



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Síntese hidrotérmica de ZSM-5 contendo Fe e sem o auxílio de direcionadores orgânicos

Autora: Heloisa Ruschel Bortolini

Orientador: Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

Porto Alegre, maio de 2021

Autora: Heloisa Ruschel Bortolini

Síntese hidrotérmica de ZSM-5 contendo Fe e sem o auxílio de direcionadores orgânicos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Marla Azário Lansarin – DEQUI/UFRGS

Dra. Dirléia dos Santos Lima – DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade da minha formação em Engenharia Química e realização desse trabalho.

Aos professores e funcionários da universidade, pelos ensinamentos, auxílio e orientações, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez.

Aos colegas de aula, pesquisa e estágio pela convivência, trocas de conhecimento, apoio e amizade.

À minha família, em especial meus pais, Paula e Gilberto, que me possibilitaram estar aqui sempre apoiando meus sonhos e comemorando minhas conquistas.

Ao Angelo, por tanto apoio e incentivo durante toda a graduação, assim como aos amigos que tornaram as dificuldades ao longo do caminho mais fáceis, com quem compartilhei tanto as preocupações com provas e trabalhos quanto os melhores momentos que tive nessa etapa.

Muito obrigada.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 com Fe através do método de síntese hidrotérmica sem o uso de direcionadores orgânicos. A ZSM-5 com Fe tem aplicação em reações como a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio e a conversão catalítica de etanol a propeno. A síntese das amostras foi realizada em autoclaves com 24h de cristalização à 190 °C. Foi adicionado à solução precursora do hidrogel diferentes quantidades de Fe em adição ou substituição ao Al. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva. Os difratogramas de raios-X das amostras apresentam os picos característicos da zeólita ZSM-5 e de óxido de ferro, notou-se que quanto maior a quantidade de Fe adicionada menor a cristalinidade da amostra. As imagens de microscopia mostram cristais de forma hexagonais característicos da ZSM-5, assim como partículas esféricas aderidas a superfície dos cristais em algumas amostras e partes amorfas. A parte amorfa é mais visível nas amostras em que foi adicionado mais Fe. Através dos resultados de EDS foi possível analisar a composição química das amostras, que evidenciou que há tendências distintas nos dois grupos de amostras quanto à razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conforme varia-se a quantidade de Fe. No grupo em que o Fe é adicionado nota-se que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminui levemente conforme a razão Al/Fe também diminui, enquanto no grupo em que há a substituição parcial do Al por Fe a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentou com a diminuição da razão Al/Fe. Os valores de EDS para diferentes pontos indicam que parte do Fe adicionado encontra-se nas partículas esféricas aderidas à superfície dos cristais.

Palavras-chave: ZSM-5, ferro, síntese hidrotérmica, sem o auxílio de direcionadores orgânicos.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of the ZSM-5 zeolite with Fe through the hydrothermal synthesis method without the use of organic templates. ZSM-5 with Fe is applied in reactions such the selective catalytic reduction of nitrogen oxides and the catalytic conversion from ethanol to propene. The samples were synthesized in autoclaves with 24 h of crystallization at 190 °C. Different amounts of Fe were added to the hydrogel precursor solution in addition to or in substitution for Al. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The X-ray diffractograms of the samples show the characteristic peaks of the ZSM-5 zeolite and iron oxide, it was noted that the greater the amount of Fe added, the lower the crystallinity of the sample. Microscopy images show hexagonal shaped crystals characteristic of the ZSM-5 zeolite, as well as spheroidal particles adhered to the surface of the crystals in some samples and amorphous parts. The amorphous part is more visible in the samples in which more Fe was added. Through the EDS results it was possible to analyze the chemical composition of the samples, which showed that there are different trends in the two groups of samples regarding the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio as the amount of Fe varies. In the group in which Fe is added it is noted that the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio decreases slightly as the Al/Fe ratio also decreases, while in the group in which there is partial replacement of Al by Fe, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio increased with the decrease of Al/Fe ratio. The EDS values for different points indicate that part of the added Fe is found in the spheroidal particles adhered to the surface of the crystals.

Keywords: *ZSM-5, iron, hydrothermal synthesis, without organic templates.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da subunidade das zeólitas.....	5
Figura 2. Unidades de construção secundárias das zeólitas.	6
Figura 3. Estruturas de zeólitas, tamanho de poro e diâmetro molecular de hidrocarbonetos.	7
Figura 4. Etapas da construção estrutural da zeólita MFI.....	8
Figura 5. Representação esquemática de uma estrutura tipo MFI com os canais retilíneos (direção y) e os canais sinuosos (plano $x-z$).....	9
Figura 6. Ilustração esquemática da síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5.	10
Figura 7. Representação esquemática de espécies de Fe na estrutura da zeólita ZSM-5.....	14
Figura 8. Reações químicas envolvidas nas etapas de troca iônica e calcinação, que geram os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nas zeólitas.	18
Figura 9. Difratoograma de raios-X da zeólita ZSM-5 sintetizada.....	21
Figura 10. Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas com adição de Fe.....	22
Figura 11. Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas com substituição de Al por Fe.	22
Figura 12. Padrão de difração de raios-X à temperatura ambiente de nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃ usando radiação Cu-K α	23
Figura 13. Imagens obtidas por MEV das amostras (a) FeA01, (b) FeA02 e (c) FeA03 com aumento de 5000 vezes.....	24
Figura 14. Imagens obtidas por MEV das amostras (a) ZSM-5, (b) FeS01, (c) FeS02, (d) FeS03, (e) FeS04 e (f) FeS05 com aumento de 5000 vezes.....	24
Figura 15. Microscopias das amostras (a) FeS01 e (b) FeS02 onde podem ser observadas partículas esferoidais aderidas na superfície dos cristais.	26
Figura 16. Espectro de EDS da amostra FeS02.....	27
Figura 17. Região e pontos das amostras (a) FeS01 (b) FeS02 analisadas por EDS.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com sua unidade secundária de classificação.	6
Tabela 2. Relação dos materiais utilizados na síntese das amostras.	16
Tabela 3. Amostras sintetizadas e suas respectivas razões molares nominais.	20
Tabela 4. Valores obtidos pela análise elementar semiquantitativa realizada por EDS.	27
Tabela 5. Valores obtidos pela análise elementar semiquantitativa de diversos pontos das amostras FeS01 e FeS02 realizada por EDS.	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
Fe/ZSM-5	Zeólita ZSM-5 com Fe
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado
HZSM-5	Forma ácida da zeólita ZSM-5
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Modernite Framework Inverted
NaZSM-5	Forma sódica da zeólita ZSM-5
RCS	Redução catalítica seletiva
SAR	Razão sílica alumina
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Zeólitas	3
2.1.1	História e definição	3
2.1.2	Estrutura e tipos de zeólitas	5
2.2	A zeólita ZSM-5	7
2.2.1	Descoberta e estrutura	7
2.2.2	Métodos de síntese	10
2.2.3	Zeólita ZSM-5 com Fe	13
3	Materiais e Métodos	16
3.1	Reagentes	16
3.2	Síntese da Zeólita ZSM-5 com Fe	16
3.2.1	Preparação do hidrogel	16
3.2.2	Cristalização	17
3.2.3	Obtenção da forma ácida	17
3.3	Caracterização	18
3.3.1	Difração de raios-X	18
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	19
3.3.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva	19
4	Resultados	20
4.1	Difração de raios-X	20
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	24
4.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva	26
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	30
	Referências	32

1 Introdução

Os catalisadores tornaram viável a produção de diversos produtos que são essenciais no nosso cotidiano e, nos últimos anos, também vêm sendo empregados largamente na pesquisa por processos mais sustentáveis, fontes de energia limpa e matérias primas renováveis.

As zeólitas são materiais que, devido a suas características estruturais, possuem propriedades únicas que permitem diversas aplicações, especialmente na catálise. Estes materiais formam um grupo bastante importante de catalisadores que apresentam elevada área superficial específica, dimensões moleculares dos poros que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma, elevada capacidade de adsorção, possibilidade de modelagem das propriedades eletrônicas dos sítios ativos e propriedades ácidas e básicas (Grecco et al., 2013). Na indústria petroquímica, 350.000 toneladas de zeólitas são empregadas anualmente como catalisadores de craqueamento (Shaikh et al., 2015).

Dentre os diferentes tipos de zeólitas existentes, entre naturais e sintéticas, a ZSM-5 é bastante conhecida pela sua variedade de aplicações. A ZSM-5 é utilizada em reações muito importantes e consolidadas na indústria química, como no processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) (Den Hollander et al., 2002) e na reação de Fischer–Tropsch para produção de gasolina de alta octanagem a partir do gás de síntese (Martínez e López, 2005), mas também em tecnologias mais recentes que surgiram com o apelo por processos mais sustentáveis, como o processo de conversão de etanol em olefinas.

Desde a descoberta da ZSM-5 até os dias de hoje houve uma grande evolução na metodologia de síntese da zeólita, tanto na otimização do tempo de preparo quanto na substituição de reagentes visando maior viabilidade econômica e utilização de substâncias menos nocivas ao ambiente (Mignoni et al., 2007). Há também muitos estudos de variação dos parâmetros de síntese para avaliação de sua influência nas propriedades da zeólita, visando modificações na estrutura que favoreçam sua aplicação em determinada reação (Tomaz et al., 2019).

Além de ser empregada como catalisador, a zeólita ZSM-5 também pode ser aplicada como suporte catalítico. A estrutura porosa desse material, seus canais altamente organizados, seus cristais de formato regular e alta cristalinidade permitem que outros elementos, principalmente metais de transição, sejam inseridos na ZSM-5. Diversos trabalhos

estudam métodos para incorporação de metais na ZSM-5 e seus efeitos nas suas propriedades e atividade catalítica.

Nesse contexto, a utilização de ZSM-5 com ferro surge como uma possibilidade interessante uma vez que esse é um metal abundante, de baixo custo e fácil acesso. Estudos da síntese e aplicações da ZSM-5 com Fe têm surgido em diversas áreas e apresentam resultados promissores. A ZSM-5 com ferro se mostrou um catalisador ativo na redução catalítica seletiva (RCS) de óxidos de nitrogênio (Yuan et al., 2017), que são substâncias que contribuem com a crescente poluição atmosférica, e na conversão catalítica de etanol a propeno (Inaba et al., 2011), que é uma reação de grande interesse para a obtenção de propeno a partir de fonte renovável.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo, inicialmente, sintetizar a zeólita ZSM-5 com Fe a partir da síntese hidrotérmica sem o auxílio de direcionadores orgânicos, propondo uma metodologia de síntese rápida, simples e efetiva, assim como caracterizar o material sintetizado e estudar sua atividade na reação de conversão do etanol a olefinas, em especial na produção do propeno. Em adição, estudar a reação buscando as melhores condições de temperatura e tempo de residência para uma maior seletividade do propeno.

