

## ANÁLISE DAS TENDÊNCIAS DE ROTAS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22

Lenivaldo Valerio de Sousa Junior<sup>1</sup>; Bruno Jose Barros da Silva<sup>1</sup>; Antonio Osimar Sousa da Silva<sup>1</sup>; Silvia Beatriz Beger Uchôa<sup>1</sup>; Raisia Velasco Castedo<sup>1</sup>; Tiago Martins da Costa<sup>1</sup>; Thayane Regine Dantas de Mendonça<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL, Brasil. (lenivaldovalerio@hotmail.com)

Rec.: 04.07.2014. Ace.: 28.09.2014

### RESUMO

As zeólitas apresentam significativa importância econômica para a indústria química e petroquímica. Desde o início do seu uso (1954) como catalisador e/ou peneira molecular vem mostrando crescente aplicação no refino do petróleo, com ênfase no craqueamento. A zeólita ZSM-22, embora eficiente para determinadas reações, ainda não é objeto de muitos estudos quando comparada com zeólitas em uso comercial. Uma etapa crucial para a viabilidade comercial da ZSM-22 é o processo de síntese que, em geral, utiliza direcionadores de estrutura e tempos de cristalização longos, tornando o material oneroso. Este trabalho pretende destacar a importância do desenvolvimento de rotas para obtenção da ZSM-22, visto seu potencial de aplicação. Para tanto, se desenvolve uma fundamentação teórica a partir de patentes e artigos acessíveis nas bases de dados do INPI, Espacenet, WIPO, DERWENT e USPTO e Periódicos Capes. Como resultado desta análise, foram estabelecidos as tendências e problemas para obtenção da ZSM-22.

Palavras chave: Zeólita. ZSM-22. Sementes.

### ABSTRACT

Zeolites have significant economic importance for the chemical and petrochemical industry. Since the beginning of its use as a catalyst and/or molecular sieve, over the decades, has been showing increasing application in oil refining, with emphasis on cracking. The ZSM-22 while effective for certain reactions, is not yet widely studied compared with zeolites in commercial use. A crucial step to commercial viability of the ZSM-22 synthesis is the process, in general, utilize drivers structure and long crystallization times, making the expensive material. This paper aims to highlight the importance of developing routes to obtaining the ZSM-22, since its application potential. To do so, develops a theoretical foundation from patents and articles retrieved in the database of INPI, Spacenet, WIPO, DERWENT and USPTO and website periodicos Capes. As a result of this cross, we seek to establish trends and problems to obtain ZSM-22.

Keywords: Zeolite. ZSM-22. Seeds.

Área tecnológica: Petróleo e petroquímica, energia e meio ambiente.

## INTRODUÇÃO

As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à sua capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Por possuírem características intrínsecas, como troca iônica, desidratação reversível, adsorção seletiva e acidez, estes vêm despertando grande interesse acadêmico e industrial (CUNDY; COX, 2003).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, de origem natural ou sintética, com estrutura constituída por uma rede tridimensional microporosa (DAVIS; LOBO, 1992). As unidades básicas de construção dessas redes são os tetraedros  $\text{SiO}_2$  e  $\text{AlO}_2^-$ , com íons  $\text{Si}^{+4}$  ou  $\text{Al}^{+3}$  localizados em seus centros. Os tetraedros adjacentes estão ligados pelos vértices por meio de um átomo de oxigênio, resultando em uma macromolécula inorgânica com uma estrutura tridimensional distinta (WEITKAMP, 2000). As cargas negativas das unidades  $\text{AlO}_2^-$  são balanceadas por cátions de compensação, que geralmente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos (BRAGA; MORGON, 2007).

A utilização das zeólitas naturais como catalisadores se torna limitada, por não possuírem uma composição química uniforme, podendo esta variar de forma significativa de uma jazida para outra (WEITKAMP, 2000). Em geral, as zeólitas sintéticas são mais adequadas para aplicações catalíticas, pois possibilitam a modificação de suas propriedades, podendo assim ser ajustadas para uma determinada aplicação específica (KIRSCHHOCK et al., 2008).

Durante as décadas de 1940 e 1950, os estudos pioneiros de Barrer (1981) e Milton (1989) conseguiram reduzir o tempo de cristalização sendo capazes de cristalizar a primeira zeólita sintética em tempos de reação que variavam de horas a dias. Seguindo isto e, como resultado de uma alta concentração de atividades de pesquisa, foram obtidos novos tipos de zeólitas com distintas composições químicas, sendo companhias petroleiras os grandes centros de inovação. Segundo a comissão de estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) atualmente existem registradas 218 estruturas zeolíticas, das quais pouco mais de 50 são encontradas na natureza e as demais são obtidas exclusivamente de forma sintética (BAERLOCHER et al., 2007).

