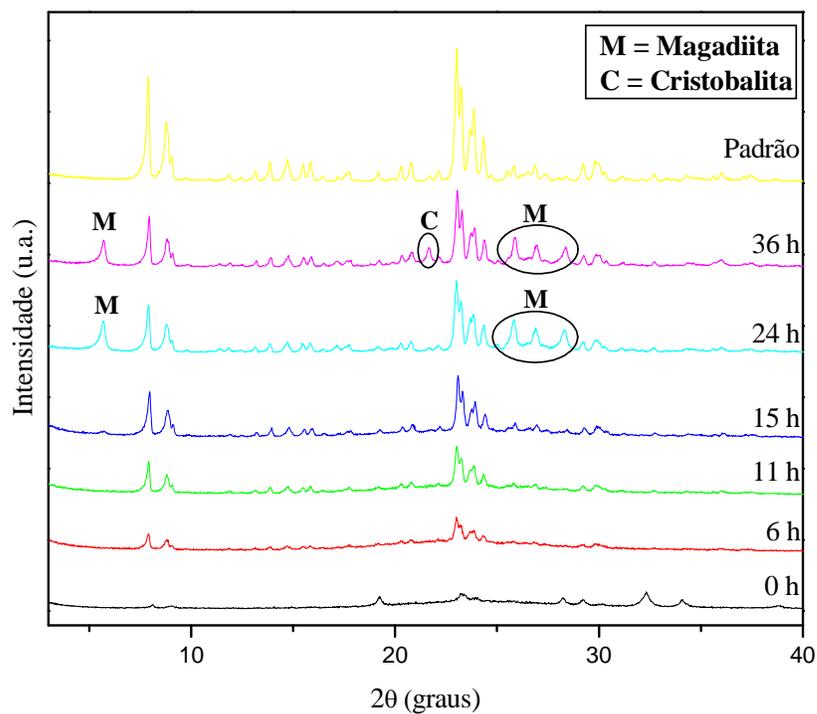
De modo geral, há uma redução da cristalinidade com o aumento da alcalinidade do meio reacional. Os perfis apresentam um aumento de formação do material a partir da redução de OH, indicando que para maiores valores de OH/SiO₂ parte da mistura reacional fica solúvel no meio reacional, resultando em menores quantidades de fases sólidas, pois meios mais alcalinos (altas razões OH/SiO₂) aumentam a solubilidade de Silicatos, principalmente em sistemas aquosos. As curvas de cristalização obtiveram uma formação máxima com 13 horas de síntese, após esse tempo inicia-se o processo de solubilização da fase cristalina para formação de outras fases metaestáveis.

Sínteses de amostras com SAR=100

As Figuras 26, 27 e 28 a seguir mostram os difratogramas de raios X das amostras, indicando onde há a formação das fases cristalinas concorrentes de magadiita (M) e cristobalita (C). As composições empregadas em SAR 100 foram:

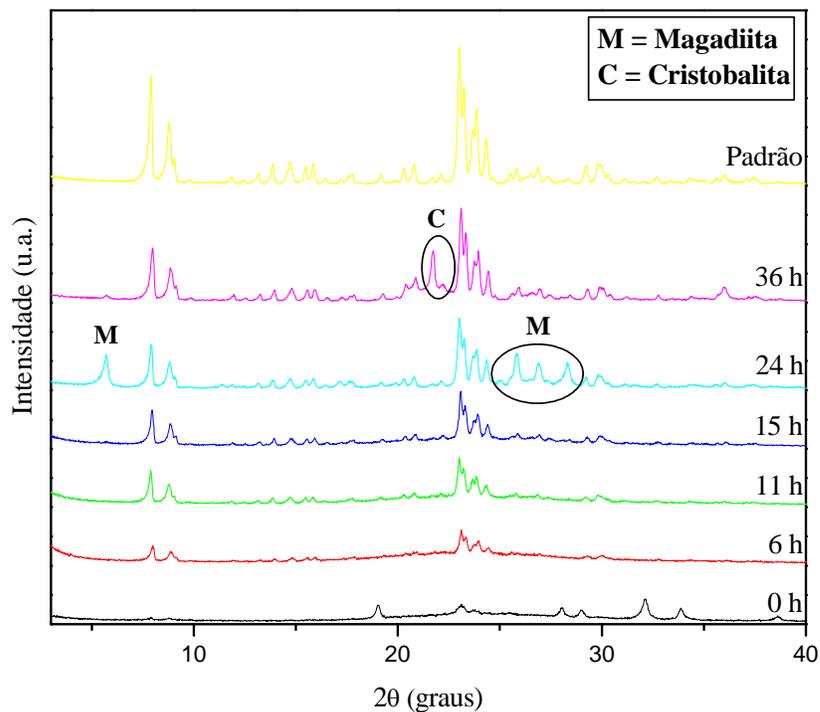
- 1,0 Al₂O₃ : 29,32 Na₂O : 100 SiO₂ : 2000 H₂O : 16,82 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,25
- 1,0 Al₂O₃ : 29,32 Na₂O : 100 SiO₂ : 2000 H₂O : 14,32 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,30
- 1,0 Al₂O₃ : 29,32 Na₂O : 100 SiO₂ : 2000 H₂O : 11,82 H₂SO₄, com OH/SiO₂ = 0,35

Figura 26 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,25.



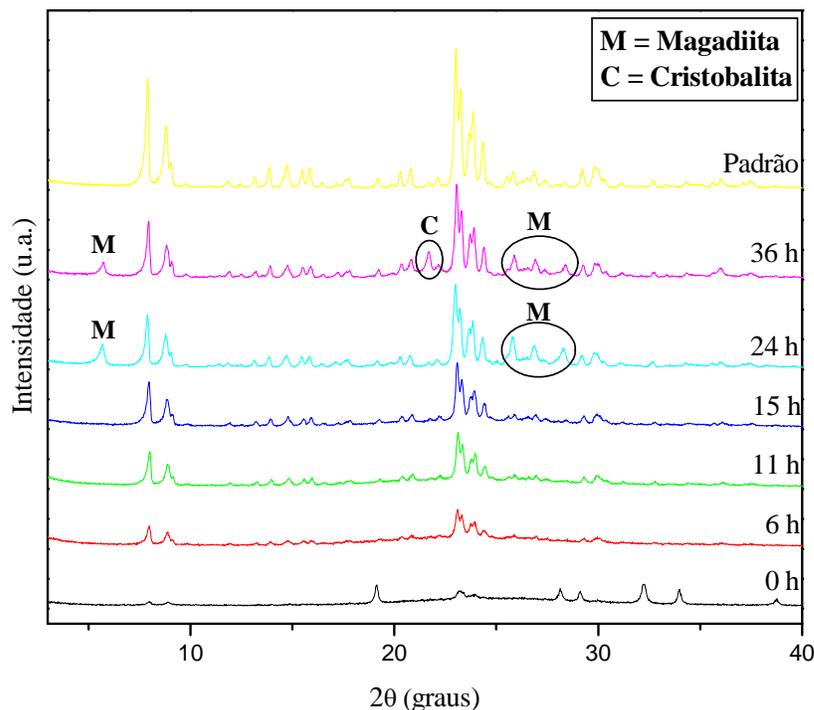
Fonte: Autora, 2013.

