

Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura

A. N. S. Braga*, V. N. Simões, L. S. Neiva, L. Gama

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

(Recebido em 08/09/2012; revisado em 20/12/2012; aceito em 27/12/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Diversos estudos têm relatado o uso da radiação de microondas nas sínteses de diversos materiais, como por exemplo, na síntese de zeólitas, relatando que esse método de aquecimento tem apresenta inúmeras vantagens quando comparado com o aquecimento convencional. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão da literatura sobre a síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas, bem como, sua comparação com o aquecimento convencional. Todos os relatos encontrados na literatura enfatizam a forte influência da forma de aquecimento sobre as características finais dos materiais obtidos. No caso das zeólitas pesquisadas, em todos os casos analisados houve uma redução significativa no tempo de síntese quando a radiação de microondas foi aplicada.

Palavras-chave: Síntese; método hidrotérmico; zeólitas; microondas.

Abstract:

Several studies have been published on the use of microwave radiation in the synthesis of various materials, such as hydrothermal synthesis of zeolites. It has been reported that this method of heating has numerous advantages compared with conventional heating. Thus, this paper aims to present a review of the literature on the hydrothermal synthesis of zeolites assisted by microwaves and its comparison with conventional heating. All reports in the literature show a strong influence of the form of heating in the final characteristics of the samples. In all observed cases it was verified a significant reduction in the synthesis time when using the microwave radiation.

Keywords: Synthesis; hydrothermal method; zeolites; microwave

1. Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados e cristalinos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , como também a presença de H_2O . São compostas de uma rede tridimensional de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros originando uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si. As mesmas apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ [1-3].

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores [4].

Vários trabalhos, publicados na literatura, vêm relatando a síntese de zeólitas por meio do método hidrotérmico assistido por microondas [5,6]. O uso da radiação de microondas na síntese das zeólitas oferece vantagens em relação a síntese convencional, incluindo: uma maior taxa de aquecimento, devido ao aquecimento volumétrico, resultando na nucleação homogênea, rápida dissolução do precipitado de géis, e, eventualmente, um menor tempo de cristalização [7]. Além disso, é um aquecimento limpo e um sistema econômico [8].

Diante do exposto, este trabalho objetiva apresentar uma revisão da literatura sobre a síntese de zeólitas por meio do método hidrotérmico assistido por microondas.

*Email: alluskynha@hotmail.com (A. N. S. Braga)

2. Microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências que se encontram entre 300MHz e 30 GHz, as quais correspondem a comprimentos de onda de 1mm a 1m [9]. A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético conforme ilustrado na Figura 1.

O aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor [11]. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Estes movimentos das moléculas excitadas

perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas.

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético.

A eficiência de um material de converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura é calculada conforme descrito pela Equação (1) [12]:

$$\tan.\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1)$$

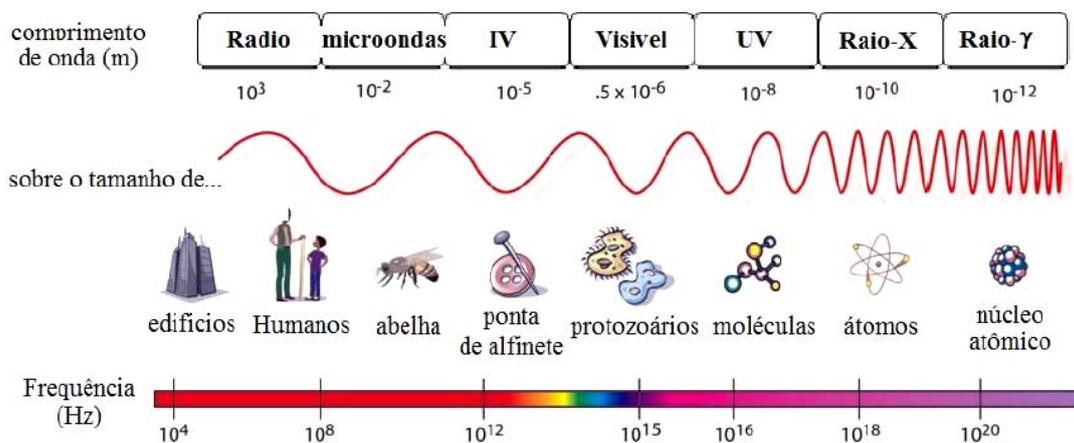


Figura 1 - Localização da região de microondas no espectro eletromagnético [10].

O fator de perda dielétrica (ε'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ε') quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Já a razão, $\varepsilon''/\varepsilon'$, chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor (quanto maior este valor mais a substância é aquecida por microondas).