Entretanto, devido às consequências da pandemia de coronavírus, o trabalho não pode ser concluído. Assim, esse documento apresenta o estudo da síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 com Fe, não tendo sido possível a realização dos ensaios de atividade catalítica. Através da adição do ferro durante a síntese da zeólita, objetivou-se verificar a possibilidade de substituir parcialmente o alumínio pelo ferro na estrutura cristalina assim evitando procedimentos pós-síntese de incorporação do metal. Amostras com diferentes quantidades de ferro foram sintetizadas e caracterizadas a fim de compreender o efeito da adição de Fe em suas propriedades.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Zeólitas

2.1.1 História e definição

As zeólitas são um grupo de materiais microporosos cristalinos que podem ser encontrados na natureza ou sintetizados, cuja estrutura envolve cavidades de dimensões moleculares (0,3-1,5 nm de diâmetro) (Martínez e Corma, 2013). Essa propriedade estrutural das zeólitas permite que sejam aplicados nos mais diferentes campos, sendo empregados na preparação de membranas, como peneiras moleculares, trocadores iônicos ou como catalisadores em processos industriais, seja no refino do petróleo ou na indústria fina.

A versatilidade das zeólitas está relacionada à grande variedade de componentes dessa família de minerais, que se diferem em suas propriedades físicas e químicas como composição, tamanho e distribuição de poros, arranjo dos átomos na estrutura cristalina, área superficial etc. Segundo Plotegher e Ribeiro (2009) apud Guisnet e Gilson (2002), existem aproximadamente 40 tipos de zeólitas naturais como a mordenita, chabazita, erionita e philipsita; enquanto as sintéticas já passam de 150, e esse número só tende a crescer.

As zeólitas foram descobertas em 1756 quando o mineralogista Axel F. Cronstedt encontrou minerais com propriedades particulares na Suécia e Islândia. Diferentemente dos outros minerais conhecidos naquela época, esses materiais quando aquecidos com chama pareciam ferver. Com base nessa observação Cronstedt os nomeou de zeólita, a partir das palavras gregas *zeo* (ζέω) = ferver e *lithos* (λίθος) = pedra (Millini e Bellussi, 2017).

O estudo das zeólitas foi impulsionado quando a sua estrutura cristalina foi descrita pela primeira vez, em 1930, por W. H. Taylor (1930) apud Millini e Bellussi (2017), em um trabalho sobre a analcime. A partir da resolução da estrutura dessa e de outras zeólitas foram definidas as principais características desses materiais:

- a) Estrutura tridimensional construída de tetraedros com cantos compartilhados de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4^-]$;
- b) Presença de canais regulares, também chamados de microporos, com dimensões livres de 3 – 12 Å que variam de uma zeólita para a outra;

- c) Presença de cátions alcalinos ou alcalinos terrosos nos microporos para a compensação da carga negativa da estrutura, a qual é devida à presença de $[AlO_4]^-$ tetraédrico. Esses cátions estão fracamente ligados à estrutura podendo ser facilmente trocados;
- d) Moléculas de água adsorvidas nos microporos, que podem ser desorvidas reversivelmente através de tratamentos térmicos;
- e) A seguinte composição química: $(M^+)_a(M^{2+})_b[Al_{(a+2b)}Si_{n-(a+2b)}O_{2n}] \cdot mH_2O$;
- f) As zeólitas pertencem à classe dos tectossilicatos apresentando a razão atômica $O/(Si+Al) = 2$, a qual é típica da classe e concorda com a Lei de Lowenstein, que diz que a razão Si/Al é sempre ≥ 1 (W. Löwenstein, 1954, apud Millini e Bellussi, 2017).

Baseado nessas constatações, W. H. Taylor publicou o primeiro estudo sobre a estrutura da zeólita em 1930. Em 1963, Smith definiu a zeólita como “um alumino silicato com uma estrutura envolvendo cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, os quais têm considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação reversível” (Rinaldi, 1983, apud Smith, 1963, tradução nossa).

Uma definição mais abrangente só começou a ser formada em 1993, quando o subcomitê Comissão sobre Novos Minerais e Nome de Minerais (CNMMN) da Associação Internacional de Mineralogia (IMA) realizou um longo e detalhado trabalho para definir uma nomenclatura apropriada para as zeólitas (Millini e Bellussi, 2017). Em 1997, então, foi publicada a mais recente e completa definição da zeólita, natural ou sintética:

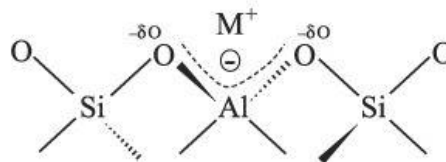
“Um mineral zeolítico é uma substância cristalina com uma estrutura caracterizada por uma rede de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de O circundando um cátion. Esta estrutura contém cavidades abertas na forma de canais e gaiolas. Eles são geralmente ocupados por moléculas de H_2O e cátions extraestruturais que são comumente permutáveis. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de espécies de interesse. Nas fases hidratadas, a desidratação ocorre principalmente em temperaturas abaixo de $400^\circ C$ e é amplamente reversível. A estrutura pode ser interrompida por grupos (OH, F); estes ocupam um ápice de tetraedro que não é compartilhado com tetraedros adjacente” (Coombs et al., 1997, p. 93, tradução nossa).¹

¹ “A zeolite mineral is a crystalline substance with a structure characterized by a framework of linked tetrahedra, each consisting of four O atoms surrounding a cation. This framework contains open cavities in the form of channels and cages. These are usually occupied by H_2O molecules and extra-framework cations that are commonly exchangeable. The channels are large enough to allow the passage of guest species. In the hydrated phases, dehydration occurs at temperature mostly below about $400^\circ C$ and is largely reversible. The framework (continuação de nota de rodapé)

2.1.2 Estrutura e tipos de zeólitas

Segundo De Carvalho et al. (2010) as zeólitas apresentam uma fórmula geral $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$, onde n é a valência do cátion M e z pode variar entre 2 e infinito. Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos, uma vez são baseadas em um arranjo tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- que se ligam pelos seus átomos de oxigênio formando subunidades, ou unidades estruturais básicas (Figura 1). Estas subunidades, por sua vez, se organizam formando enormes redes constituídas por blocos idênticos, as células unitárias ou unidades secundárias de construção (*Secondary Building Unit - SBU*).

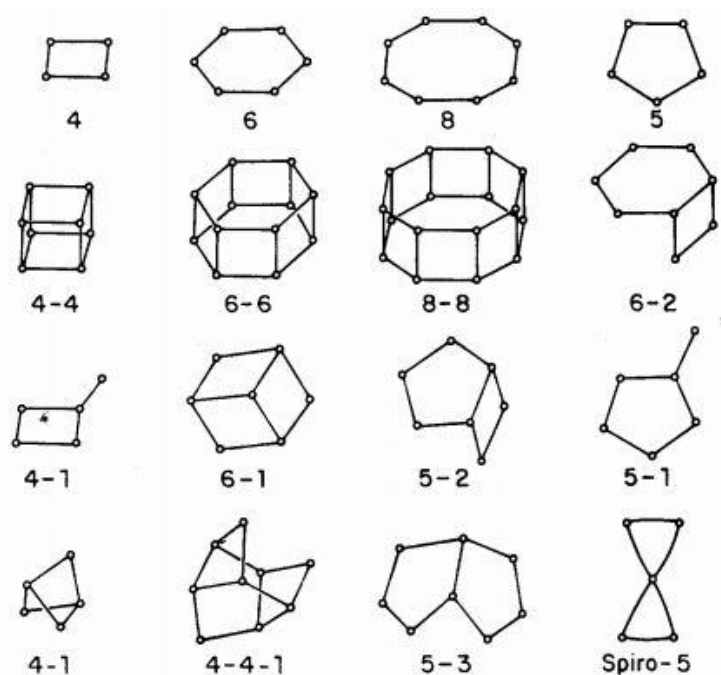
Figura 1. Representação esquemática da subunidade das zeólitas.



Fonte: Martins e Cardoso, 2006.

As unidades secundárias de construção variam em cada tipo de zeólita, podendo conter até 16 tetraedros, e organizam-se em formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Luz, 1994), como pode ser visto na Figura 2. De acordo com a topologia de sua estrutura, Breck (1974, apud Soares, 2010) classificou as zeólitas em 7 grupos, como mostra a Tabela 1.

Outras classificações dos tipos de zeólitas de acordo com a sua estrutura foram determinadas, uma das principais é da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). A IUPAC desenvolveu uma classificação para as zeólitas baseado em sua estrutura que consiste na atribuição de um código composto por três letras para cada tipo de zeólita (Luna e Schuchardt, 2001).

Figura 2. Unidades de construção secundárias das zeólitas.

Fonte: Luz, 1995.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com sua unidade secundária de classificação.

Grupo	Unidade Secundária de Construção	Zeólitas
1	SR4 - Anel simples de 4 tetraedros	analcima, phillipsita
2	S6R – Anel simples de 6 tetraedros	erionita e offretita
3	D4R – Anel duplo de 4 tetraedros	zeólita A e P
4	D6R – Anel duplo de 6 tetraedros	faujasita e chabazita
5	T ₅ O ₁₀ – Estrutura complexa 4 - 1	natrolita e thomsonita
6	T ₈ O ₁₆ – Estrutura complexa 5 - 1	mordenita e epistilbita
7	T ₁₀ O ₂₀ - Estrutura complexa 4 - 4 - 1	heulandita e stilbita

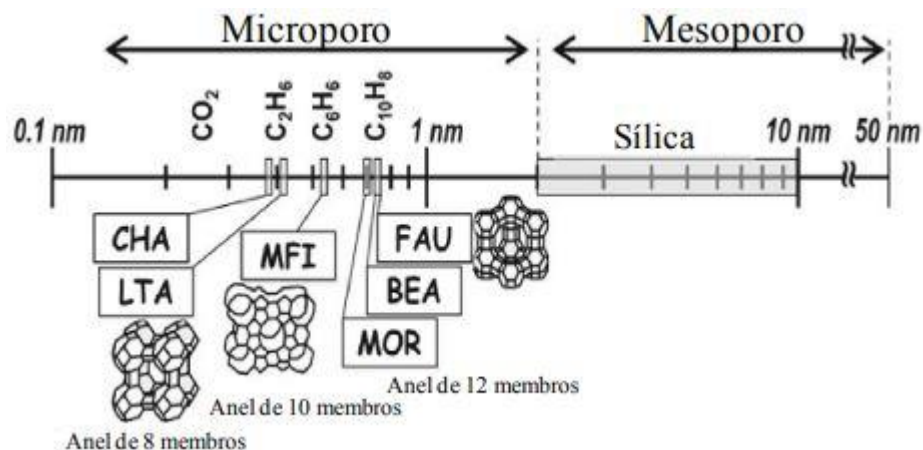
Fonte: Breck, 1974, apud Luz, 1995; Breck, 1974, apud Soares, 2010.