Desde a sua introdução como uma nova classe de materiais industriais, em 1954, a taxa anual do mercado de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares tem crescido imensamente. Em 2008 estimou-se o uso de cerca de  $1,8 \times 10^6$  toneladas de zeólitas a nível mundial. As principais áreas de aplicação são: adsorção, catálise e troca iônica. O maior mercado em volume é na aplicação de detergente (72%), onde a zeólita A é utilizada como trocador iônico. O segundo maior uso do volume é como catalisadores (17%). Sendo, mais de 95% deste volume empregado como catalisadores ácidos na reação de *Fluid catalytic cracking* (FCC) e os 5% restantes em reações de hidrocraqueamento e síntese química e petroquímica. Em 2008, o consumo de catalisadores a nível mundial foi estimado em  $3,03 \times 10^5$  toneladas, o volume restante (10%) tem aplicações variadas nas áreas de adsorção (FLANIGEN et al., 2010).

A ZSM-22 foi sintetizada pela primeira vez em 1982, sendo uma zeólita rica em silício e de estrutura topológica, TON, apresenta um sistema de canais unidimensionais menores do que aqueles encontrados nas zeólitas ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-35 (KOKOTAILO et al., 1985; BORADE et al., 1991). O tipo de estrutura TON inclui os materiais ZSM-22, Theta-1, Nu-10, KZ-2 e ISI-1 (ERNST et al., 1989) e tem propriedades ácidas e seletividade que são particularmente desejáveis na indústria do petróleo. Aplicações estudadas incluem: isomerização de xilenos (OLSON, et al., 1984), metilação de tolueno com metanol a p-xileno (HOGAN et al., 1989), alquilação de hidrocarbonetos aromáticos (HOGAN et al., 1989) e isomerização de 1-buteno (MARK et al., 1994).

Embora a ZSM-22 apresente um desempenho eficiente nestas reações específicas, o desafio reside na produção do material devido ao uso de direcionadores orgânicos, necessidade de agitação vigorosa (400 rpm) e longos tempos de cristalização (superiores a 20 horas). Na patente US.4.902.406, Valyocsik e Yardley (1990) apresentaram um método de síntese utilizando direcionadores orgânicos, agitação vigorosa e conseguindo reduzir o tempo de cristalização para 24 horas. Os direcionadores orgânicos, além de gerarem efluentes tóxicos líquidos e gasosos durante as etapas de separação dos sólidos (CASCI, 2005; VORTMANN, 1995), tem um custo elevado, o que inviabiliza a produção destes materiais zeolíticos. Além disto, a necessidade de agitação vigorosa para obtenção do material puro em tempos razoáveis é um parâmetro de alto custo energético.

Vários estudos na síntese de diversas zeólitas conseguiram produzir materiais puros em sistemas sem a presença de direcionadores orgânicos. A patente US 4 533 649 (BALL, BERRI e YOUNG, 1985) relata a formação da estrutura TON sob essas condições. Porém, esta patente faz uso de fontes de silício de custo elevado, com tempos de cristalização de 48 horas.

Outra possibilidade para eliminar o uso de direcionadores orgânicos para obtenção da ZSM-22 é a utilização de sementes de cristalização (WANG et al., 2013). A utilização de sementes é um método útil para a redução do tempo de cristalização do material (THOMPSON; ROBSON, 2001), por ocorrer o aumento da taxa de cristalização, tão como resultar na obtenção de materiais com menor teor de impurezas e o controle do tamanho de partículas (CUNDY; COX, 2005; CUNDY; COX, 2003). Além disto, o uso de sementes viabiliza a síntese em sistemas estáticos, mas ainda com direcionador orgânico (VALÉRIO et al., 2014).

Este trabalho teve por objetivo realizar uma prospecção tecnológica baseada em patentes depositadas em países os quais discutem distintas rotas de síntese da ZSM-22 e identificar artigos publicados em revistas científicas no período de 1983-2014. Realizou-se uma análise dos documentos recuperados das tecnologias existentes, dos países e das instituições desenvolvedoras, para determinar as tendências e os desafios na síntese da ZSM-22.

## METODOLOGIA

Realizou-se a busca de acordo com palavras-chaves específicas em distintas bases de dados de patentes e de artigos científicos, durante o mês de junho do ano corrente (2014). Em seguida foi realizada a análise de todos os documentos recuperados, considerando a pertinência da tecnologia apresentada ao assunto em discussão no presente trabalho.