Através da Figura 2, pode-se observar que existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas. Os materiais transparentes às microondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Esses materiais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante

com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas [13].

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura [15]. A energia de microondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das microondas em muitas aplicações industriais [13,16,17]. Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas [15].

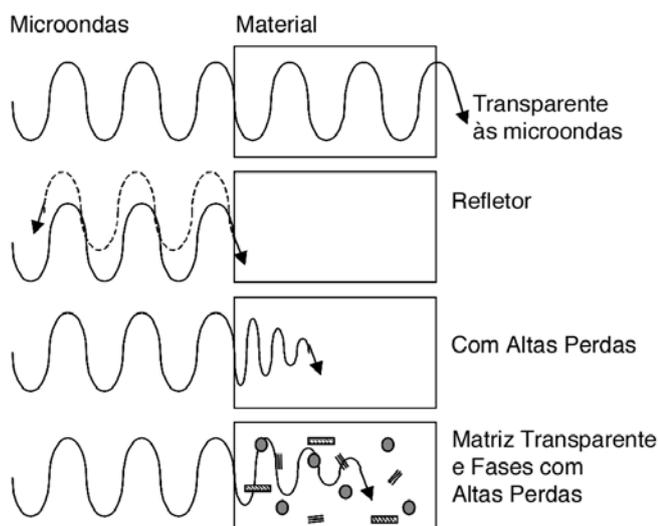


Figura 2. Interação das microondas com os materiais [14].

De forma geral tem-se que as principais vantagens da utilização da energia de microondas sobre o aquecimento convencional para os processos químicos, seriam: a) as taxas de aquecimento em uma reação onde alguma substância (solvente ou um reagente) presente absorva bem microondas são muito maiores que no aquecimento convencional; b) redução nos tempos de processamento e economia de energia [16,18]; c) o reator ou recipiente da reação pode ser transparente às microondas (como teflon, por exemplo), a energia é absorvida somente pelos reagentes ou solvente (ou até seletivamente por apenas um dos constituintes da reação); d) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento; e) há possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica [9].

3. Síntese de zeólitas

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Variando a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes [19].

A síntese ocorre por dois mecanismos de formação: a nucleação e a cristalização. A nucleação é a etapa de amadurecimento da mistura reacional (gel de síntese) à temperatura ambiente durante certo período de tempo. Este gel é composto de elementos necessários para a formação e posterior crescimento dos núcleos, sendo estes elementos: um cátion compensador de carga (geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos), uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e a água que são misturados em proporções adequadas [20].

Cada etapa do processo de síntese envolve um grande número de espécies reagentes com solubilidades variadas que fazem parte nas numerosas reações de polimerização/despolimerização e nucleação. Atualmente,

defende-se que o mecanismo da síntese envolve três estágios: (i) precipitação do gel, com a dissolução e o rearranjo dos reagentes seguidos pelo envelhecimento à temperatura ambiente, (ii) a nucleação e (iii) crescimento dos cristais [21].

A nucleação é seguida pelo crescimento espontâneo desses mesmos núcleos depois que atingem um tamanho crítico [22].

A cristalização das zeólitas é um processo cooperativo, onde as diferentes reações ocorrem em um ambiente heterogêneo complexo. Muitos estudos tentaram responder aos questionamentos relacionados com a formação das diferentes estruturas dos materiais zeolíticos microporosos, mas há ainda muitas questões a serem respondidas da maneira como a cristalização das zeólitas ocorre [21].

4. Síntese de zeólitas assistida por microondas

O aquecimento e a condução de reações químicas por energia de microondas têm sido um tema cada vez mais popular na comunidade científica, e assim nos campos da zeólita.

O trabalho pioneiro sobre a síntese de zeólita assistida por microondas pode ser rastreado até 1988. Em uma patente dos EUA, pesquisadores da Mobil reportaram a síntese das zeólitas microporosas em microondas, tal como zeólitas NaA e ZSM-5 [23]. O primeiro artigo publicado sobre síntese da zeólita por microondas surgiu em 1993, em que Jansen e colaboradores relatam que a cristalização assistida por microondas da zeólita do tipo Y e da zeólita ZSM-5 pode ser concluído em um tempo de síntese muito mais curto e livre da fase indesejada em relação ao aquecimento convencional [24]. Desde então, o número de publicações começaram a aumentar de ano para ano, especialmente após meados da década de 1990. Essa tendência crescente está representada graficamente na Figura 4.