A forma com que as unidades secundárias de construção se organizam para formar a estrutura da zeólita definem também seu tamanho de poro, uma característica muito importante desses materiais. O tamanho da abertura do poro, na estrutura da zeólita, depende do número de átomos de oxigênio presente na abertura do poro (Soares, 2010), dessa forma, também há classificações para as zeólitas de acordo com essa características. Por sua vez, os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o seu tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Zeólitas com

poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas, e são geralmente utilizadas como peneiras moleculares.

Da mesma forma com que a organização da estrutura da zeólita determina suas características e classificação, ela também determina suas aplicações. A Figura 3 ilustra a estrutura e tamanho de poro de alguns tipos de zeólitas e os compara com o diâmetro molecular de hidrocarbonetos. Essa comparação é bastante útil uma vez que uma das principais características das zeólitas é sua seletividade de forma ou geométrica, a qual é muito importante em reações catalisadas por zeólitas, favorecendo a formação do produto de interesse e evitando reações indesejadas (Salbego, 2014).

Figura 3. Estruturas de zeólitas, tamanho de poro e diâmetro molecular de hidrocarbonetos.



Fonte: Adaptado de Tago et al., 2012.

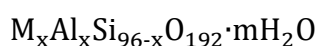
2.2 A zeólita ZSM-5

2.2.1 Descoberta e estrutura

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez em 1965 por Landolt e Argauer ao investigarem o uso de aminas quaternárias como direcionadores orgânicos na síntese de zeólitas para a Mobil Oil Corporation. A descoberta permaneceu como uma curiosidade de laboratório até 1967, quando o material foi avaliado pela primeira vez no craqueamento catalítico de petróleo rico em parafinas e mostrou-se um catalisador com alta seletividade. A Mobil então patenteou essa nova zeólita e seu método de preparo (Argauer e Landolt, 1967)

e a batizou de zeólita ZSM-5, sendo ZSM uma abreviação de *Zeolite Socony Mobil* e o número 5 em referência ao tamanho de abertura de seus poros, em angstroms (Salbego, 2014).

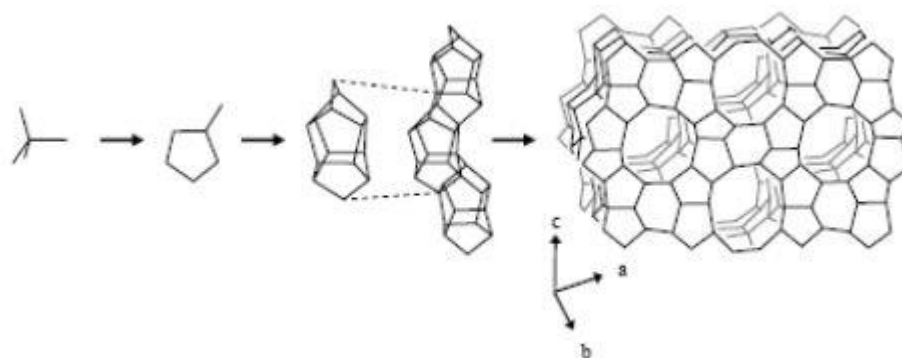
A zeólita ZSM-5 é um material cristalino que se caracteriza por um alto teor de silício, apresentando razão molar Si/Al > 15 (Lima, 2014). Sua cela unitária possui uma fórmula molecular que pode ser representada por:



Onde M representa um cátion monovalente e x é a fração de substituição de átomos de Si por Al na rede, podendo variar de 0 a 8 (McCusker e Baerlocher, 2001; Salbego, 2014).

Estruturalmente, a zeólita ZSM-5 é composta por unidades de construção secundárias (UCS) do tipo pentasil. Essa unidade é formada por oito anéis de cinco átomos de silício e alumínio tetraédricos, sendo do tipo T_8O_{16} , com estrutura complexa 5 – 1, conforme visto na Tabela 1 e Figura 2. Segundo a classificação da IUPAC, a ZSM-5 possui uma estrutura do tipo MFI (*Modernite Framework Inverted*). A Figura 4 ilustra como se dá a construção da rede cristalina da zeólita, partindo de tetraedros de Si e Al que se arranjam na forma pentasil que, por sua vez, forma cadeias e, por fim, a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5.

Figura 4. Etapas da construção estrutural da zeólita MFI.



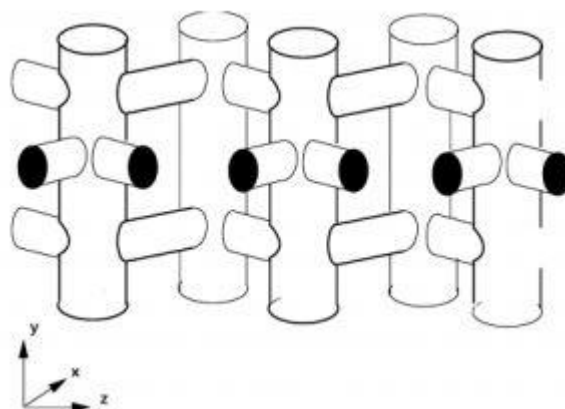
Fonte: Meier et al., 1996, apud Silva, 2012.

A célula unitária da zeólita ZSM-5 apresenta características que a configuram como célula do tipo ortorrômbica, apresentando ângulos iguais (90°) e os três comprimentos das arestas divergentes entre si ($a \neq b \neq c$) (Zoubida e Hichem, 2018, apud Tomaz et al., 2019). Os parâmetros de sua célula unitária são: $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$, $b = 19,90 - 19,89 \text{ \AA}$ e $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$ (Mignoni et al., 2007).

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 apresenta poros formados por dois tipos de canais que se entrecruzam, os retilíneos e os sinuosos. Os canais retilíneos são formados por anéis

de 10 tetraedros e são paralelos à direção [010], enquanto os canais sinuosos, também formados por anéis de 10 tetraedros, fazem a ligação entre os canais retilíneos e são paralelos à direção [100] (Salbego, 2014; Silva, 2012). A Figura 5 ilustra o arranjo desses poros na estrutura da zeólita.

Figura 5. Representação esquemática de uma estrutura tipo MFI com os canais retilíneos (direção y) e os canais sinuosos (plano x-z).



Fonte: Schenk et al., 2005, apud Salbego, 2014.

Esse arranjo poroso da zeólita ZSM-5 confere a ela uma alta área superficial específica, com valores na literatura que variam de 200 a 400 m²/g (Furumoto et al., 2011; Sang et al., 2004), característica muito importante na catálise uma vez que significa que o material possui elevada área disponível para a interação entre moléculas e sítios ativos. Outras características que possibilitam que a ZSM-5 possua muitas aplicações industriais são sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas com alto grau de estabilidade térmica e acidez (Foletto et al., 2000).

A zeólita ZSM-5 é considerada um excelente catalisador em nível industrial devido às suas aplicações variadas como, por exemplo, etilação em fase gasosa, isomerização de xileno, alquilação de benzeno, hidrodessparafinação (*hydrodewaxing*), conversão de metanol em gasolina, conversão e degradação catalítica de óleos e solventes naturais (Shaikh et al., 2015), entre outros.

2.2.2 Métodos de síntese

Segundo Cundy e Cox (2005), o método de síntese hidrotérmica típico da zeólita ZSM-5 segue os seguintes passos:

- Inicialmente reagentes amorfos contendo sílica e alumínio são misturados juntamente com uma fonte de cátions, geralmente em meio básico;
- A mistura reativa aquosa então é aquecida, geralmente em uma autoclave fechada com temperaturas de reação acima de 100 °C;
- Os reagentes permanecem amorfos após o aumento da temperatura de síntese até o “período de indução”, a partir do qual o produto da reação, a zeólita cristalina, pode começar a ser detectado.
- Gradualmente todo o material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais de zeólita. O produto cristalino então é recuperado através de filtração, lavagem e secagem.

A Figura 6 ilustra o processo descrito. Os elementos Si e Al, que são os responsáveis pela formação da estrutura microporosa da zeólita, são adicionados inicialmente na forma de óxido. A partir do aquecimento ocorre a reação hidrotérmica na presença de um agente mineralizante, mais comumente um hidróxido de metal alcalino como o NaOH, sendo então formado o produto de zeólita cristalino contendo ligações Si-O-Al.

Figura 6. Ilustração esquemática da síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Cundy e Cox, 2005.

De forma geral, a síntese da zeólita ZSM-5 é bem conhecida na literatura e segue procedimento muito semelhante ao descrito. Entretanto, a busca por novas rotas de sínteses

de zeólita ao longo dos anos surgiu com o objetivo de aumentar a viabilidade econômica do processo através da redução do tempo de cristalização, emprego de menores quantidades de reagentes orgânicos que atuam como direcionadores e utilização de matérias primas de fontes alternativas (Mignoni et al., 2007).

Quando foi preparada pela primeira vez por Argauer e Landolt (1967), a zeólita ZSM-5 precisava de 7 dias em autoclave para ser sintetizada, com temperatura de cristalização entre 120 e 180 °C e à pressão autógena. O uso de gel nucleado, também conhecido como método da sementeira (*seeding method*), reduziu o tempo de autoclave para 2 dias e permitiu que o processo fosse comercializado (Barrer, 1982, apud Kulkarni et al., 2002). Modificações no método de síntese permitiram reduzir ainda mais esse tempo, Kulkarni et al. (2002) conseguiu sintetizar a zeólita ZSM-5 altamente cristalina com 4 a 10 horas de autoclave, usando alta pressão (40-60 bar) e temperaturas (230 – 250 °C).

A ZSM-5 surgiu alguns anos depois da descoberta do efeito da introdução de cátions de amônio quaternário na síntese de zeólitas (Barrer and Denny, 1961; Kerr and Kokotailo, 1961, apud Cundy e Cox, 2005), em sua síntese original foi utilizado tetrapropilamônio (TPA). Compostos orgânicos como o TPA formam produtos cristalinos contendo cátions orgânicos encapsulados e atuam como agentes direcionadores de estrutura. Esses direcionadores orgânicos, ou *templates*, forneceram novas possibilidades de sínteses e o desenvolvimento de novas zeólitas sintéticas, como a ZSM-5.

No trabalho de Sang et al. (2004) zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas com diferentes direcionadores orgânicos através de síntese hidrotérmica. Foi constatado que a obtenção de ZSM-5 foi facilitada nas sínteses em que direcionadores orgânicos foram empregados frente as que não foram utilizados. Análises revelaram que os diferentes *templates* influenciam nas propriedades das zeólitas sintetizadas, afetando suas morfologia e tamanho de partículas. Além disso, a ZSM-5 sintetizada sem o uso de direcionadores orgânicos apresentou menor quantidade de sítios ácidos que as demais, porém tendo boa atividade catalítica com conversões superiores às demais no craqueamento do n-hexano.