Figura 27 - Difratomogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,30.



Fonte: Autora, 2013.

Figura 28 - Difratogramas de raios X das amostras com OH/SiO₂ igual a 0,35.

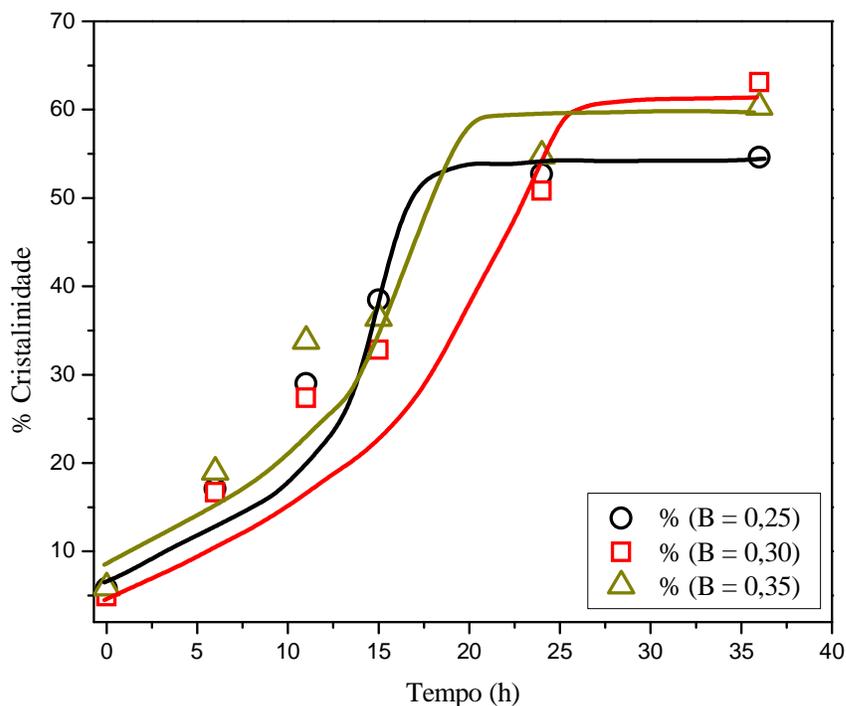


Fonte: Autora, 2013.

Os difratogramas de difração de raios-X, mostradas nas Figuras, apresentam os difratogramas característicos do material cristalino (ZSM-5) com picos referentes a formação desta fase. Todavia, para esse alto teor de Si, houve a formação de fases metaestáveis concorrentes com a ZSM-5. As amostras apresentaram perfis semelhantes em função do tempo de teor OH/SiO₂.

As amostras sintetizadas com SAR igual a 100 mostraram baixo teor de cristalinidade, devido às fases concorrentes durante o processo de síntese do material. A partir do tempo de 24 horas, surge a fase metaestável de magadiita, como reportado na literatura de (DHAINAUT et al., 2013; WANG et al., 2006). Essa fase está presente em todos os teores de OH/SiO₂ utilizados, reduzindo a formação cristalina da ZSM-5. Já em tempos iguais a 36 horas, a cristobalita se faz presente no sistema reacional. Como pode ser visto no trabalho de WANG et al. (2006), de modo geral, essas fases cristalinas são beneficiadas por sistemas com altos teores de SiO₂/Al₂O₃ e OH/SiO₂. Temperaturas elevadas também favorece a formação dessas fases metaestáveis. A Figura 29 apresenta as curvas de formação da ZSM-5 para o SAR 100 com diferentes teores de OH/SiO₂ (alcalinidade).

Figura 29 - Curva de cristalização das amostras com diferentes teores de OH/SiO₂



Fonte: Autora, 2013.

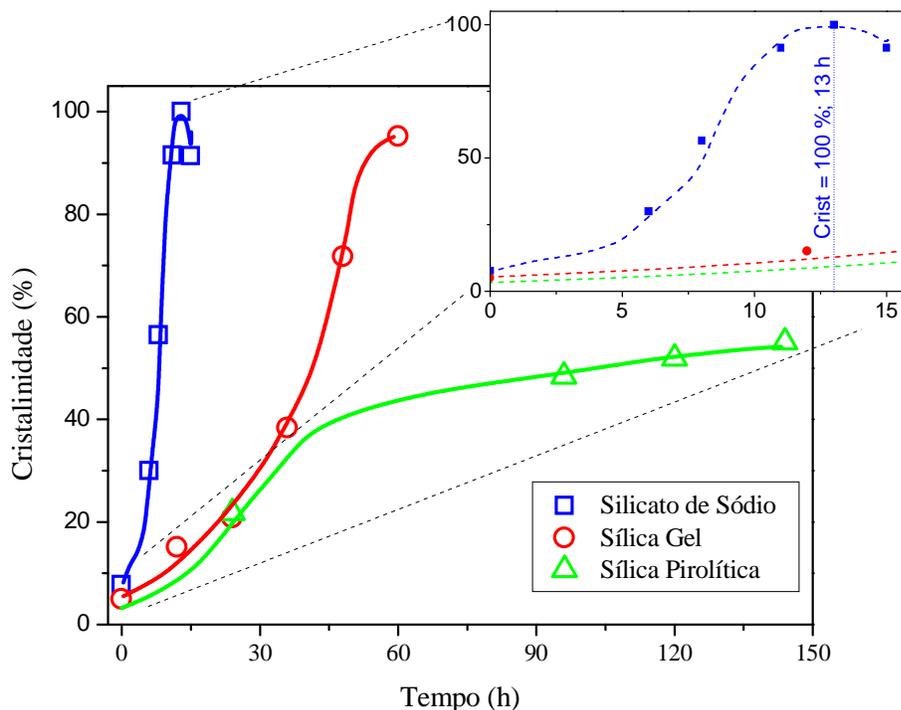
Os perfis para os diferentes teores de OH observados nas Figuras são similares, não sendo observada influência sobre o sistema reacional para as diferentes razões de OH/SiO₂. Também expõem um baixo teor de cristalização para a formação desta zeólita, devido a presença de fases concorrentes mais metaestáveis que a ZSM-5, como a magadiita e a cristobalita, como foi observado por WANG et al. (2006).

5.1.4 Influência da fonte de sílica utilizada na síntese da zeólita ZSM-5

As matérias-primas precursoras tais como o silício e fontes de alumínio, tem demonstrado grande importância na síntese de zeólitas (ZHANG et al., 2012). Visto isso, foram utilizados três tipos de fontes de silício: silicato de sódio, sílica gel e sílica pirolítica, para investigar os seus efeitos sobre a síntese da zeólita ZSM-5 com a adição de sementes de cristalização. A Figura 30 mostra as curvas de cristalização das amostras mais cristalinas com as diferentes fontes de sílica estudadas para um mesmo SAR (SAR = 50), apresentando as seguintes composições reacionais:

- Silicato de Sódio: 1,0 Al₂O₃ : 14,81 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 8,56 H₂SO₄
- Sílica Gel: 1,0 Al₂O₃ : 10,5 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : 3,0 H₂SO₄
- Sílica Piroclítica: 1,0 Al₂O₃ : 7,15Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O

Figura 30 - Curva de cristalização com diferentes fontes de sílica.



Fonte: Autora, 2013.