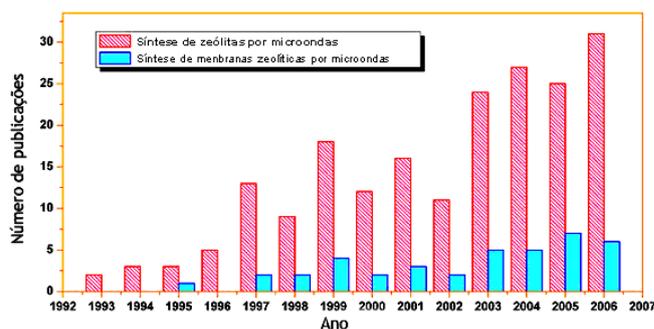


Figura 4. Perfil gráfico comparativo dos números anuais de publicações científicas sobre síntese de zeólitas e membranas zeolíticas no período entre 1992 e 2007 [25].

Araújo et al. [26] sintetizaram zeólita Y via tratamento hidrotérmico assistido por microondas, variando o tempo de emissão das microondas de 3-6 horas, utilizando a temperatura de 100°C. E assim como os estudos já relatados anteriormente, eles também obtiveram a zeólita em um tempo bem inferior quando comparado com o aquecimento

convencional, sendo este de 4,5 horas por microondas, quando é necessário um tempo de 10-50 horas pelo aquecimento convencional. Em seus estudos, a amostra sintetizada no tempo de 3 horas foi totalmente amorfa, e a sintetizada no tempo de 6 horas foi a que obteve melhor cristalinidade.

Sathupunya et al. [27] avaliaram o efeito do aumento da concentração de Na₂O (adicionando mais NaOH) no tempo de síntese da zeólita A obtida por microondas, utilizando a temperatura de 110°C. Os autores estudaram a relação Na₂O:SiO₂ de 3:1 à 10:1. Usando a proporção 3:1 o tempo de tratamento hidrotérmico foi de 120 minutos, com a razão 9:1-10:1 esse tempo diminuiu para apenas 5 minutos. Os autores atribuem essa drástica diminuição do tempo ao fato de que o aumento da concentração de Na₂O aumenta a concentração de hidroxilas, que por sua vez aumenta a taxa de dissolução do gel, aumentando a nucleação.

Somani et al. [28] sintetizaram ZSM-5 por microondas no tempo de 1 minuto em 900W, seguido por um tempo de mais 30 segundos com 300 W, na temperatura de 90°C. Após esse tratamento térmico a amostra foi submetida ao aquecimento convencional nos tempos de 6, 12, 15 e 18 horas, na temperatura de 160°C. Foi visto que 12 horas é o tempo mínimo para se obter a ZSM-5, porém só com 18 horas a amostra foi 100% cristalina. Os autores também realizaram a síntese sem o prévio tratamento com microondas, e relatam que neste caso o tempo para a obtenção da zeólita foi de 36 horas. Os cristais obtidos com o tratamento térmico no microondas tiveram a forma elipsoidal, enquanto os cristais sem o tratamento no microondas foram cúbicos. Os autores acreditam que a morfologia elipsoidal da ZSM-5 obtida no sistema aquecido previamente por microondas pode ter sido devido a colisão de núcleos no início da formação dos cristais.

Em 2004, Romero et al. [29], estudaram a síntese da zeólita X via aquecimento convencional e assistido por microondas. Os materiais obtidos por ambos os métodos foram utilizados como catalisadores na alquilação do tolueno. Os autores sintetizaram a zeólita X com alta cristalinidade na temperatura de 70°C e no tempo de 14 horas usando aquecimento convencional, enquanto via microondas esse tempo foi reduzido para 8 horas, utilizando a mesma temperatura. Também foi avaliado o tempo para atingir a temperatura de síntese, e foi visto que por microondas isso ocorreu em apenas 1 minuto, enquanto no aquecimento convencional esse tempo foi de 40 minutos. Isto pode ser atribuído ao fato de que as microondas interagiram diretamente com o gel, em contraste com as rotas convencionais onde o aquecimento é realizado através de condução e convecção. Com a eliminação do chamado "atraso térmico" (estimada em até 30 minutos) a reação pode começar quase que instantaneamente, reduzindo assim o tempo de aquecimento que é uma das maiores vantagens da tecnologia de microondas, pois o meio de reação pode estar na temperatura desejada em menos de 3 minutos, como foi visto pelos autores. Através da micrografia eletrônica de varredura foi visto que as zeólitas sintetizadas pelos dois métodos apresentaram a mesma morfologia (partículas esféricas), porém a zeólita sintetizada por microondas apresentou um menor tamanho de partícula.