Apesar da importância dos direcionadores orgânicos no desenvolvimento de novas zeólitas, seu emprego aumenta consideravelmente o custo da síntese. Dessa forma, foram realizados trabalhos investigando sínteses sem o auxílio de *templates*. Shiralkar e Clearfield

estudaram em 1989 a possibilidade de sintetizar ZSM-5 sem nenhum agente direcionador. Apesar do sucesso na obtenção da zeólita, o material apresentou características de sorção diferentes daquelas observadas em ZSM-5 sintetizadas com *templates*, além de possuir uma estabilidade estrutural inferior.

Segundo Nada e Larsen (2017) a síntese de nano cristais de ZSM-5 usando direcionadores orgânicos é considerado ineficiente do ponto de vista energético e material, além do impacto ambiental negativo da produção de CO₂ que ocorre na calcinação de zeólitas sintetizadas com esses materiais. Estes autores sintetizaram a zeólita ZSM-5 com sucesso, obtendo um alto rendimento através do método da semeadura sem a utilização de direcionadores orgânicos. Verificaram ainda que a temperatura e o tempo de síntese têm forte influência na cristalinidade dos nano cristais de ZSM-5 sintetizados.

Visando a redução do custo do processo e maior sustentabilidade, muitos estudos buscam utilizar matérias primas de fonte renováveis, principalmente como fonte de sílica que é um dos principais materiais na produção de zeólitas. Chareonpanich et al. (2004) empregaram a cinza volante de linhita da usina de Mae-Moh, Tailândia, e a cinza da casca de arroz como matéria-prima para a síntese da zeólita ZSM-5. A zeólita foi sintetizada com o uso de *templates* e adição de uma solução de silicato de sódio para ajuste da razão SiO₂/Al₂O₃. Observou-se que não houve diferença significativa no desempenho catalítico entre a ZSM-5 sintetizada e a comercial.

Shaikh et al. (2015) produziram a zeólita ZSM-5 utilizando as cinzas da casca do trigo como fonte de sílica. O material precursor foi coletado em uma usina de energia e moagem de grãos e passou por uma série de procedimentos para ser utilizado como matéria prima na síntese hidrotérmica da zeólita, que foi realizada com o auxílio de direcionadores orgânicos. Os autores relatam que a zeólita ZSM-5 foi sintetizada com alta pureza, sendo essa uma alternativa atrativa, com potencial para aumento de escala e industrialmente viável para o reuso da cinza de casca de trigo.

No trabalho de Pan et al. (2014) a zeólita ZSM-5 altamente cristalina foi sintetizada com sucesso sem o uso de direcionadores orgânicos e usando caulinita lixiviada do carvão como única fonte de sílica e alumina. Segundo os autores, a ausência de um molde orgânico durante o processo de síntese possibilita que a ZSM-5 obtida possua um sistema de poros abertos que não necessitam de calcinação, o que reduziria o custo e evitaria a geração de poluição ambiental.

2.2.3 Zeólita ZSM-5 com Fe

Além das muitas aplicações da ZSM-5 pura há também vários estudos da modificação dessa zeólita com outros elementos, principalmente com metais. O ferro é o segundo metal mais abundante na Terra e se comporta como um ácido de Lewis, característica bastante interessante para a catálise (Padrón e Martín, 2011).

Diversas abordagens têm sido empregadas para introdução de espécies de Fe na estrutura da ZSM-5 tais como impregnação úmida, troca iônica em fase sólida ou fase líquida, deposição de vapor químico ou mesmo introdução na própria síntese. Abordagens simples de um catalisador Fe/ZSM-5 com alta atividade são buscadas persistentemente, entretanto a complexidade intrínseca das espécies de Fe e sua resistência à difusão nos canais de zeólita dificultam a obtenção de uma metodologia eficiente e viável (Yuan et al., 2017).

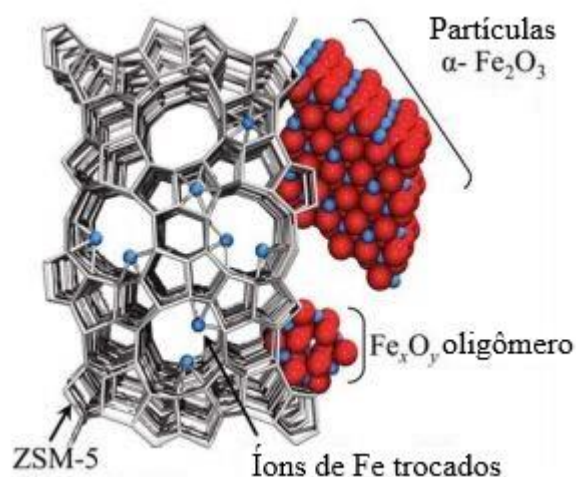
No trabalho de Joyner et al. (1999) foram preparados diversos catalisadores de ZSM-5 com Fe através de diferentes métodos para aplicação na redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x por propano em oxigênio/hélio. Dependendo do método de preparação foram encontradas tanto espécies catiônicas de Fe isoladas dentro da matriz quanto nano clusters de ferro com formação de Fe₄O₄. A atividade desses materiais na reação diferiu significativamente, sendo os nano clusters mais ativos (por átomo de ferro) na reação RCS do que os cátions isolados. Os autores concluíram que a interação das espécies de ferro com a estrutura da zeólita e com os prótons ácidos é complexa e ainda não totalmente compreendida.

Marturano et al. (2001) também estudaram a formação de espécies de ferro na zeólita ZSM-5 preparada por deposição química de vapor de FeCl₃ apontando que zeólitas com alto grau de troca de ferro (Fe/Al ≈ 1) apresentam extraordinárias propriedades catalíticas na redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio usando hidrocarbonetos como agentes redutores. De acordo com os autores, diferentemente de outros metais de transição associados a catalisadores, a atividade de Fe /ZSM-5 mostrou não ser afetada pela presença de vapor de H₂O e SO₂.

Nessa mesma linha, Iwasaki (2011) sintetizou e caracterizou catalisadores de ZSM-5 com Fe avaliando sua atividade na redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x por NH₃. O autor usou diferentes métodos de preparo, sendo o material preparado por deposição química de vapor com alto teor de Fe e Al o catalisador mais adequado no que diz respeito à alta reatividade e

estabilidade hidrotérmica. A caracterização do catalisador revelou que três tipos de espécies de Fe estavam presentes: partículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, oligômeros Fe_xO_y e FeO_3 em locais de troca iônica, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática de espécies de Fe na estrutura da zeólita ZSM-5.



Fonte: adaptado de Iwasaki, 2011.

Também buscando o desenvolvimento de um catalisador para redução de óxidos de nitrogênio, responsáveis pelo rápido aumento da poluição atmosférica, Yuan et al. (2017) realizaram uma síntese hidrotérmica de zeólita ZSM-5 com Fe utilizando um complexo orgânico de ferro tanto como fonte de Fe quanto como agente direcionador de estrutura. O catalisador apresentou excelente atividade na RCS e os autores destacaram que, em contraste com as abordagens convencionais de modificação pós-síntese para Fe/ZSM-5, a abordagem de síntese hidrotérmica é muito simples e facilmente reproduzível, além de que a formação de óxido de ferro inativo foi completamente evitada, o que, conseqüentemente, leva à alta atividade de $\text{NH}_3\text{-RCS}$.

Outros trabalhos abordam a incorporação do ferro à zeólita ZSM-5 para uma outra aplicação em que ela é largamente empregada: a conversão de etanol a olefinas. Inaba et al. (2011) modificaram a zeólita ZSM-5 através de impregnação com Fe e P e avaliaram sua performance na conversão de etanol a propileno. Os autores relataram que a adição sucessiva de Fe e P à ZSM-5 melhorou a seletividade inicial para o propileno, porém houve redução da seletividade com o tempo devido ao depósito de coque. O trabalho concluiu que os catalisadores de ZSM-5 modificados por Fe e/ou P produziram com sucesso olefinas, especialmente propileno, a partir de etanol e foi possível regenerar o catalisador após a reação por calcinação com fluxo de ar.

No trabalho de (Furumoto et al., 2011) foi investigado o efeito da acidez da zeólita ZSM-5 na conversão do etanol em propileno utilizando zeólitas protonadas com estrutura isomorfa HZSM-5 (M), (M = Al, Ga e Fe). As zeólitas HZSM-5 (Ga) e HZSM-5 (Al) mostraram altos rendimentos de propileno, enquanto a HZSM-5 (Fe) apresentou alta seletividade para etileno. Na síntese dos catalisadores os autores empregaram direcionador orgânico e inseriram o Fe e Ga na estrutura substituindo a fonte de alumínio por sais desses metais.

A zeólita ZSM-5 com Fe foi estudada por (Sashkina et al., 2014) a fim de avaliar o papel da estrutura porosa do material na atividade e estabilidade do catalisador heterogêneo de Fenton. Fe/ZSM-5 mostrou ser um catalisador heterogêneo promissor na oxidação total por peróxido de hidrogênio de uma série de substratos orgânicos com baixo peso molecular. Quatro tipos de materiais contendo ferro foram sintetizados: zeólita convencional, zeólita hierárquica, pequenos cristais de zeólita e espécies de óxido férrico suportadas em sílica amorfa. Os catalisadores foram preparados por síntese hidrotérmica utilizando esferas de poliestireno como direcionador.

3 Materiais e Métodos

A seguir serão apresentados os materiais utilizados na preparação da zeólita ZSM-5 com Fe assim como o método de síntese, metodologia e equipamentos empregados na caracterização das amostras.

3.1 Reagentes

Os reagentes e solvente utilizados na síntese da zeólita ZSM-5 com Fe estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Relação dos materiais utilizados na síntese das amostras.

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Pureza
Água deionizada	H ₂ O	-	-
Sulfato de alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Riedel	100% P.A.
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97% P.A.
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95% P.A.
Sílica Aerosil	SiO ₂	Evonik Degussa	99,8%
Nitrato de ferro	Fe ₃ (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth	P.A. - A.C.S.
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	Synth	100% P.A.

3.2 Síntese da Zeólita ZSM-5 com Fe

3.2.1 Preparação do hidrogel

Para a formação do hidrogel foram preparadas inicialmente duas soluções, uma ácida e uma básica. A solução básica foi preparada através da dissolução de hidróxido de sódio (NaOH) e sílica Aerosil em água destilada. A solução ácida, por sua vez, foi preparada a partir da dissolução de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) e nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃) em água destilada seguida da adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄) à mesma. Em seguida a solução ácida foi vertida lentamente sobre a solução básica para a formação do hidrogel, que foi mantido sob agitação magnética durante 1 hora, à temperatura ambiente, para completa homogeneização.

3.2.2 *Cristalização*

Para a etapa de cristalização foram utilizadas autoclaves de 70 mL revestidas internamente com teflon. O hidrogel foi transferido para uma autoclave e levado a estufa à temperatura de 190 °C, onde permaneceu por 24 horas. A etapa de cristalização foi finalizada através do resfriamento rápido da autoclave em água corrente. Em seguida a amostra foi filtrada com água destilada e deionizada para a remoção do sódio residual até apresentar condutividade inferior a 50 μ S. Por fim a amostra foi seca em estufa a 80 °C por um período de 12 horas.