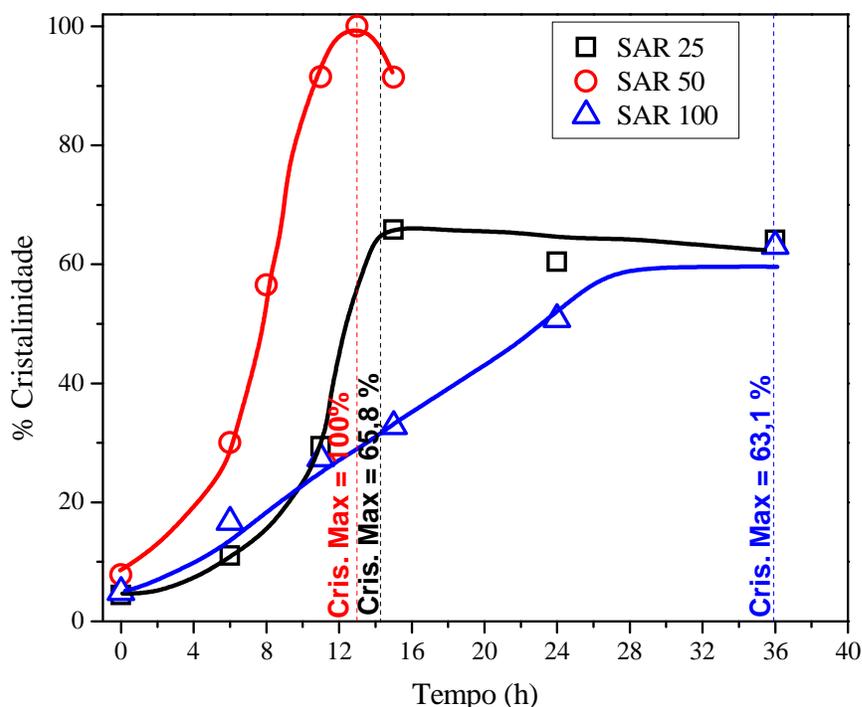
Analisando a curva de cristalização das fontes de sílica em estudo, na Figura anterior, podemos notar que as sílicas gel e pirolítica alcançaram suas maiores cristalinidades nos tempos de 60 e 144 horas de síntese, respectivamente. Enquanto, quando utilizado o silicato de sódio como fonte precursora, obteve-se 100% de cristalinidade em apenas 13 horas de síntese, melhor resultado obtido entre todos analisados nesse trabalho. Dessa forma, é possível concluir que o silicato de sódio é a fonte mais viável como fonte precursora de silício.

5.1.5 Influência do SAR na cristalização da zeólita ZSM-5

O SAR ou razão silício alumínio tem influência preponderante na formação de qualquer material de origem zeolítica. Esta influência está ligada a etapas importantes no processo de síntese desses materiais que vão desde a solubilização dos reagentes precursores

até a velocidade de formação destas zeólitas (GONZAGA, 2007). As curvas exibidas na Figura 31 ilustra as curvas de formação cristalina da zeólita ZSM-5 em diferentes SAR's (25, 50 e 100) e para diferentes teores de OH/SiO₂.

Figura 31 - Gráfico de influência do SAR em relação ao tempo com diferentes razões OH/SiO₂, para SAR = 25, 50 e 100 com OH/SiO₂= 0,25, 0,15 e 0,30 respectivamente.

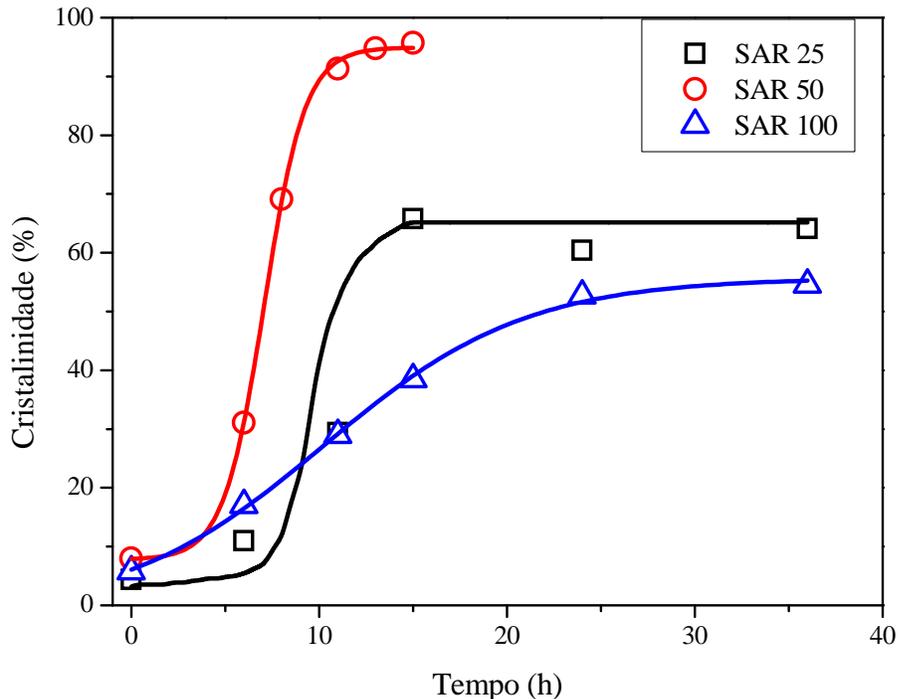


Fonte: Autora, 2013.

Pode-se observar, que dentre os perfis cristalinos analisados, o perfil com SAR 50 obteve o melhor resultado de cristalinidade para todos os tempos em comparação com os SAR's 25 e 100. A curva de SAR 50 atingiu a cristalinidade máxima apresentada neste trabalho com o tempo de 13 horas. Já as curvas com SAR's 25 e 100 obtiveram cristalinidades superiores a 60 % com tempos de 15 e 36 horas, respectivamente. A formação de fases concorrentes nos SAR's 25 e 100 foi o fator determinante para a redução de cristalinidade e da taxa de formação desta zeólita.

Já a Figura 32 mostra o crescimento cristalino de amostras com diferentes SAR's, porém para uma mesma razão OH/SiO₂, que foi igual a 0,25. Por não existir influência do teor de OH, a velocidade de reação para a formação dos materiais esta vinculada a quantidade de silício (SiO₂/Al₂O₃) na formação cristalina da ZSM-5.

Figura 32 - Gráfico de influência do SAR em relação ao tempo para razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,25$.



Fonte: Autora, 2013.

Para o SAR 25, que apresenta o menor teor de Si entre as amostras realizadas, notou-se uma lenta formação dos primeiros núcleos sendo observado o aumento da cristalinidade após 10 horas de síntese. Após essa elevação na cristalinidade do material, ela ficou estabilizada após as 15 horas de síntese e se manteve nas horas seguintes com cristalinidade superior a 60 %. Essa estabilidade da fase cristalina pode ser relacionada à formação de mordenita como fase secundária, conforme apresentado nas Figuras 18 e 19.

Já com o maior teor de Si (SAR=100), as amostras exibiram um significativo crescimento inicial até 10 horas de tratamento hidrotérmico, porém o sistema não obteve o mesmo progresso para os tempos posteriores, ficando estável com cristalinidade por volta de 50 %. O surgimento das fases concorrentes deve ser uma das causas da estagnação na cristalização desta zeólita.