Foram utilizadas cinco bases de dados disponíveis digitalmente: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), focando nos documentos depositados em território brasileiro; Espacenet, focando nos documentos depositados na Europa; United States Patent Trademark Office (USPTO), focando nos documentos depositados nos Estados Unidos; World Intellectual Property Organization (WIPO) e Derwent Innovations Index (DII), focando nos documentos depositados internacionalmente.

As palavras chaves escolhidas para realizar a busca foram: Zeólita, ZSM-22 (ou nomes similares), síntese e semente. Para bases de dados em inglês utilizou-se Zeolite, ZSM-22 (or similar names), synthesis and seeds. A estrutura da ZSM-22, TON, pode ser encontrada na literatura com outros nomes: Theta-1, ISI-1, Nu-10 e KZ-2. Devido a isto, foram realizadas buscas paralelas com todos os seus sinônimos. Durante a busca surgiu uma grande quantidade de patentes relacionadas tanto a síntese do material assim como a aplicação catalítica do material. Devido a isto, buscou-se identificar somente as patentes que tratavam diretamente da parte de modificação da síntese para obtenção da zeólita estudada. Logo, registrou-se o número de patentes depositadas por ano, empresa depositante e país onde a tecnologia foi desenvolvida.

Foi utilizada a base de dados de artigos científicos disponibilizada no portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), focando em artigos revisados por pares. Isto para avaliar o número de estudos que estão sendo publicados sobre a ZSM-22. As palavras chaves escolhidas para realizar a busca foram: Zeolite, ZSM-22 (or similar names), and synthesis. Incluem-se também os outros nomes relacionados com a ZSM-22: Theta-1, ISI-1, Nu-10 e KZ-2. Logo, identificaram-se os artigos que tratavam diretamente da parte de modificação da síntese para obtenção da zeólita estudada. Registrou-se o número de artigos de acordo com o ano e revista de publicação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 relacionam as palavras-chave e seus operadores lógicos (and, or), com os resultados obtidos na busca de patentes. A tabela 1 apresenta o número de patentes depositadas no Brasil de acordo com o INPI. A tabela 2 apresenta o número de patentes depositadas nas diferentes regiões de acordo com o Espacenet, USPTO, WIPO e DERWENT.

**Tabela 1** - Palavras chave utilizadas durante a busca no INPI

Palavras chave	Número de patentes depositadas no Brasil
Zeólita	59
Zeólita and ZSM-22	1
Zeólita and ZSM-22 and Síntese	0
Zeólita and ZSM-22 and Síntese and Sementes	0
Zeólita and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2)	1
Zeólita and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Síntese	0
Zeólita and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Síntese and Sementes	0

Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 2** - Palavras chave utilizadas durante a busca no Espacenet, WIPO, DERWENT e USPTO.

Palavras chave	Número de patentes depositadas			
	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)	DERWENT (Int.)
Zeolite	15.769	39.679	33.879	52.933
Zeolite and ZSM-22	279	1.619	100	447
Zeolite and ZSM-22 and Synthesis	132	1.025	17	66
Zeolite and ZSM-22 and Synthesis and Seed	15	142	6	7
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or	119	358	48	79

**Tabela 2** - Palavras chave utilizadas durante a busca no Espacenet, WIPO, DERWENT e USPTO.

Palavras chave	Número de patentes depositadas			
	Espacenet (Europa)	USPTO (USA)	WIPO (Int.)	DERWENT (Int.)
Nu-10 or KZ-2)				
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Synthesis	59	218	22	17
Zeolite and (Theta-1 or ISI-1 or Nu-10 or KZ-2) and Synthesis and Seed	3	31	1	0

Fonte: Autoria própria, 2014.

Seguindo a análise das tecnologias apresentadas nas patentes recuperadas, observou-se que apenas 35 patentes relacionavam-se com o tema aqui discutido. Destas 35 patentes, só 29 patentes faziam referência a processos únicos.

Os documentos repetidos foram eliminados para evitar dupla contabilização. Isto significa que a prospecção tecnológica através da busca de patentes a nível internacional, resultou em 29 documentos os quais serão usados para a análise de tendências e desafios na síntese da ZSM-22.

Das consultas realizadas no INPI observou-se que existem patentes depositadas relacionadas à tecnologia de zeólitas no Brasil. Porém, nenhuma das patentes concerne à síntese e/ou modificação da ZSM-22, o que indica baixa atividade de instituições, públicas e privadas, no que diz respeito ao registro deste material no Brasil. Com isso podemos observar um espaço de mercado para os pesquisadores desenvolverem processos a serem patenteados.