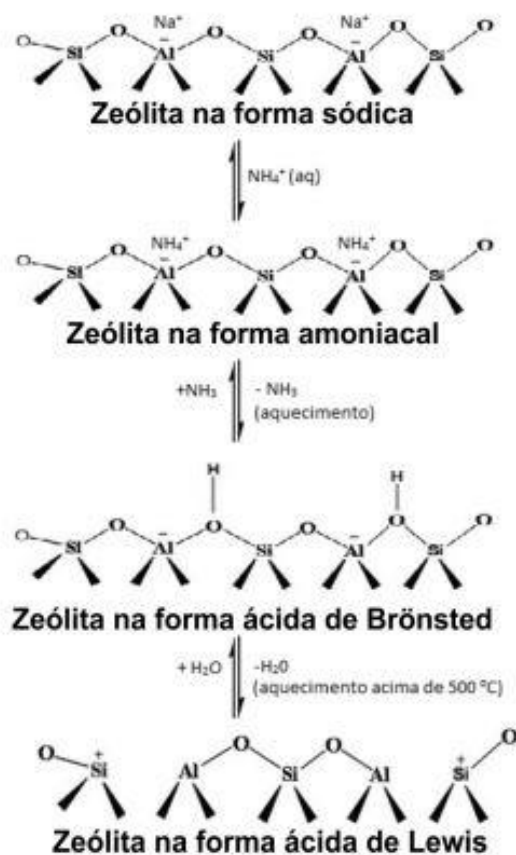
3.2.3 *Obtenção da forma ácida*

O material sólido obtido após a cristalização encontra-se na forma sódica (NaZSM-5), sendo necessário realizar uma troca iônica dos íons Na^+ por prótons para que esses se liguem fracamente aos átomos de oxigênio gerando grupos hidroxila ligados em ponte, formando então os sítios ácidos de Brønsted. Em seguida, o aquecimento do sólido através do tratamento térmico ou calcinação leva à formação de sítios ácidos de Lewis, em consequência da saída desses grupos na forma de água, como está esquematizado na Figura 8 (Grecco et al., 2013).

A troca iônica foi realizada com uma solução de 1M de cloreto de amônio. A solução foi aquecida até 80 °C e, após a estabilização da temperatura, a zeólita foi adicionada. O material ficou em contato com a solução por 2 horas, sob agitação magnética e à temperatura constante. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada e deionizada até apresentar condutividade inferior a 50 μ S. O material sólido foi levado então a estufa para ser seco por 12 horas a 80 °C.

O tratamento térmico, ou calcinação, realizado para obtenção da zeólita na forma ácida final foi conduzido em reator tubular de quartzo, à temperatura de 600 °C por 2 horas, com vazão de 50 mL/min de ar sintético e rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 8. Reações químicas envolvidas nas etapas de troca iônica e calcinação, que geram os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis nas zeólitas.



Fonte: Grecco et al., 2013.

3.3 Caracterização

As zeólitas preparadas foram caracterizadas com relação à sua cristalinidade, forma e composição.

3.3.1 Difração de raios-X

As amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX) a fim de verificar e caracterizar a estrutura cristalina dos sólidos sintetizados. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X Bruker D2 Phaser, usando radiação Cu- $\text{k}\alpha$ a 30 kV e 10mA. Foi empregado o método do pó avaliado para o ângulo de difração de 2θ entre 5° e 55° , em que θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^\circ$), com passo de 0,02.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de microscopia das amostras com o objetivo de obter imagens de alta resolução da superfície dos sólidos sintetizados. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Phenom, modelo Pro-X, com elétrons retro espalhados e tensão de 10 kV.

3.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva

As análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas a fim de caracterizar a composição química da superfície dos sólidos sintetizados. Através da excitação da amostra por um feixe de elétrons é possível formar um espectro onde a posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração dele. As análises de EDS foram realizadas no mesmo equipamento em que foram feitas as microscopias, porém empregando uma tensão de 15 kV.

4 Resultados

Os sólidos sintetizados estão relacionados na Tabela 3, assim como a nomenclatura adotada e as razões molares utilizadas em seu preparo.

Partindo de quantidades definidas em trabalhos prévios para a síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5 sem o auxílio de direcionadores orgânicos (Bortolini, 2018), a quantidade de fonte de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) a ser adicionada à solução de síntese do hidrogel foi parcialmente substituída por uma fonte de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) em algumas das amostras, enquanto em outras amostras a quantidade habitual de alumínio foi adicionada assim como uma certa quantidade de ferro adicional. Dessa forma, as amostras em que foi adicionado Fe em substituição ao Al apresentam também uma variação na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, este que é um parâmetro que possui grande influência nas propriedades das zeólitas (Armaroli et al., 2006).

Tabela 3. Amostras sintetizadas e suas respectivas razões molares nominais.

	Amostra	Razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Razão Al / Fe
	ZSM-5	50	-
Adição de Fe	FeA01	50	20
	FeA02	50	10
	FeA03	50	7
Substituição de Al por Fe	FeS01	56	18
	FeS02	62	8
	FeS03	71	5
	FeS04	83	3
	FeS05	100	2

Fonte: elaborado pela autora.

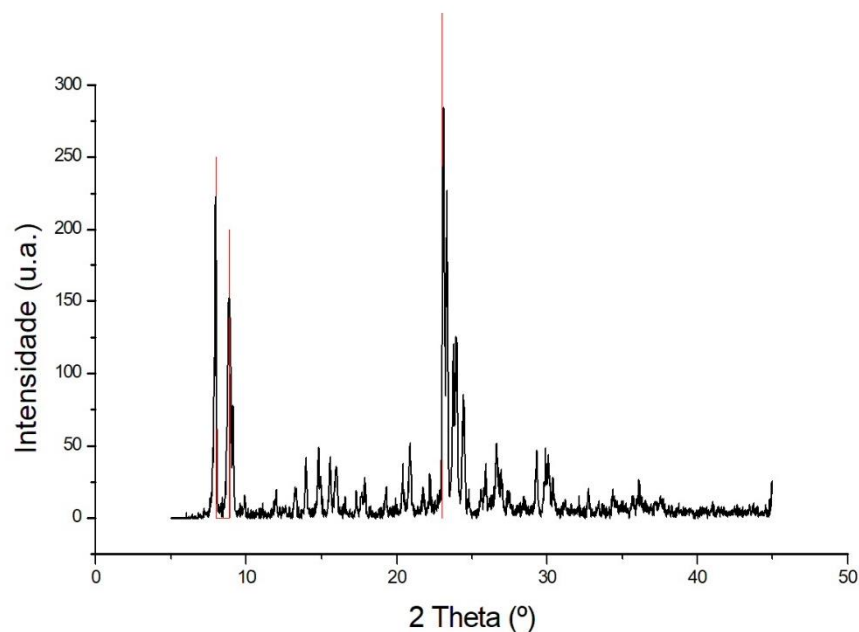
O resultado da caracterização dos materiais sintetizados será apresentado e discutido pelo tipo de análise realizada. Dessa forma serão discutidos os resultados das amostras quanto a sua cristalinidade, morfologia e composição química.

4.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi empregada visando verificar a cristalinidade do material sintetizado e confirmar se seus planos cristalinos possuem mesma distância interplanar que os planos cristalinos típicos da zeólita ZSM-5. Dessa forma, os difratogramas são analisados com o intuito de comparar a intensidade e ângulo dos picos típicos da zeólita

com estrutura MFI. Na Figura 9 é apresentado o difratograma da zeólita sintetizada hidrotérmicamente sem o auxílio de direcionadores orgânicos, onde se observam picos com grande intensidade, o que evidencia que o material é altamente cristalino, e há a presença dos picos característicos da ZSM-5 nas posições $2\theta = 7-9^\circ$ e $22-25^\circ$ (Mohan e Cindrella, 2015) indicados em vermelho na imagem, confirmando que o material sintetizado é a zeólita ZSM-5.

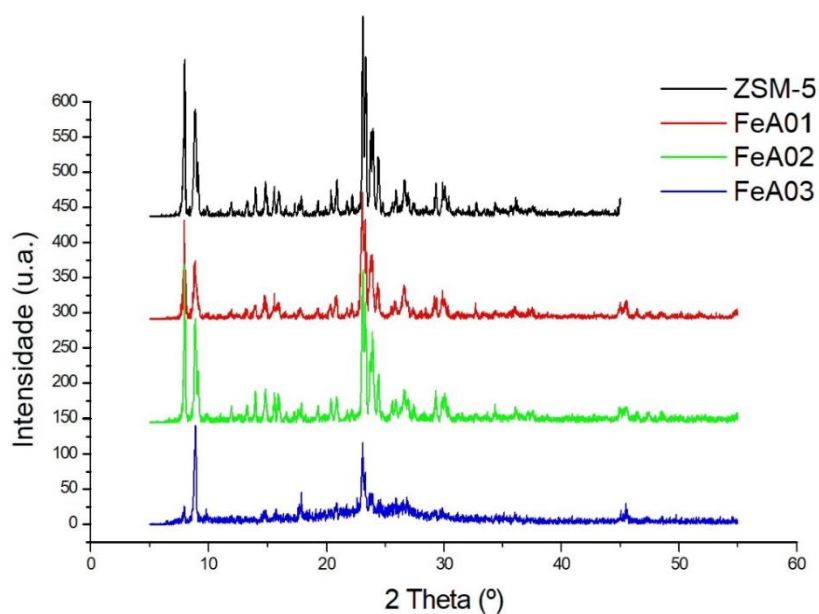
Figura 9. Difratograma de raios-X da zeólita ZSM-5 sintetizada.