Os resultados obtidos com SAR 50 mostram uma evolução elevada na formação do material cristalino, abaixo das 10 horas de síntese hidrotérmica. Com 11 horas de síntese o material já apresenta cristalinidade superior a 90 % e se firma por volta de 95% de cristalinidade. A não formação de fases secundárias nesse SAR auxiliou no alto grau de material cristalino.

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam a cristalização do material nos diferentes SAR's, além da influência do teor de OH na formação cristalográfica da zeólita ZSM-5 com relação ao tempo de cristalização.

Tabela 9 - Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 25.

SAR	OH/SiO ₂	Tempo (h)	Cristalinidade (%)
25	0,20	0	5,3
		6	8,3
		11	23,2
		15	65,2
		24	61,4
		36	64,7
	0,25	0	4,4
		6	11,0
		11	29,4
		15	65,8
		24	60,4
		36	64,1

Fonte: Autora, 2013.

Para SAR 25, os perfis de cristalinidade não sofreram influência de cristalinidade em função dos teores de OH/SiO₂ (0,20 e 0,25), sendo observado efeito mais pronunciado em relação ao tempo de formação.

Tabela 10 - Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 50.

SAR	OH/SiO ₂	Tempo (h)	Cristalinidade (%)
50	0,15	0	7,8
		6	30,0
		8	56,5
		11	91,5
		13	100,0
		15	91,4
	0,20	0	5,3
		6	21,5
		8	46,4
		11	80,0
		13	93,1
		15	80,6
	0,25	0	8,0
		6	31,1
		8	69,1
		11	91,3
		13	94,8
		15	95,7
0,30	0	6,2	
	6	23,5	
	8	43,1	
	11	75,2	
	13	85,6	
	15	69,3	

Fonte: Autora, 2013.

Já para as amostras de SAR 50 observa-se, de modo geral, um leve declínio com o aumento da razão OH/SiO₂, este fato deve ser decorrente da solubilização da sílica reduzindo a cristalinidade da ZSM-5. Não foram observadas grandes variações na cristalização do material para tempos reacionais entre 11 e 15 horas de síntese. Foram notados que baixos teores de OH/SiO₂ favoreceram a formação da zeólita ZSM-5 sem a formação de fases secundárias em SAR 50.

Tabela 11 - Influência da cristalinidade em diferentes tempos em relação ao SAR 100.

SAR	OH/SiO ₂	Tempo (h)	Cristalinidade (%)
100	0,25	0	5,8
		6	17,1
		11	29,0
		15	38,5
		24	52,7
		36	54,6
	0,30	0	4,9
		6	16,7
		11	27,4
		15	32,8
		24	50,8
		36	63,1
	0,35	0	5,9
		6	19,0
		11	33,8
		15	36,4
		24	54,8
		36	60,3

Fonte: Autora, 2013.

Para as amostras com SAR=100, foram observados efeitos similares aos resultados com SAR=25, porém a formação cristalina da zeólita ficou estável por volta de 35%, independente do tempo de cristalização das amostras.

Observa-se valores maiores na cristalização com o aumento do tempo de reação. Para tempos iniciais não se observa grande influência do SAR na cristalinidade residual do material, mas conforme o tempo de reação aumenta, a velocidade de formação dos cristais é influenciada pelo SAR, direcionando a formação do material e atuando diretamente em sua cristalinidade.

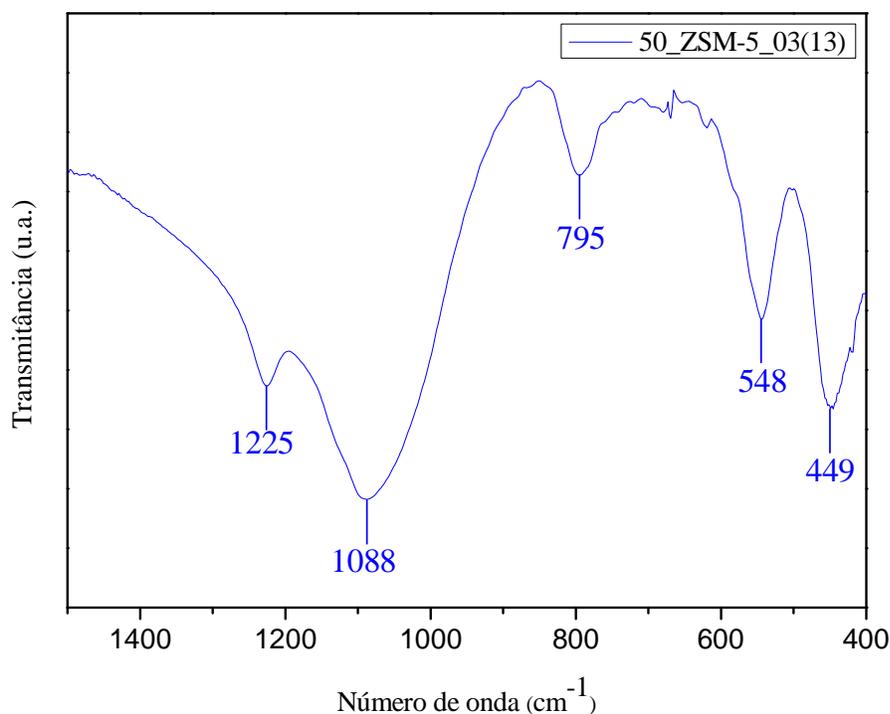
5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Ainda que cada estrutura zeolítica apresente um espectro típico, encontram-se características espectrais comuns entre as zeólitas e silicatos, contendo o mesmo tipo de subunidades estruturais, tais como anéis duplos, grupamentos poliédricos de tetraedros e cavidades e aberturas de poro. As bandas de vibração estrutural são comumente classificadas

em duas categorias: (i) vibrações internas dos tetraedros TO_4 , que são insensíveis ao tipo de estrutura, e (ii) vibrações associadas às ligações externas entre os tetraedros, que são sensíveis ao tipo de estrutura cristalina (GONÇALVES, 2006).

Os espectros de absorção na região do infravermelho da zeólita ZSM-5 (S50B1513H) estão apresentados na Figura 33, na faixa de comprimento de onda de 1500 a 400 cm^{-1} . Este material foi o que obteve maior grau de cristalização dentre as amostras estudadas neste trabalho, sintetizado por um gel precursor composto por SiO_2/Al_2O_3 de razão igual a 50 e cátions de compensação, com adição 10 % de sementes através do meio hidrotérmico com a seguinte composição molar: 1,0 Al_2O_3 : 14,81 Na_2O : 50 SiO_2 : 1000 H_2O : 8,56 H_2SO_4 a 170°C por 13 horas

Figura 33 - Espectro no infravermelho da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.



Fonte: Autora, 2013.