A busca realizada na base europeia, ESPACENET, forneceu 11 documentos relevantes. Destacou-se a patente EP0220893, onde o inventor eliminou o uso dos compostos orgânicos direcionadores da estrutura substituindo-os por metanol, que age como solvente. O menor tempo de cristalização apresentado pelo inventor foi de 20 horas.

Para a busca realizada no USPTO, levando em consideração processos relevantes a síntese, foram identificadas 6 patentes de interesse. As patentes US 4900528 e US 5785947 apresentam resultados de cristalização da ZSM-22 utilizando quantidades mínimas de direcionador orgânico. A patente US 5063038 utilizou direcionador e álcool ou glicóis na mistura reacional para inibir a formação da ZSM-5, uma das principais fases contaminantes da ZSM-22.

Destaca-se a patente US 5783168, onde o depositante, utilizando direcionador orgânico, adicionou cristais da ZSM-22 ao meio reacional, possibilitando-se a cristalização da zeólita em sistemas estáticos, sendo esta a primeira patente a relatar a obtenção do material isento de fases concorrentes e sem a necessidade de agitação vigorosa.

A pesquisa no WIPO forneceu 12 resultados relativos ao assunto de síntese da ZSM-22. Porém a maioria destes documentos faziam referência a um mesmo processo depositado em distintos países. Neste caso, a patente foi identificada na busca da USPTO a qual trata da utilização de sementes de cristalização para formação do material sem agitação.

Finalmente, os trabalhos relevantes provenientes da base DERWENT datam dos últimos 2 anos e ambos de depositantes chineses.

A patente CN103101924 obteve ZSM-22 livre de direcionador orgânico, em sistema estático e com uso de sementes. Nota-se que este processo utiliza uma fonte de silício de custo elevado (tetraetilortosilicato).

A segunda patente, CN102464327, descreveu uma metodologia para remoção do direcionador orgânico, oferecendo uma alternativa para eliminação da etapa de calcinação.

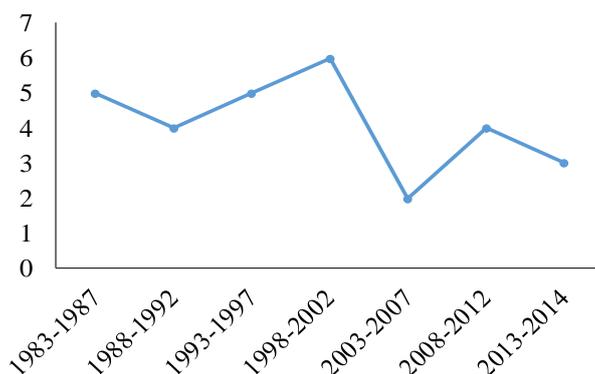
A Figura 1 apresenta o número de patentes relacionadas à síntese de ZSM-22 consideradas importantes para discussão deste trabalho e seus respectivos períodos de publicação. Observa-se que nos últimos seis anos (janeiro 2009 - junho 2014) tem-se uma atividade contínua no registro de patentes sobre a síntese do material, o que mostra sua relevância no mercado atual. Destacam-se os anos 1993 e 1998, os quais tiveram grande quantidade de patentes depositadas.

Das patentes escolhidas e analisadas, destacam-se também os países desenvolvedores da tecnologia indicados na Figura 2. Observa-se um número limitado de países (6), porém distribuídos em continentes distintos (Europa, América, Ásia e África).

Fica evidenciado que como nenhum país da América do Sul aparece nos registros, confirma que o Brasil tem espaço para investimentos no desenvolvimento destas tecnologias.

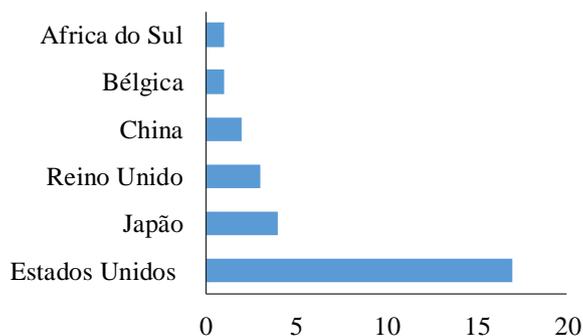
É possível observar que os Estados Unidos apresentou maior número de resultados no desenvolvimento tecnológico da síntese de ZSM-22.