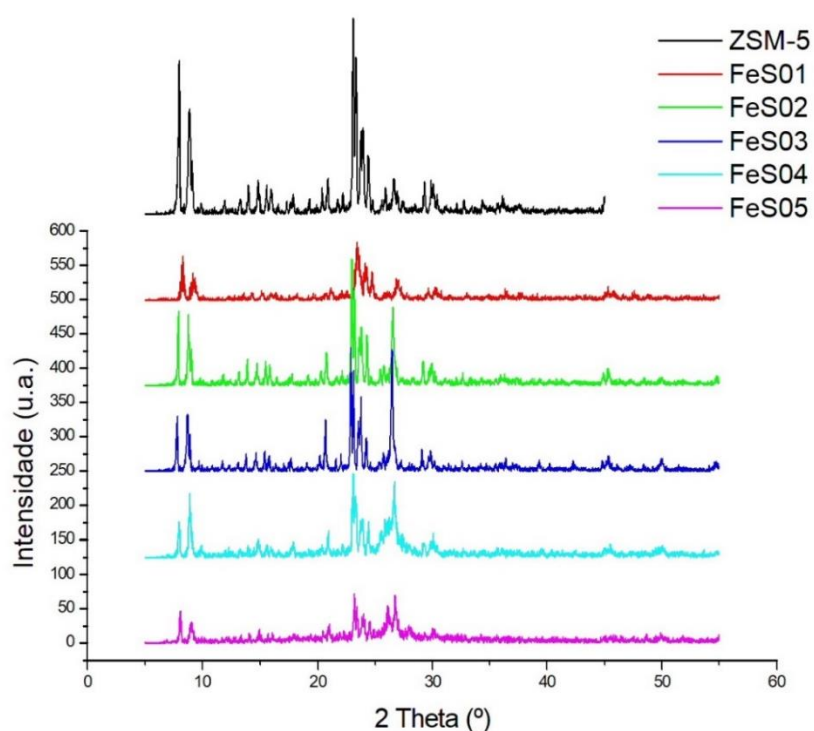
Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas através da adição de Fe, enquanto a Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas com substituição parcial do Al por Fe. A amostra ZSM-5 é a mesma apresentada na Figura 9, a mudança na intensidade dos picos é devida à mudança de escala do eixo y, a qual foi necessária para apresentar os resultados de todas as amostras na mesma imagem facilitando a análise conjunta das mesmas.

É possível observar os picos característicos da zeólita ZSM-5 em todas as amostras, porém com menor intensidade em algumas delas. Dentre os sólidos sintetizados com a adição de Fe, a amostra FeA03 apresenta menor cristalinidade, indicando que a adição de maior quantidade de Fe prejudica a formação da zeólita.

Figura 10. Difratomogramas de raios-X das amostras sintetizadas com adição de Fe.

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 11. Difratomogramas de raios-X das amostras sintetizadas com substituição de Al por Fe.

Fonte: elaborado pela autora.

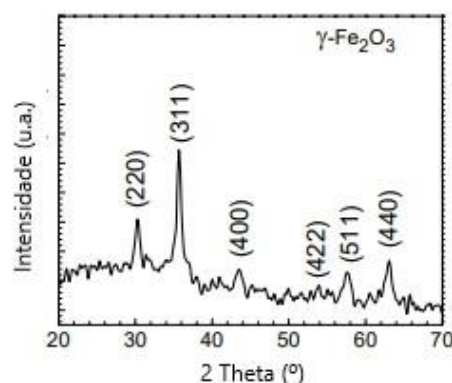
Os difratogramas das amostras onde o Al foi parcialmente substituído por Fe são apresentados na Figura 11. Observa-se um comportamento diferente, onde com o aumento de Fe, ou diminuição da razão Al/Fe, melhora a cristalinidade da amostra até atingir o melhor

resultado para a amostra FeS03, e em seguida a cristalinidade diminui conforme mais Fe é adicionado. Nessas amostras não se observou uma tendência linear de diminuição da cristalinidade com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada na síntese.

Além disso, nos difratogramas das amostras FeS02, FeS03 e FeS04, apresentados na Figura 11, pode-se destacar a presença de um pico na posição $2\theta = 26,5^\circ$. Esse pico é característico de outros sólidos, podendo representar a formação da zeólita analcime ou de quartzo (Moraes et al., 2013). Trabalhos prévios já destacaram que a cristalinidade da zeólita analcime aumenta com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Bortolini et al., 2020), porém o analcime apresenta outros picos característicos ($2\theta = 16$ e $30,5^\circ$) que não foram indetificados; por sua vez, o quartzo se caracteriza por um único pico nessa exata posição e, sendo ele uma forma cristalina de SiO_2 , possivelmente o pico encontrado no difratograma seja referente a esse material.

Através dos difratogramas apresentados também é possível verificar se houve a substituição de Al por Fe na estrutura da zeólita. Segundo Layek et al. (2011), picos em $2\theta = 29,8^\circ$, $43,0^\circ$, $53,4^\circ$ e $62,5^\circ$ indicam a formação de óxido de ferro, tanto Fe_3O_4 como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A Figura 12 representa um difratograma característico de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. É possível verificar picos em $29,8^\circ$ e $43,0^\circ$ em praticamente todas as amostras, porém como a estrutura da ZSM-5 é altamente cristalina e apresenta picos em ângulos semelhantes não é possível dizer se são referentes aos planos cristalinos da zeólita ou se houve efetivamente a inserção de Fe na estrutura.

Figura 12. Padrão de difração de raios-X à temperatura ambiente de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ usando radiação Cu-K α .

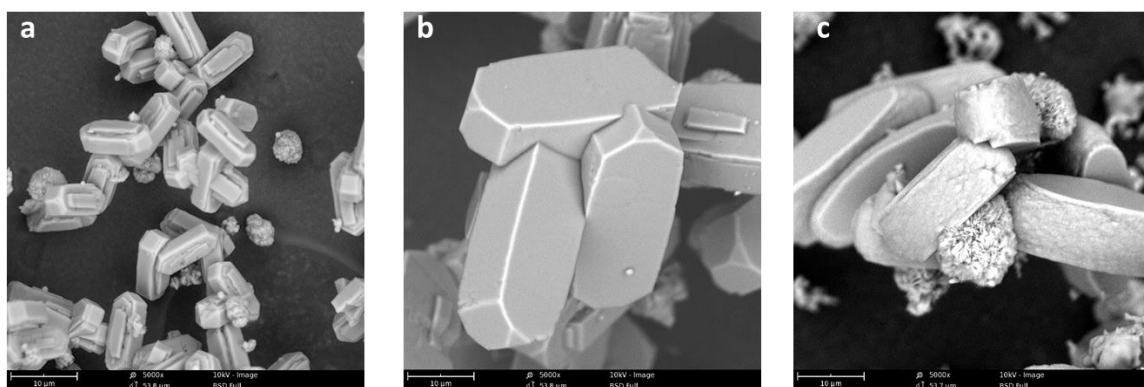


Fonte: adaptado de Layek et al., 2011.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

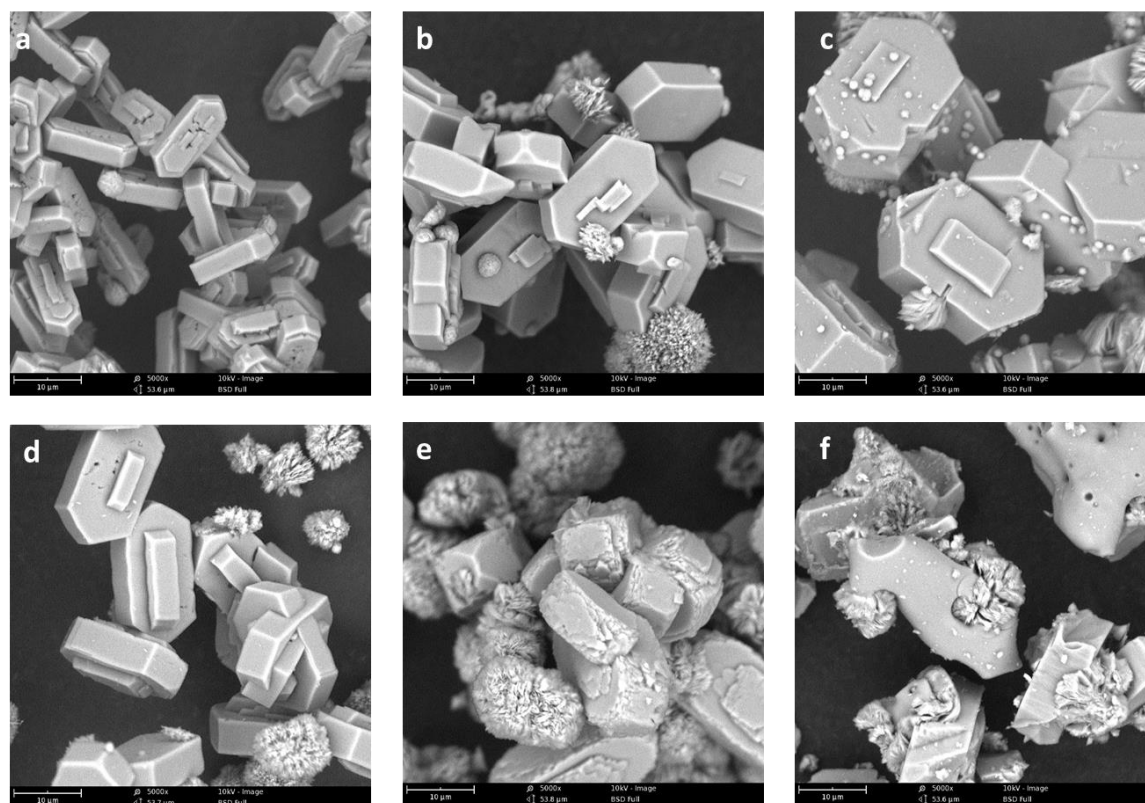
As análises de microscopia eletrônica (MEV) de varredura foram realizadas a fim de permitir a visualização da morfologia das amostras sintetizadas. Na Figura 13 e Figura 14 estão apresentadas as microscopias das amostras com a adição de Fe e com a substituição de Al por Fe, respectivamente.

Figura 13. Imagens obtidas por MEV das amostras (a) FeA01, (b) FeA02 e (c) FeA03 com aumento de 5000 vezes.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 14. Imagens obtidas por MEV das amostras (a) ZSM-5, (b) FeS01, (c) FeS02, (d) FeS03, (e) FeS04 e (f) FeS05 com aumento de 5000 vezes.



Fonte: elaborado pela autora.

Uma característica da zeólita ZSM-5 é a forma hexagonal de seus cristais (Silva et al., 2010). Pode-se observar que esses cristais característicos foram formados na maioria das amostras sintetizadas. Das amostras apresentadas na Figura 13 pode-se ver que apenas a FeA03 não apresenta a forma característica, aparentando ser mais oval. Essa também foi a amostra que apresentou menor cristalinidade no difratograma de raios-X dentre aquelas em que o Fe foi adicionado, corroborando que a adição de quantidades elevadas de Fe pode prejudicar a formação da ZSM-5.