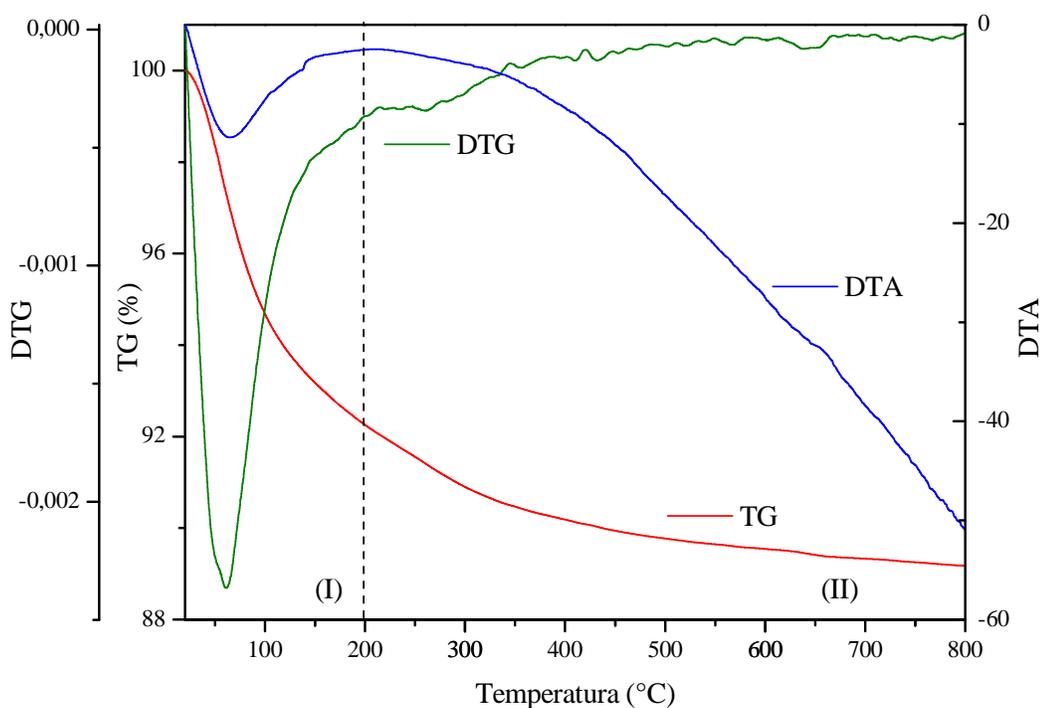
As bandas de absorção nas regiões de 1225 e 1088 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos externos e internos dos tetraedros. A banda de absorção próxima a 795 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica Si-O externo. (DEY; GHOSH; NASKAR, 2013). As bandas de absorção próximos de 548 cm^{-1} são atribuídas à vibração dos anéis duplos de cinco membros, referente a estrutura MFI da zeólita ZSM-5

(SILVA, 2012; WANG et al., 2007). As flexões internas de TO_4 (T=Si, Al) foram verificadas em torno de 449 cm^{-1} (DEY; GHOSH; NASKAR, 2013).

5.3 Análises térmicas (TG/DTA)

Com o intuito de alcançar maior compreensão sobre a remoção de moléculas do interior dos poros das zeólitas ZSM-5, tal como água fisicamente adsorvida, foram executadas análises termogravimétricas da amostra utilizada como padrão (S50B1513H). A Figura 34 apresentam as curvas TG/DTG/DTA para a amostra sintetizada.

Figura 34 - Curvas TG/DTG/DTA da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.



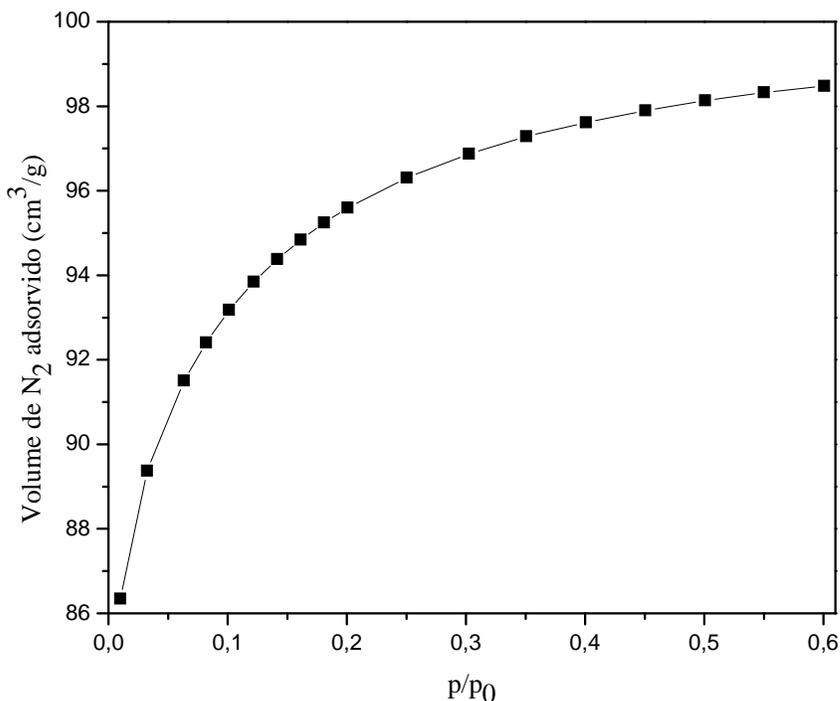
Fonte: Autora, 2013.

A amostra sintetizada apresenta duas etapas de perda de massa. A primeira é endotérmica, mostrando a perda de massa contínua (7,8%) no intervalo de temperatura de 20-200°C. Relacionado à desidratação da água fisicamente adsorvida nas cavidades da MFI (SOMANI et al., 2003). A segunda etapa na faixa de 200-800°C teve perda de 3,1%, que pode estar relacionado à dessorção de moléculas de amônia resultante da decomposição do íon amônio, uma vez que a ZSM-5 comercial em sua forma amoniacal foi utilizada como semente, observação similar foi feita por GONZAGA (2007).

5.4 Determinação da área superficial específica (BET)

A análise de adsorção de (N_2) a 77K foi realizada na amostra utilizada como padrão com a finalidade de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido. A isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra (S50B1513H) está representada na Figura 35.

Figura 35 - Isotermas de N_2 da zeólita ZSM-5 utilizada como padrão.



Fonte: Autora, 2013.

De acordo com a classificação da IUPAC a isoterma representada na Figura acima é do tipo I, característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros extrapolam um pouco o diâmetro do adsorvente (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

A Tabela 12 mostra um comparativo da amostra utilizada como padrão com dados encontrados na literatura.

Tabela 12 - Comparativo das propriedades texturais da zeólita utilizada como padrão com a literatura.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹)
S50B1513H	321,3	0,13
Literatura*	321,4	0,14

*CALDEIRA, 2011.

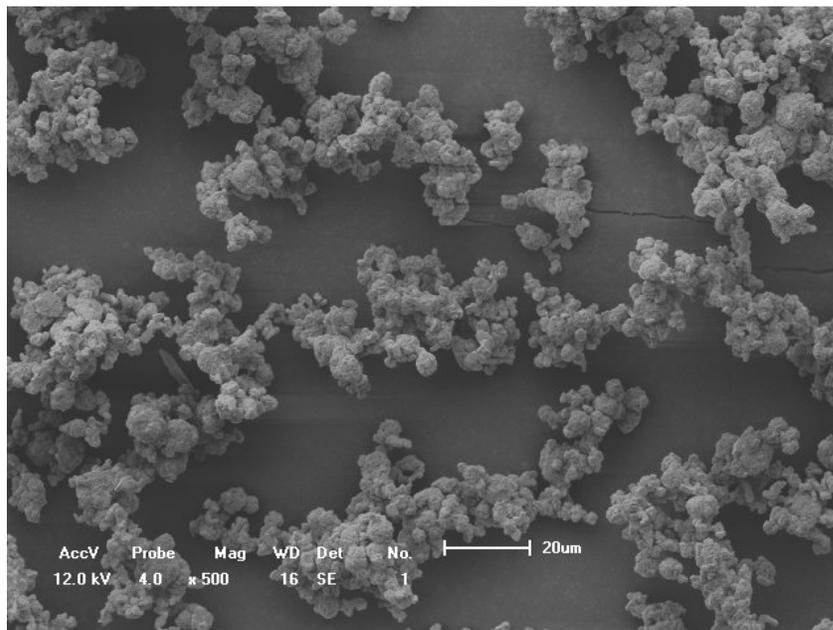
Fonte: Autora, 2013.