**Figura 1** - Número de patentes depositadas relacionadas com a síntese de ZSM-22 por período de publicação



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 2:** Países depositantes de patentes relacionadas com a síntese da ZSM-22



Fonte: Autoria própria, 2014.

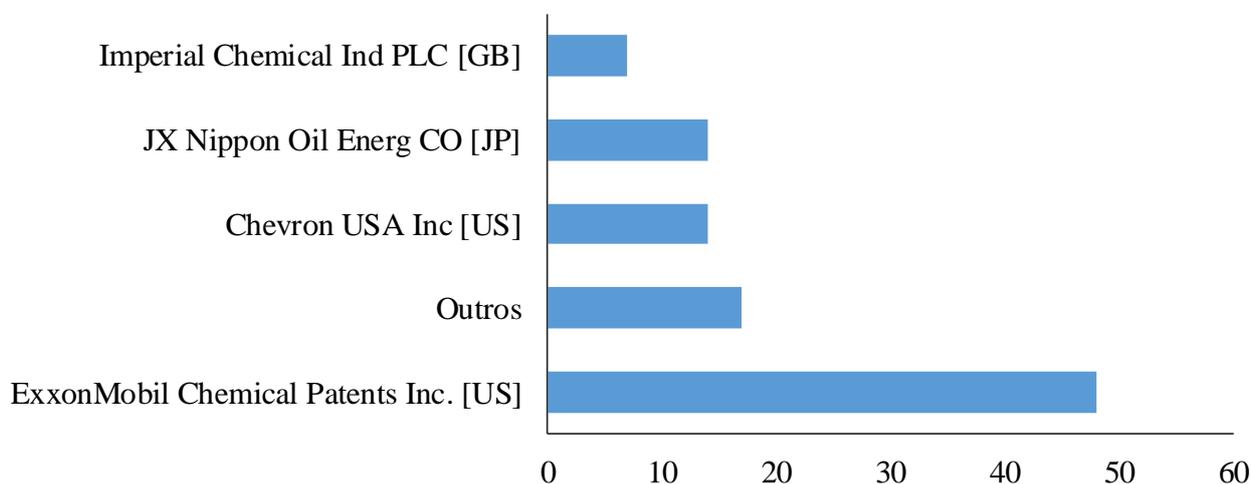
Seguindo a mesma linha de análise e tomando em conta somente as patentes relacionadas à síntese de ZSM-22, a Figura 3 mostra as principais empresas depositantes.

Pode-se observar que a grande maioria de patentes pertence a empresas privadas da área petroquímica e de energia, destacando-se entre elas a Exxon Mobil.

Dentre os 17% destinados a outros, vale ressaltar que só uma patente foi depositada por uma instituição de ensino superior chinesa.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da pesquisa de artigos científicos (de revistas revisadas por pares) realizada na base de dados disponibilizada digitalmente pela CAPES. Foi observado que a primeira publicação relacionada a este material foi em 1982, fazendo menção ao material como KZ-2.

**Figura 3** - Empresas depositantes de patentes relacionadas à síntese da ZSM-22



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 3** - Quantidade de artigos científicos relacionados à síntese de ZSM-22, entre 1982-2014

Palavras chave	Número de artigos científicos	Observações
Pesquisa no conteúdo: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1 and zeolite and synthesis	372	Quantidade de artigos sobre zeólitas que fazem menção ao material.
Pesquisa no título: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1. Pesquisa no conteúdo: zeolite.	117	Quantidade de artigos sobre zeólitas que estudaram o material.
Pesquisa no título: ZSM-22 or Theta-1 or Nu-10 or KZ-2 or ISI-1. Pesquisa no conteúdo: zeolite and synthesis.	47	Quantidade de artigos sobre síntese de zeólitas que estudaram a síntese do material.

Fonte: Autoria própria, 2014.

Na Figura 4, é possível observar a quantidade de artigos publicados por ano os quais mencionam ou tem relação direta com a ZSM-22. Dos artigos que mencionam a ZSM-22 nos últimos anos (2008-2014), a maioria referem-se a técnicas de modificação e/ou aplicações da estrutura. A análise dos processos de síntese não apresentaram modificações significativas. Em sua maioria utilizam direcionadores orgânicos de estrutura, outros usam sementes de cristalização em sistemas estáticos (VALÉRIO et al., 2014) e destacaram-se alguns trabalhos sob condições moderadas de temperatura e agitação (MASIH et. al., 2007).