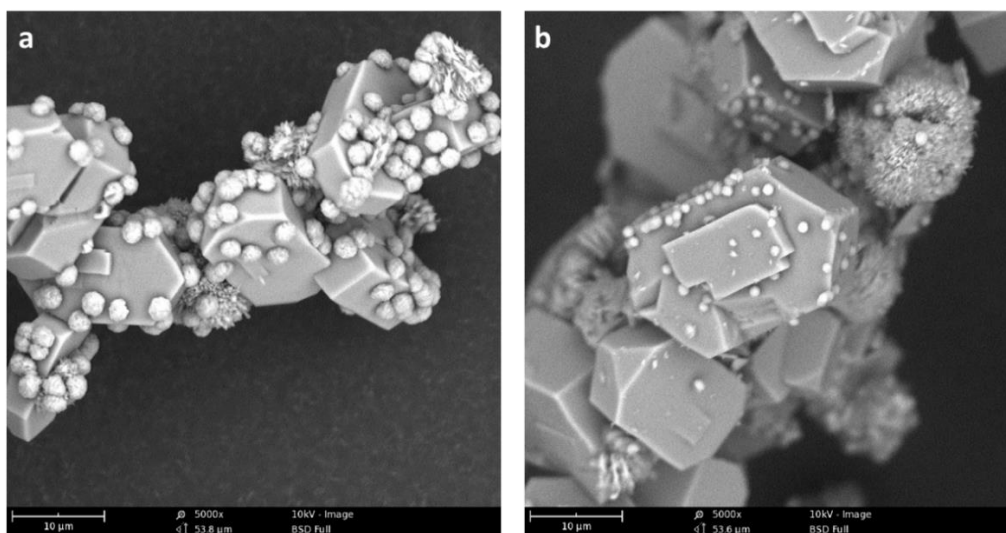
Nas microscopias apresentadas na Figura 14 pode-se notar que as amostras FeS04 e FeS05 não possuem o formato hexagonal típico, parecendo não ter um formato muito claro e apresentando uma maior heterogeneidade nas partículas formadas. Novamente, essas amostras também apresentaram baixa cristalinidade.

Como as microscopias de todas as amostras foram obtidas utilizando a mesma magnitude de aumento, pode-se observar que há diferenças nos tamanhos dos cristais de cada sólido sintetizado, variando de 10 a 40 μm , aproximadamente. Na literatura há relatos de síntese de zeólitas de ZSM-5 com diferentes tamanhos de cristais, estando o valor encontrado de acordo com outros trabalhos publicados (Foletto et al., 2000). A variação no tamanho e morfologia de acordo com a quantidade de ferro adicionado à síntese também foi reportada no trabalho de Yuan et al., (2017).

É possível notar também nas microscopias a presença de partículas amorfas e que quanto menor a razão Al/Fe, ou seja, quanto maior a quantidade de ferro adicionado à síntese, maior a quantidade dessas partículas. Além disso, algumas amostras onde o Al foi substituído parcialmente pelo Fe apresentam pequenas partículas esféricas aderidas à superfície dos cristais, como destacado na Figura 15.

Com o objetivo de identificar a composição química dessas esferas e dos cristais formados foram realizadas análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que serão apresentadas e discutidas a seguir.

Figura 15. Microscopias das amostras (a) FeS01 e (b) FeS02 onde podem ser observadas partículas esferoidais aderidas na superfície dos cristais.



Fonte: elaborado pela autora.

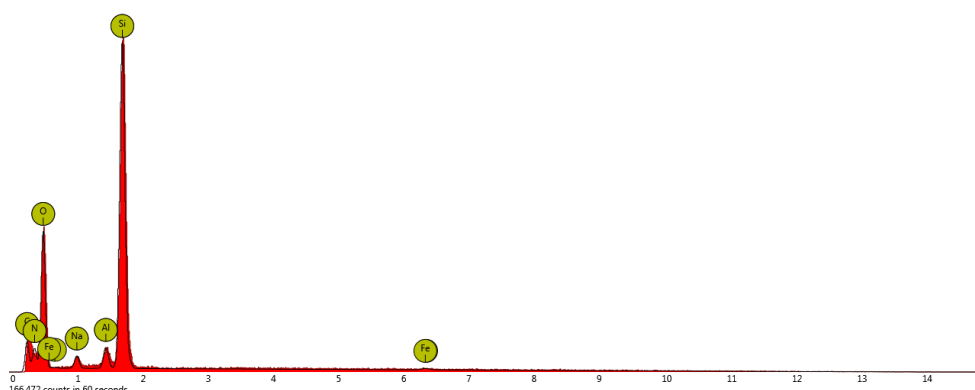
4.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva

As análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas a fim de avaliar a composição química das amostras sintetizadas. Foram feitas análises de regiões inteiras, como as imagens das Figura 13 e Figura 14, para comparar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão Al/Fe presentes no material com as utilizadas na síntese. Além disso, foram realizadas análises de pontos específicos das amostras, para verificar principalmente a composição das regiões amorfas e das partículas esferoidais apresentadas na Figura 15.

O espectro da análise por EDS é representado num gráfico em que o eixo X corresponde à energia em KeV e o eixo Y à intensidade. Como cada elemento emite fótons de energia característica quando excitados por um feixe de elétrons é possível identificá-los pela localização dos picos do espectro e realizar uma análise semiquantitativa pela intensidade de cada pico. A Figura 16 ilustra o espectro de EDS da região da amostra FeS02 apresentada na Figura 15 (b).

Para facilitar a análise e discussão serão apresentados os valores obtidos da integração das áreas dos espectros de cada amostra na forma de tabela. Na Tabela 4 são apresentados os valores percentuais de Si, Al, Fe e Na obtidos na análise elementar semiquantitativa realizada por EDS das amostras sintetizadas. Nas análises também foram identificados os elementos oxigênio, que é essencial para a formação dos tetraedros da estrutura zeolítica e está presente formando os óxidos de Si, Al e Fe; além de C e N.

Figura 16. Espectro de EDS da amostra FeS02.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 4. Valores obtidos pela análise elementar semiquantitativa realizada por EDS.²

Amostra	Si	Al	Fe	Na	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al/Fe obtido	Al/Fe nominal	Si/Na
FeA01	23,5	2,1	0,3	3,6	22,4	7	20	6,5
FeA02	23,2	2,2	0,6	4,2	21,1	3,7	10	5,5
FeA03	22,7	2,2	0,2	4,2	20,5	11	7	5,4
FeS01	22,2	2,2	0,4	3,5	20,2	5,5	18	6,3
FeS02	24,9	2,3	0,5	4,0	21,7	4,6	8	6,2
FeS03*	26,2	1,8	0,7	3,7	29,1	2,6	5	7,1
FeS04*	30,1	2,5	0,9	4,0	24,1	2,8	3	7,5
FeS05*	28,3	2,1	4,2	8,8	26,9	0,5	2	3,2

Fonte: elaborado pela autora.

É importante frisar que os valores apresentados na Tabela 4 são semiquantitativos e que análise de EDS é superficial, penetrando apenas alguns nanômetros na amostra, dessa forma serve apenas para ter uma base da composição química das amostras. É possível observar que a razão SiO₂/Al₂O₃, também conhecido como SAR (*silica alumina ratio*), das amostras obtida por EDS é bastante inferior à calculada pelas quantidades de Si e Al utilizados na síntese. Os valores de SiO₂/Al₂O₃ entre 20 e 30, apesar de diferentes dos esperados, estão de acordo com valores encontrados na literatura para SAR da zeólita ZSM-5 (Gomes et al., 2018).

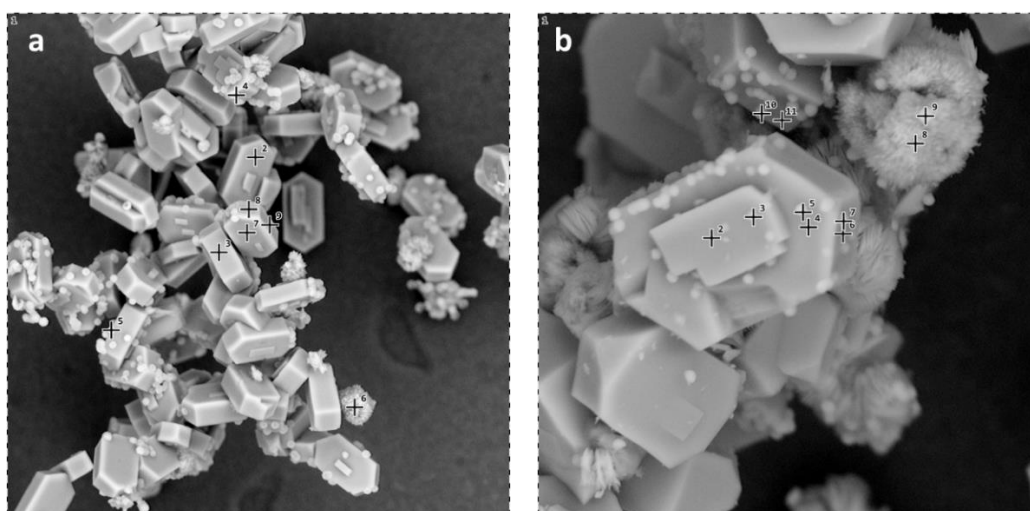
² Para as amostras FeS03, FeS04 e FeS05, que estão destacadas com (*), não foram realizadas análises de EDS para toda a região, apenas para pontos. Os valores apresentados na Tabela 4 são uma média dos valores obtidos a partir da média de análise de pontos.

Ainda quanto à razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode-se ver que há tendências distintas nos dois grupos de amostras. No grupo em que o Fe é adicionado nota-se que a razão se mantém a mesma para todas as amostras, com pequenas variações que estão dentro da margem de erro da análise, enquanto no grupo em que há a substituição parcial do Al por Fe a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentou, o que está coerente uma vez que está sendo adicionado uma quantidade menor de alumínio.

Em relação à razão Al/Fe nota-se que todas as amostras, com exceção da amostra FeA03, mostram a tendência de diminuição da razão Al/Fe obtida na análise da mesma forma que essa razão foi reduzida no preparo da amostra. Também é possível notar que em quase todos os casos o valor obtido foi inferior ao utilizado no preparo, ou seja, há uma maior quantidade de Fe para cada Al do que o esperado. Esses valores, que diferem das quantidades utilizadas na síntese, mostram que apenas uma parte dos reagentes utilizados no preparo das soluções efetivamente constituem os sólidos formado, o restante fica presente na fração da solução que permanece em fase líquida após a etapa de cristalização do sólido.

Na Figura 17 estão representadas regiões das amostras (a) FeS01 e (b) FeS02, assim como os pontos nos quais foram realizadas análises de EDS. Os pontos foram distribuídos em diferentes partes da amostra: na face e lateral do cristal, nas partículas esferoidais aderidas ao cristal e nas partículas amorfas, o ponto número 1 faz referência à região toda. Os valores obtidos em cada um dos pontos são apresentados na Tabela 5.

Figura 17. Região e pontos das amostras (a) FeS01 (b) FeS02 analisadas por EDS.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 5. Valores obtidos pela análise elementar semiquantitativa de diversos pontos das amostras FeS01 e FeS02 realizada por EDS.

		Pontos										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FeS01	Si	22,2	41	53,4	30	42,2	11,1	24,2	27,6	16,0	-	-
	Al	2,2	3,3	3,5	2,0	3,2	2,7	2,2	2,0	3,4	-	-
	Fe	0,4	0,5	1,4	1,5	1,0	1,4	0,0	1,1	1,4	-	-
FeS02	Si	24,9	43,2	33,9	38,9	30,5	30,1	34,6	37,2	25,5	26,1	34,9
	Al	2,3	4,1	3,6	4,0	3,5	2,0	2,0	1,5	0,8	2,2	2,0
	Fe	0,5	1,0	0,5	0,7	0,3	0,8	1,6	0,4	0,0	1,9	1,2

Fonte: elaborado pela autora.