Pela comparação destes valores, verifica-se que os resultados da amostra sintetizada estão condizentes com os encontrados na literatura, confirmando a cristalização da ZSM-5.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 36, 37, 38 e 39 representam as micrografias realizadas da amostra que obteve o maior grau de cristalização (S50B1513H), a fim de identificar sua morfologia, tamanho das partículas e homogeneidade.

As Figuras 36 e 37 apresentam um grande aglomerado de faces cristalinas que são inerentes ao processo de cristalização com a adição de sementes ao meio reacional. O intercrescimento cristalino se dá devido às condições da solução de mistura reacional juntamente com multinucleação proporcionada pela inserção das partículas de sementes, causando a nucleação e o crescimento destes particulados sobre as superfícies dos cristais já formados. Resultados semelhantes foram relatados no trabalho de WARZWODA et al. (1991).

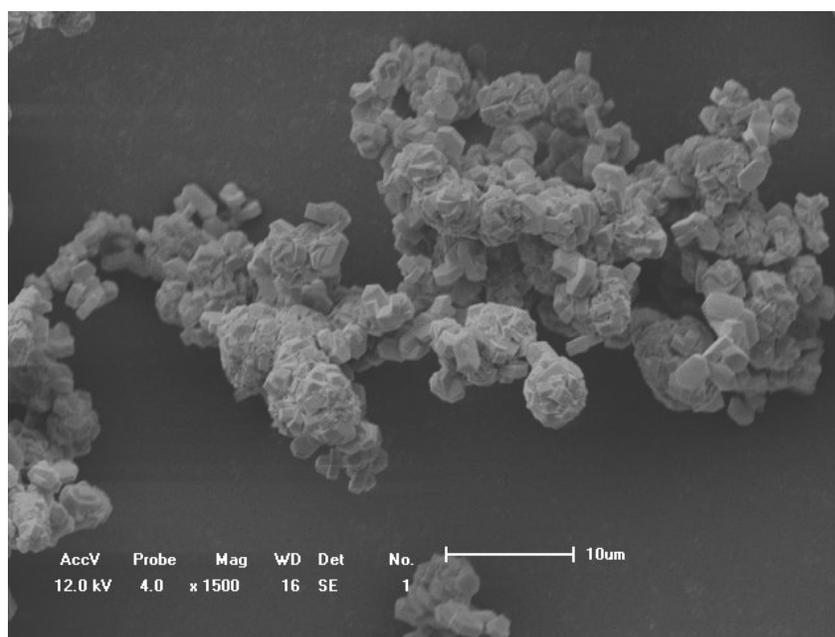
Figura 36**Micrografia da amostra, com ampliação de 500 vezes.**

Fonte: Autora, 2013.

Figura 37 - Micrografia da amostra, com ampliação de 1500 vezes.

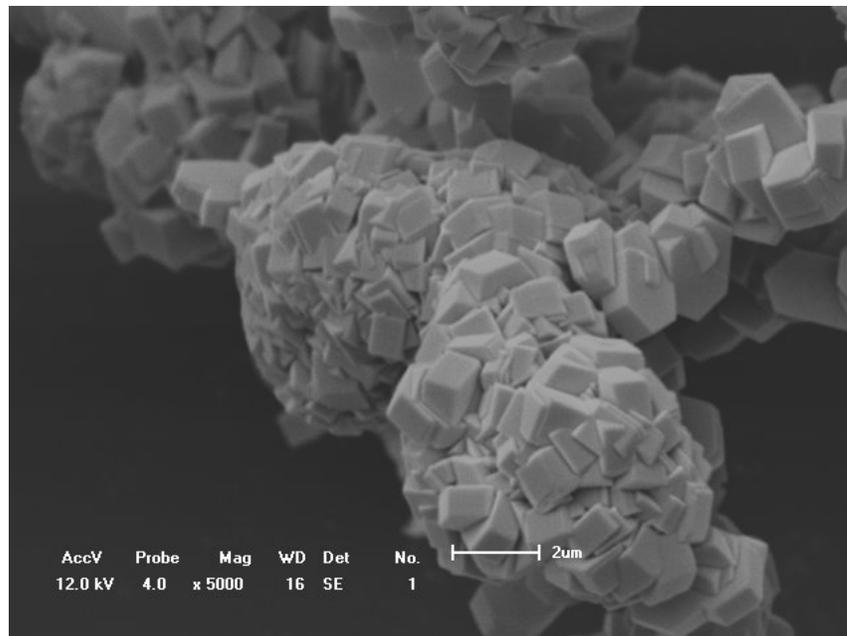
Fonte: Autora, 2013.

No estudo realizado por Pan e colaboradores (2010), observou-se a formação de aglomerados de cristais densos com elevado intercrescimento cristalino entre as superfícies com uma grande heterogeneidade de faces cristalinas. Resultados similares foram obtidos neste estudo e estão ilustrados nas Figuras 38 e 39. A formação prismática dos cristais



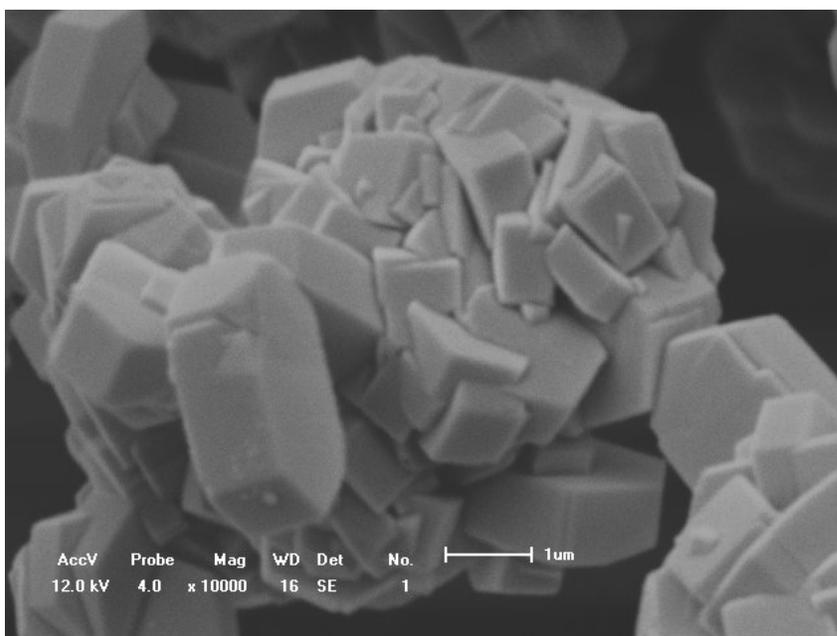
apresentado nas amostras é característico de formação da MFI (KALIPÇILAR; ÇULFAZ, 2007).