Dos 29 artigos, que possuíam o nome ZSM-22 no título, encontrados neste mesmo período, destacou-se o artigo do Wang (2013) que embora mostre tempos de síntese ainda elevados (cerca de 48 horas) eliminou o uso de direcionadores orgânicos aplicando sementes de cristalização a mistura reacional.

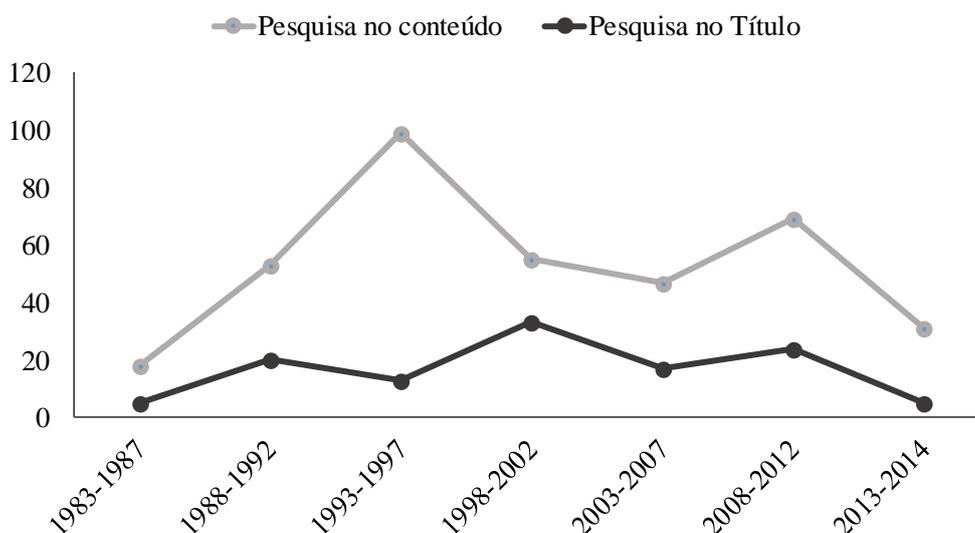
Através da comparação das Figuras 1 e 4, é possível identificar uma semelhança entre o número de patentes depositadas e de artigos publicados nos períodos entre 1993-1997 e 2008-2012, ambos se apresentam crescentes, demonstrando períodos de alta atividade de pesquisa e inovação. Vários artigos estão relacionados a patentes tendo o mesmo autor.

Nota-se que tanto a pesquisa acadêmica como o registro de patentes com relação à síntese do material encontram-se atualmente ativas (2008-2014), sugerindo relevância científica e interesse comercial.

Devido à aplicação do material na catálise ácida, considera-se que tem um grande potencial comercial no refino do petróleo. Na Figura 5, encontra-se o número de artigos sobre a ZSM-22 de acordo com a revista em que foram publicados.

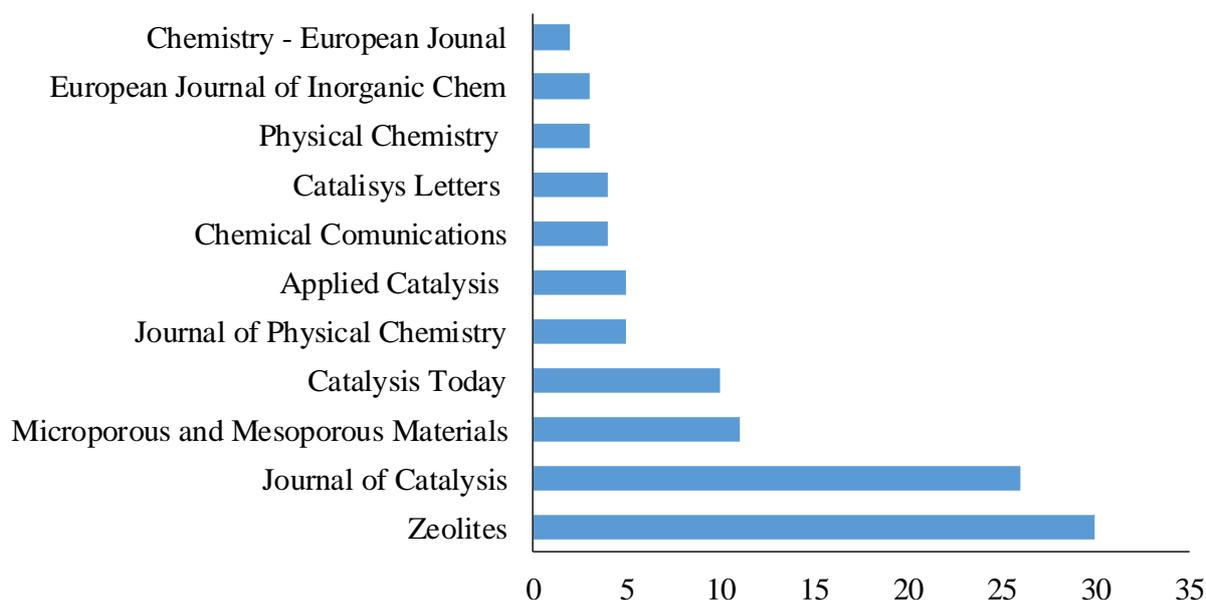
Vemos que uma grande quantidade de artigos foi publicada em revistas relacionadas à catálise como *Journal of Catalysis*. Além disto, os artigos foram publicados em revistas internacionais de alta significância na área como *Microporous and Mesoporous Materials*.