Analisando os valores apresentados na Tabela 5 pode-se ver que realmente há uma diferença significativa na composição química das diferentes partículas observadas nas amostras. Na amostra FeS01 os pontos 3 e 5 apresentam alta porcentagem de Si, sendo o 3 a lateral do cristal e a 5 uma partícula esferoidal. O ponto com maior teor de Fe é o ponto 4, que também é uma partícula esferoidal, indicando que parte do Fe pode não ter sido inserido na estrutura da zeólita em substituição ao Al, como o esperado. O ponto 7, que representa a superfície do cristal e nada de Fe corrobora com essa hipótese.

Quanto à amostra FeS02 os pontos que apresentam a maior quantidade de Fe são os pontos 7 e 10, os quais são partículas esferoidais aderidas à superfície do cristal. Os pontos 8 e 9 apresentam baixo ou nenhum teor de Fe e alto teor de Si, principalmente o ponto 8, o que indica que o Fe não está presente nas partículas amorfas e que essas possam ser sílica SiO₂.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesse trabalho foi realizada a síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5 com Fe sem o auxílio de direcionadores orgânicos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-x, microscopia de varredura eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva.

Os resultados de DRX mostram que a zeólita ZSM-5 de alta cristalinidade foi sintetizada com sucesso. As amostras em que o ferro foi adicionado também apresentam difratogramas com picos típicos da zeólita ZSM-5, porém observou-se que quanto maior a quantidade de Fe adicionado, menor a cristalinidade do material. Picos típicos de óxido de ferro foram identificados, porém eles se sobrepõem aos picos da própria zeólita não sendo possível confirmar a presença dessas espécies. Análises complementares, como espectroscopia de infravermelho, seriam necessárias para uma melhor identificação.

As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura mostram que todos os sólidos sintetizados formaram cristais de tamanhos e formas levemente diferentes. As amostras ZSM-5, FeA01, FeA02, FeS01, FeS02 e FeS03 apresentaram cristais em formatos hexagonais que são característicos da zeólita ZSM-5, a amostra FeA03 apresentou um formato mais oval enquanto as amostras FeS04 e FeS05 apresentaram cristais com formas menos definidas e com mais partículas amorfas. De forma geral pode-se dizer que quanto maior a quantidade de ferro adicionado, maior a presença de fases amorfas nas microscopias das amostras, o que está de acordo com o resultado de DRX.

As análises de espectroscopia por energia dispersiva revelam que as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al/Fe utilizadas no preparo da síntese são diferentes das encontradas na composição dos sólidos, porém seguem a mesma tendência de redução da razão como utilizado na síntese. Ao analisar diferentes pontos das amostras foi possível observar a variação da composição química de cada partícula, os valores encontrados sugerem que parte do Fe adicionado encontra-se no formato de esferas aderidas à superfície dos cristais de ZSM-5.

Como não foi possível concluir os experimentos planejados, algumas técnicas de caracterização e os ensaios de atividade catalítica para avaliar o desempenho do material sintetizado na conversão do etanol a propeno não foram realizados. Dessa forma, esse conjunto de experimentos ficam aqui como uma sugestão para trabalhos futuros.

Logo, para trabalhos futuros sugere-se a aplicação de demais técnicas de caracterização para que as amostras sintetizadas e suas propriedades sejam melhor compreendidas. Análises

de área superficial específica, distribuição de tamanhos de poros e isothermas de adsorção de nitrogênio seriam importantes para uma melhor compreensão da estrutura porosa. Para avaliar a influência da adição de ferro na acidez da zeólita sintetizada sugere-se a realização da análise de dessorção à temperatura programada de NH_3 e, para verificar a forma com que o Fe se liga à estrutura e seu estado de oxidação, sugere-se a análise de redução à temperatura programada.

Por fim, a partir de uma maior caracterização das amostras e definição de suas principais características será possível testar esse material em ensaios de atividade catalítica, a fim de avaliar sua atividade, seletividade e estabilidade térmica.

REFERÊNCIAS

- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. **CRYSTALLINE ZEOLITE ZSM-5 AND METHOD OF PREPARING THE SAME** United States of America, 1967. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3702886A/en%0Ahttps://patentimages.storage.googleapis.com/1f/b9/43/ff5945c7fbd9eb/US3702886.pdf>>
- ARMAROLI, T.; SIMON, L. J.; DIGNE, M.; et al. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 78–84, 7 jun. 2006.
- BORTOLINI, H. R.; LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrothermal synthesis of analcime without template. **Journal of Crystal Growth**, v. 532, n. December 2019, p. 125424, 2020.
- BORTOLINI, H. R. Síntese hidrotérmica e propriedades de alumino-silicatos. In: **XXX Salão de Iniciação Científica UFRGS**, 2018, Porto Alegre.
- CHAREONPANICH, M.; NAMTO, T.; KONGKACHUICHAY, P.; et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 15, p. 1623–1634, 15 out. 2004.
- COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; et al. RECOMMENDED NOMENCLATURE FOR ZEOLITE MINERALS RECOMMENDED NOMENCLATURE FOR ZEOLITE MINERALS: REPORT OF THE SUBCOMMITTEE ON ZEOLITES OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES. **The Canadian Mineralogist**. [s.l.: s.n.].
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**. Elsevier, , 5 jul. 2005.
- DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE IZIDORO, J. C. Adsorption of reactive orange 16 from aqueous solutions by synthesized zeolite. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.
- DEN HOLLANDER, M. A.; WISSINK, M.; MAKKEE, M.; et al. Gasoline conversion: Reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 223, n. 1–2, p. 85–102, 10 jan. 2002.

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, n. 300, p. 210–213, 2000.

FURUMOTO, Y.; HARADA, Y.; TSUNOJI, N.; et al. Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1–2, p. 262–267, 2011.

GOMES, E. S.; ARANDA, D. A. G.; PEREIRA, M. M.; et al. ZSM-5 synthesis by the assistance of biomass and biomass-derivate compounds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 251–256, 1 jun. 2018.

GRECCO, S. D. T. F.; DO CARMO RANGEL, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

INABA, M.; MURATA, K.; TAKAHARA, I.; et al. Production of olefins from ethanol by Fe and/or P-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 1, p. 95–104, 2011.

IWASAKI, M. Special Feature: Automotive Exhaust Catalyst Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia: Fe/zeolite Catalyst Development and Reaction Analysis. **R&D Review of Toyota CRDL**, v. 42, n. 1, p. 21–32, 2011.

JOYNER, R.; STOCKENHUBER, M.; LANE, C.; et al. Preparation, Characterization, and Performance of Fe - ZSM-5 Catalysts. p. 5963–5976, 1999.

KULKARNI, S. J.; SRINIVASU, P.; NARENDER, N.; et al. Fast and efficient synthesis of ZSM-5 under high pressure. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 3, p. 113–117, 2002.

LAYEK, S.; PANDEY, A.; PANDEY, A.; et al. Synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles with crystallographic and magnetic texture. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. 33–39, 2011.

LIMA, D. DOS S. **Obtenção de hidrocarbonetos superiores a partir da conversão do etanol utilizando catalisadores suportados em ZSM-5**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

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

LUZ, DÃO B. DA. **Zeólitas: propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: [s.n.]. v. 68

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C. The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer-Tropsch products over hybrid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 294, n. 2, p. 251–259, 10 out. 2005.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Zeolites. In: **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2013. v. 5p. 103–131.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. **APLICAÇÃO CATALÍTICA DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS MICRO E MESOPOROSAS** *Quim. Nova*. [s.l.: s.n.].

MARTURANO, P.; DROZDOVÁ, L.; PIRNGRUBER, G. D.; et al. The mechanism of formation of the Fe species in Fe/ZSM-5 prepared by CVD. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 24, p. 5585–5595, 2001.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 37–67, 2001.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45–48, 2007.

MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Chapter 1. Zeolite Science and Perspectives. In: [s.l.] **Royal Society of Chemistry**, 2017. p. 1–36.

MOHAN, N.; CINDRELLA, L. Direct synthesis of Fe-ZSM-5 zeolite and its prospects as efficient electrode material in methanol fuel cell. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 361–368, 2015.

MORAES, C. G.; RODRIGUES, E. C.; ANGÉLICA, R. S.; et al. Alcime zeolite production from amazon kaolin. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 563–569, 2013.

NADA, M. H.; LARSEN, S. C. Insight into seed-assisted template free synthesis of ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 444–452, 1 fev. 2017.

PADRÓN, J. I.; MARTÍN, V. S. Catalysis by means of Fe-based lewis acids. **Topics in Organometallic Chemistry**, v. 33, p. 1–26, 2011.

PAN, F.; LU, X.; WANG, Y.; et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. **Materials Letters**, v. 115, n. 1, p. 5–8, 2014.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. 2009.

RINALDI, R. ZEOLITESZeolites. In: **Mineralogy**. Boston, MA: Springer US, 1983. p. 522–532.

SALBEGO, P. R. DOS S. Síntese E Caracterização De Zeolitas ZSM-5 por diferentes Rtas e seu Emprego da Produção de Olefinas Leves a Partir do Etanol. 2014.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 729–734, 2004.

SASHKINA, K. A.; PARKHOMCHUK, E. V.; RUDINA, N. A.; et al. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 181–188, 2014.

SHAIKH, I. R.; SHAIKH, R. A.; SHAIKH, A. A.; et al. H-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Sourcing Silica from the Wheat Husk Ash: Characterization and Application as a Versatile Heterogeneous Catalyst in Organic Transformations including Some Multicomponent Reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2015, p. 1–14, 29 jan. 2015.

SHIRALKAR, V. P.; CLEARFIELD, A. Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates. **Zeolites**, v. 9, n. 5, p. 363–370, 1989.

SILVA, E. D. DA. Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5- Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano. p. 164, 2012.

SILVA, V. J.; CRISPIM, A. C.; QUEIROZ, M. B.; et al. Structural and morphology characterization ZSM-5 zeolite by hydrothermal synthesis. **Materials Science Forum**, v. 660–661, p. 543–548, 2010.

SMITH; V., J. Structural classification of zeolites. **M. S. A. Spec. Pap**, v. 1, p. 281–290, 1963.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais**. [s.l: s.n.].

TAGO, T.; KONNO, H.; NAKASAKA, Y.; et al. Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 3, p. 148–163, 2012.

TOMAZ, P. F.; SILVA, L. R. B.; RODRIGUES, D. P. A.; et al. **AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 : EFEITOS DO TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO E DO USO DE**. [s.l: s.n.].

YUAN, E.; WU, G.; DAI, W.; et al. One-pot construction of Fe/ZSM-5 zeolites for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 14, p. 3036–3044, 2017.