Figura 38 - Micrografia da amostra, com ampliação de 5000 vezes.



Fonte: Autora, 2013.

Figura 39 - Micrografia da amostra, com ampliação de 10000 vezes.



Fonte: Autora, 2013.

A morfologia do cristal gerado pode ser influenciada por diversos fatores, como temperatura, teor de água e composição, entretanto a metodologia de preparação e introdução das sementes no gel de síntese pode ser determinante no intercrescimento cristalino e na heterogeneidade dos cristais formados. A obtenção de sementes de menor tamanho e a formação de cristais mais uniformes se faz necessário para aperfeiçoar o processo de nucleação e cristalização da ZSM-5.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a síntese da zeólita ZSM-5 através do método hidrotérmico com diferentes fontes de sílica, onde durante a evolução foram avaliados diferentes fatores, tais como: variação de alcalinidade, SAR e emprego de sementes, a fim de definir possíveis rotas comerciais deste material. Diante dos parâmetros avaliados e dos resultados apresentados, foi possível concluir que:

- A primeira etapa do trabalho foi sintetizar a ZSM-5 como reportado na literatura, utilizando-se sílica gel como fonte de Si e com direcionador orgânico, brometo de tetrapropilamônio (TPABr), com a composição molar: 10,6 TPABr: 2,0 Al₂O₃ : 14,3 Na₂O : 100 SiO₂ : 2000 H₂O a 150° C. Os tempos iniciais de síntese (72, 96 e 120 horas) apresentaram os picos característicos da formação cristalina, porém com baixa cristalinidade devido a pequena intensidade dos picos e a presença de material amorfo na formação cristalina. Para maiores tempos de cristalização, entre 144 e 168 horas, observaram-se crescimento nos índices de cristalinidade e pouca variação nas intensidades dos picos, mostrando uma estabilização na fase cristalina formada. Este material, quando comparado ao padrão, apresentou 67,7 % de cristalinidade relativa.
- Após avaliar o efeito da presença do orgânico na formação desta zeólita, foram realizados experimentos com duas fontes de Si (sílica gel e pirolítica) a fim de verificar a influência da fonte de Si e os efeitos do uso de sementes (teor de 15% em relação a massa de Si utilizada) no gel de síntese com a composição molar de: 1,0 Al₂O₃ : 7,15 Na₂O : 50 SiO₂ : 1000 H₂O. Esta síntese hidrotérmica foi realizada em meio estático a 150 °C. Para ambas as fontes analisadas, a presença da fase MFI foi observada, entretanto como já reportado na literatura, o precursor de formação e a utilização de sementes tem grande influência na velocidade de cristalização dos materiais. Logo, foi constatado que na utilização de sílica gel a curva de cristalização apresentou um perfil de maior crescimento quando comparado com a outra fonte de sílica (pirolítica). As maiores cristalinidades relativas obtidas foram 94,1 e 55,1%, com as fontes de sílica gel e pirolítica em 144 horas de síntese, respectivamente. A cristalização intermediária da sílica pirolítica (51,9 %, quando comparada ao difratograma padrão) pode ser relacionada à presença da fase concorrente magadiita, que pode ser atribuída à reatividade da sílica, presente nos tempos superiores a 120 horas de síntese.

- Observando o efeito do precursor de sílica na formação da ZSM-5, esta etapa do trabalho consistiu em examinar a influência de duas fontes de Si, silicato de sódio e sílica gel, para conhecer a que possuía um potencial mais promissor (material com elevada cristalinidade e alta velocidade de formação cristalina). Foram utilizados 10% de sementes no gel de síntese com as seguintes composições molares: $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10,5 \text{ Na}_2\text{O} : 50 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O} : 3,0 \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 14,65 \text{ Na}_2\text{O} : 50 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O} : 7,15 \text{ H}_2\text{SO}_4$, para as fontes de Si (gel e silicato de sódio, respectivamente) a uma temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Como esperado, a fonte de Sílica foi determinante na velocidade de cristalização da zeólita ZSM-5, onde foi observado que a utilização da sílica gel apresentou um elevado grau de formação, exibindo cristalinidade superior a 90% em 60 horas de tratamento hidrotérmico. Porém, as amostras com silicato de sódio exibiram um perfil mais elevado de formação do material, mostrando uma maior reatividade na formação da zeólita, mostrando uma cristalinidade significativa (86,1 %) com 36 horas de síntese hidrotérmica.
- Entre as matrizes de Si analisadas neste estudo, o silicato de sódio foi a que mostrou as melhores características na formação da ZSM-5, tanto na velocidade de reação de formação dos cristais, como na quantidade relativa de fase cristalina formada do material. Nesta etapa do estudo, razões como: SAR e OH/SiO_2 foram analisadas com a finalidade de compreender melhor a etapa de formação da ZSM-5 e como essas variáveis influenciariam o sistema reacional. Visto isso, as primeiras sínteses foram realizadas com SAR igual a 25 e com composição molar de: $8,25 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 25 \text{ SiO}_2 : 500 \text{ H}_2\text{O} : (5,12 + x) \text{ H}_2\text{SO}_4$, onde x é igual a 0 e 0,62 para se obter as razões OH/SiO_2 de 0,20 e 0,25, respectivamente. A temperatura do sistema reacional foi de $170 \text{ }^\circ\text{C}$, onde se fez uso de sementes em um teor de 10% em relação ao precursor de Si. As amostras obtidas para esta razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram indícios de formação da fase cristalina em estudo nos tempos iniciais (6 e 11 horas), entretanto com baixa cristalinidade relativa, não superior a 30% de formação da ZSM-5. Para ambos os teores de OH/SiO_2 , os perfis de cristalinidade foram similares, obtendo-se uma maior cristalinidade relativa com de 15 horas de síntese (aproximadamente 65%) e se manteve para os tempos de cristalização posteriores (24 e 36 horas), exibindo a estabilidade da fase MFI formada. Este baixo teor de cristalização pode ser atribuído a

formação da fase concorrente mordenita (MOR), que apresentou os primeiros picos desta fase com o tempo de 15 horas para todas as razões de OH/SiO₂ utilizadas.