**Figura 4** - Quantidade de artigos científicos publicados por ano que mencionam ou tem relação direta com a ZSM-22



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 5** - Quantidade de artigos científicos sobre ZSM-22 por revistas da área



Fonte: Autoria própria, 2014.

Notou-se que a tendência da pesquisa recente é o tratamento da ZSM-22 pós-síntese, ou seja, a obtenção do material por métodos convencionais (com direcionador orgânico, agitado e longos tempos de cristalização).

Seguido de tratamentos pós-síntese como desilicação e desaluminização com a finalidade de se obter mesoporos na estrutura microporosa da ZSM-22 (MARTÍNEZ et. al., 2012), uma vez que a zeólita com poros maiores apresentará uma maior área superficial e terá canais mais acessíveis para as reações químicas. Isto resulta na ampliação do número de aplicações nas quais a ZSM-22 pode ser utilizada.

## CONCLUSÃO

Um dos fatores que interferem na aplicação comercial da ZSM-22, em comparação com zeólitas comerciais como a ZSM-5, é o alto custo de produção devido à utilização dos direcionadores orgânicos. Busca-se diminuir ou eliminar o uso destes compostos orgânicos assim como sistemas com tempos de reações menores e reagentes de menor custo.

É necessário que além da novidade, o material apresente características únicas e vantajosas economicamente para que o mercado esteja favorável ao seu desenvolvimento.

Da prospecção tecnológica realizada através da análise de patentes foi observado que houveram depósitos de patentes a nível industrial e acadêmico relacionadas à síntese da ZSM-22 onde os Estados Unidos foi identificado como maior centro desenvolvedor da rota. Algumas instituições de ensino superior, como a Universidade Federal de Alagoas, instituição onde este trabalho foi desenvolvido, estão pesquisando ativamente rotas para obter este material.

## PERSPECTIVAS

Pode ser afirmado que o desenvolvimento de novas rotas para a zeólita ZSM-22 segue tendências claras: a diminuição ou eliminação de direcionadores orgânicos, uso de sementes cristalinas, uso de reagentes de baixo custo, e uso de sistemas estáticos para controlar o consumo energético. Atualmente grande parte dos estudos sobre zeólitas tem se voltado para a geração de mesoporos em sua estrutura, onde essa modificação é obtida através do tratamento pós-síntese.

Esta tendência é significativa, pois tem implicações na aplicação catalítica do material: ajusta o sistema poroso da zeólita de acordo a reação, assim tornando-a mais reativa e também aumentando a quantidade de reações nas quais ela pode ser utilizada.

## REFERÊNCIAS

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

BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, Amsterdam, v. 1, n. 130, p. 1-11, out. 1981.

BORADE, R. B., ADNOT, A.; KALIAGUE, S. Acid sites in Al-ZSM-22 and Fe-ZSM-22. **Zeolites**, Amsterdam, v. 11, n. 710, p. 1-10, set./out. 1991.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, fev. 2007.

BP. British Petroleum Company (London, UK). William J. Ball; Sami A. I. Barri; Dennis Young; **Method of preparing crystalline aluminosilicates**. US n. 4 533 649, 1 set. 1983, 6 agos. 1985.

CASCI, J. L. Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 3, p. 217-226, agost. 2005.

CHEVRON. Chevron U.S.A. Inc. (San Francisco). Stacey I. Zones; Yumi Nakagawa. **Preparation of zeolites using organic template and amine**. US n. 5785947, 11 set. 1996, 28 jul. 1998.ç

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, Amsterdam, v. 103, n. 3, p. 663-701, abr. 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1-2, p. 1-78. Jul. 2005.

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

ERNST, S.; WEITKAMP, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites: catalysts for the synthesis of organic compounds **Applied Catalysis**, Amsterdam, vol. 48, n. 1, p. 137-148, mar. 1989.