- A partir dos resultados encontrados, onde foi verificado o efeito do SAR = 25 na formação cristalina da ZSM-5 como de fases concorrentes a ela. O próximo passo foi testar o silicato de sódio como fonte precursora desta zeólita a uma razão SiO₂/Al₂O₃ de 50, onde a composição molar genérica deste sistema foi: 14,81 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 50 SiO₂ : 1000 H₂O : (7,31/x) H₂SO₄, onde x é igual a 0,66; 0,74; 0,85 e 1 para as razões de OH/SiO₂ de 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30, respectivamente. Os resultados obtidos nessa razão de SiO₂/Al₂O₃ foram os que apresentaram as maiores intensidades dos picos relativos para formação da ZSM-5 em todos os teores de OH/SiO₂ averiguados e onde foi especificado a amostra padrão, por possuir excelente cristalização, sendo essa superior a amostra comercial (Zeolyst) utilizada como semente nas misturas reacionais. Este material padrão foi obtido com a razão OH/SiO₂ de 0,15 com 13 horas de síntese hidrotérmica. Todas as razões de OH/SiO₂ apresentaram um perfil de crescimento cristalino acentuado, sendo que para as basicidades 0,15; 0,20 e 0,25; estes perfis apresentaram cristalinidade superior a 80 %, com 11 horas de tratamento hidrotérmico, chegando à máxima cristalinidade com 13 horas de síntese. Para tempos posteriores (15 horas) foi verificada a estabilização da fase (OH/SiO₂ = 0,25) ou uma leve perda de cristalinidade do material (para OH/SiO₂ = 0,15 e 0,20). Entretanto, quando o teor OH/SiO₂ foi igual a 0,30, os rendimentos de cristalinidade dos materiais formados foram inferiores aos obtidos com menor OH no meio reacional, alcançando cristalinidade máxima de 85% com 13 horas. Este fator pode ser explicado pelo alto teor de OH no sistema hidrotérmico, favorecendo a solubilização da sílica no hidrogel, reduzindo o rendimento global do princípio de formação da MFI. Para nenhum teor de OH analisado neste SAR, foi observado a formação de fase concorrente nas amostras.
- A fim de avaliar se uma possível interferência no teor de Al na rede cristalina poderia favorecer a formação cristalina da ZSM-5, foram estudadas razões de silício-alumínio iguais 100, com teores de OH/SiO₂ de 0,25; 0,30 e 0,35 em uma composição molar geral de: 29,32 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O : (11,82/x) H₂SO₄ para x = 0,70; 0,82 e 1, onde OH/SiO₂ = 0,25; 0,30 e 0,35, respectivamente. Todas as amostras obtiveram cristalinidade relativa baixa, não sendo superior a 40% com o tempo de 15 horas de cristalização para todos os teores de OH analisados. Até esta etapa, não fica

evidente a formação de fase cristalina concorrente no meio reacional. Porém, para tempos maiores de 24 horas, surge a fase metaestável magadiita e em 36 horas de reação a fase cristobalita se faz presente, esses resultados foram obtidos para todos os teores de OH/SiO₂ analisados neste SAR.

- A fim de obter a determinação de grupos funcionais contidos no material, foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho da amostra sintetizada que posteriormente foi utilizada como padrão. Foram observadas bandas características da zeólita ZSM-5, o que permitiu confirmar a presença da zeólita em estudo.
- O resultado da análise termogravimétrica indicou duas etapas de perda de massa, a primeira (20-200 °C) de 7,8% atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida. A segunda (200-800 °C) teve perda de 3,1% que pode estar ligado a dessorção de moléculas de amônia, já que foi utilizada no gel de síntese a ZSM-5 comercial em sua forma amoniacal, como sementes de cristalização.
- Na análise de BET foi observada a isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos. O sólido microestruturante resultante apresentou alta área superficial (321,3 m² g⁻¹) e volume de microporos de 0,13 cm³ g⁻¹, o que ratifica a cristalização da ZSM-5, concordando com a literatura.
- Os Resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura mostraram cristais na forma prismática bem definida e ausente de material amorfo, o que caracteriza a zeólita ZSM-5, concordando com o relato na literatura.

A partir dos resultados encontrados foi possível concluir que a utilização de sementes é uma técnica eficaz na redução dos tempos de cristalização desses materiais, como também as matrizes e composições utilizadas, reduzindo o tempo de nucleação e formação dos cristais, os quais apresentaram concordância com a literatura apresentada.

- Utilizar outras fontes de sílica, para comparar os graus de cristalinidade;
- Variar o teor de sementes e verificar o efeito desse parâmetro na formação da zeólita;
- Estudar o efeito de diferentes temperaturas no processo de cristalização da ZSM-5;
- Caracterizar os materiais sintetizados por diversas técnicas de análises (DRX, MEV, TG, DSC, DTA, IV, BET).

REFERÊNCIAS

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 75, p. 41-49, 2004.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. **Characterization and environmental application of a Chilean natural zeólita**. US Patent 3,702,886, 1972.

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

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

CALSAVARA, V. et al. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v. 22(5), p. 1179-1184, 2000.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2012.

CHAVES, T. F. **Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais nanométricos**. 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 19 (1), p. 43-50, 1996.

CUNDY, C. A.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolitas: Precursors, intermediates and reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82 (1-2), p. 1-78, 2005.

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

DEY, K. P; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**. v. 39, p. 2153-2157, 2013.

DHAINAUT, J. et al. **One-pot structural conversion of magadiite into MFI zeólita nanosheets using mononitrogen surfactants as structure and shape-directing agents**. <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ce/c3ce40118a>>. Acesso em: 24 de Fevereiro de 2013.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a chilean natural zeólita. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, p. 21–29, 2005.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza das casca do arroz**. 2006. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-materias) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46 (300), p. 210-213, 2000.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular mcm-41 – síntese e estudo de propriedades**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

GONZAGA, A. C. **Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a Reação de Fischer-Tropsch**. 2007. 110 f. Monografia (Especialização: Tecnologia em Petróleo e Gás) - Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo e Gás para o Setor de Petróleo e Gás PRH-25/ANP/MCT, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2007.

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

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of Zeolite Structures**. <<http://www.iza-online.org>>. Acesso em: 10 de Fevereiro de 2012.

IZIDORO, J. de C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2008.

SILVA JÚNIOR, J. R. **Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese da ZSM-12 com baixa concentração de direcionador orgânico**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2010.

KALIPÇILAR, H; ÇULFAZ, A. Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks. **Turkish Journal of Chemistry**. v. 31(2), p. 233-242, 2007.

KANG, N. Y. et al. The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.118. p. 361–372, 2009.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. p. 19-20, 2001.

LETICHEVSKY, S. **Síntese e caracterização das zeólitas Mordenita, Ferrierita e ZSM-5 nanocristalinas**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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

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

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MIGNONI, M. L et al. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

PAN, H. et al. A green and efficient synthesis of ZSM-5 using nay as seed with mother liquid recycling and in the absence of organic template. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49 (16), p. 7294-7302, 2010.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. **Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química**. São Paulo: Comunicado Técnico, 2009. 5p.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

REN, N et al. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeólita with controllable crystal size and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 131, p. 103-114, 2010.

REN, N et al. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 139, p. 197-206, 2011.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão Crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Programa de Recursos Humanos Nº 14 da Agência Nacional do Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5: avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano**. 2012. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2012.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 69 f. Qualificação (Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. 228 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2010.

SOMANI, O. G. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. **Materials Chemistry and Physics**. v. 82, p. 538-545, 2003.

SOUSA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita Ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano**. 2007. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

WANG, P.; SHEN, B.; GAO, J.; Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization. **Catalysis Today**. v. 125, p. 155–162, 2007.

WANG, Y-R et al. Hydrothermal synthesis of magadiite. **Applied Clay Science**. v. 33, p. 73-77, 2006.

WARZYWODA, J.; EDELMAN, R. D.; THOMPSON, R. W. Crystallization of high-silica ZSM-5 in the presence of seeds. **Zeolites**. v. 11, p. 318-324, 1991.

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

ZHANG, L. et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeólita. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 147, p. 117-126, 2012.