EXXON. Exxon Chemical Patents Inc. (Houston). **Crystallizing source of silicon or germanium, source of aluminum, iron, chromium, vanadium, molybdenum, arsenic, antimony,**

**manganese, gallium, or boron, cation source, organic structure agent under reduced agitation.** US n. 5783168, 16 out. 1996, 21 jul. 1998.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.** Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 1-27 p.

HOGAN, P.J.; WHITTAM, T.V.; BIRTILL, J. J. STEWART, A. Synthesis properties and catalytic behaviour of zeolite Nu-10. **Zeolites**, Amsterdam, v. 4, n. 3, p. 275, jul. 1984.

ICI. Imperial Chemical Industries Plc (London). Barrie M. Lowe; Abraham Araya. **Zeolite synthesis.** US n. 4900528, 14 out. 1982, 13 fev. 1990.

IZA. International Zeolite Association . Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 24 Jan. 2014.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A.; MARTENS J. A. Hydrothermal Zeolite Synthesis. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** New York: Wiley-Blackwell, 2008, 160 p.

KOKOTAILO, G. T.; SCHLENKER, J.L., DWYER, F. G.; VALYOCSIK, E. W. The framework topology of ZSM-22: A high silica zeólita. **Zeolites**, Amsterdam, v. 5, n. 6, p. 349, nov. 1985.

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

MARK, W.; SIMON, S. L.; CHI, L. Synthesis and Characterization of ZSM-22 Zeolites and Their Catalytic Behavior in 1-Butene Isomerization Reactions. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 147, n. 2, p. 484, jun. 1994.

MARTÍNEZ, C.; DOSKOCIL, E. J.; CORMA, A. Oligomerization diesel theta-1 zeolite desilication selective dealumination catalyst deactivation. **Topics in Catalysis**, ZURÜCK, v. 57, n. 3, p. 668-682, abr. 2014.

MASIH, D.; KOBAYASHIB, T.; BABA, T. Hydrothermal synthesis of pure ZSM-22 under mild conditions. **Chemical communications**, Cambrige, v. 31, p. 3303–3305, mai. 2007.

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

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York). David Harold Olson; Robert Bruce Calvert; Ernest William Valyocsik. **A process for isomerizing xylenes.** EP n. 0102716, 13 jul. 1983, 14 mar. 1984.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York). Garry Wayne Kirker; Donald Joseph Klocke; James Clarke Vartuli. **Synthesis of zeolites zsm-22 and zsm-23.** EP n. 0220893, 17 out. 1986, 02 jul. 1987.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York). Ernest W. Valyocsik. **Synthesis of zeolite zsm-22.** US n. 4902406, 10 jul. 1984, 10 fev. 1990.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (New York). Garry W. Kirker; Donald J. Klocke; James C. Vartuli; Pochen Chu; David O. Marler; John P. McWilliams. **Zeolite synthesis using an alcohol or like molecule**. US n. 5063038, 31 ago. 1987, 05 nov. 1991.

SINOPEC. China Petroleum & Chemical Corporation (Chaoyang). Liuquan Jie; Xu Huiqing; Wang Wei; Jia Liming. **A method of modifying the molecular sieve**. CN n. 102464327, 04 nov. 2010, 23 mai. 2012.

THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeólita synthesis. In: ROBSON, H. **Verified syntheses of zeolitic materials**. Amsterdam: Elsevier, 2010, 21-23 p.

VALÉRIO, L. S. Jr.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; ALENCAR, S. L. Synthesis of ZSM-22 in static and dynamic system using seeds. **Modern Research in Catalysis**, New York, v. 3, p. 49-56, abril 2014.

VORTMANN, S.; MARLER, B.; GIES, H.; DANIELS, P. The synthesis and crystal structure of the new borosilicate zeolite RUB-13. **Microporous and Mesoporous Materials**. Amsterdam, vol. 4, n. 2-3, p. 11–121, jun. 1995.

WANG, Y.; WANG, X.; WU, Q.; MENG, X.; JIN, Y.; ZHOU, X.; XIAO, F. Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 226, p. 103-108, maio 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 131, n. 130, p. 175-188, dez. 1999.

ZUST. Zhejiang University of Science and Technology (Hangzhou). Meng Ju; Wang Ye; Wang Xiong; Wu Qin Ming Xiao. **Method for preparing ZSM-22 molecular sieve by using seed crystal synthesis method**. CN n. 103101924, 01 fev. 2013, 15 mai. 2013.