Kim et al. [30] realizaram a síntese da zeólita beta sob irradiação de microondas, sendo esta síntese realizada em 150°C durante 4 horas. Nesse estudo, foi visto que a síntese sem sementes e sem fluoreto de amônio foi realizada em 20 horas. Adicionando apenas sementes esse tempo diminuiu para 14 horas e com a adição de apenas o fluoreto de amônio esse tempo foi de 8 horas. Porém na adição conjunta de sementes com fluoreto de amônio esse tempo foi reduzido a 4 horas. Os autores concluem que somente a adição de sementes não influencia o tempo de síntese de forma significativa, enquanto a presença de íons de fluor (adição de fluoreto de amônio) aumenta a taxa de nucleação, encurtando o tempo da cristalização da zeólita beta por microondas.

Holz et al. [31] relatam em seus estudos a síntese da zeólita L por microondas. Os autores realizaram uma síntese usando a temperatura de 170°C durante 20, 30 e 90 minutos. Outra síntese foi feita usando a temperatura de 190°C durante 5, 10 e 40 minutos. Foi visto que utilizando a temperatura de 170°C foi necessário um tempo de 30 minutos para a obtenção da zeólita L, porém esse tempo foi diminuído para 10 minutos com a elevação da temperatura para 190°C. É relatado também que o tempo de síntese da zeólita L utilizando o aquecimento convencional é de quase quatro dias.

Tompsett et al. [32] sintetizaram zeólita Y via microondas, utilizando como fonte de sílica Ludox AS-40 sílica, na temperatura de 100°C. Nesse estudo a cristalização da zeólita Y começa após 135 minutos, sendo necessários 205 minutos para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade.

Taylor [33] estudou a síntese da zeólita Y, variando a fonte de sílica: sílica coloidal e metassilicato. A temperatura de síntese foi 100°C. Usando sílica coloidal, a zeólita Y com boa qualidade foi obtida em 3 horas. Usando o metassilicato, com 1 hora já existiam picos atribuíveis a zeólita Y, porém foi necessário 2-3 horas para obtenção da zeólita com boa cristalinidade.

Bonaccorsi & Provérbio [6] estudaram a influência da forma geométrica do reator na síntese da zeólita A obtida por microondas. A realização da síntese foi feita usando duas formas geométricas distintas para o reator: a primeira foi um tubo de teflon na forma de um espiral, e o segundo foi um reator na forma esférica. Os autores também investigaram o efeito da adição de sementes na síntese. A reação foi feita no tempo de 3 horas em 96°C, e foi adicionado a quantidade de sementes de 0,1% e 0,2% em peso da solução. A potência do microondas também foi alterada em cinco níveis: 180, 360, 900, 1260 e 1800 W. Os autores relatam que utilizando o reator na forma de espiral, sem a adição de sementes e utilizando qualquer nível de potência a cristalização da zeólita A não foi conseguida, somente hidroxisodalita foi obtida na potência de 900 W e 1260 W, onde os autores relatam que isso foi devido a um superaquecimento local. Ao ser adicionada sementes (0,2% em peso da solução) o produto final variou entre zeólita A pura, hidroxisodalita pura e uma mistura das duas fases. E quando foi acrescentada a quantidade de sementes de 0,1% a zeólita A foi o único produto obtido. Usando o reator na forma esférica os autores só realizaram a síntese utilizando 0,2% em peso da solução de sementes na potência de 360 W e 900 W e observou-se apenas

a formação significativa de hidroxissodalita. Então, usando o reator na forma esférica o produto final da síntese foi apenas hidroxissodalita mesmo utilizando sementes, os autores atribuem esse fato a um super aquecimento localizado no reator esférico devido a uma distribuição não uniforme do campo eletromagnético durante a irradiação de microondas, enquanto que no tubo na forma de espiral uma distribuição mais uniforme ocorreu. Outro fator foi a menor superfície/volume do reator esférico, o que ocasionou a acumulação de calor devido a menor dissipação através da superfície do reator.

Youssef et al. [34] estudaram a síntese da zeólita A a partir de metacaulinita por microondas e por aquecimento convencional. A temperatura usada foi de 70°C, o tempo de síntese variou de 1-8 horas e foi feita adição de sementes (1-4%). Os autores relatam que sem a adição de sementes o tempo necessário para a obtenção da zeólita A foi de 4 horas para ambas as sínteses, porém só com 8 horas de tratamento pelo método convencional foi que a amostra obteve boa cristalinidade. Adicionando 1% de sementes, a zeólita A foi sintetizada em apenas 2 horas usando o aquecimento por microondas, enquanto que pelo método convencional a cristalização começa a ocorrer em apenas 4 horas, sendo completada após 8 horas de tratamento, o que mostra a melhoria da cristalização pela adição de sementes. Ao aumentarem a adição de sementes para 2, 3 e 4% ocorreu um forte aumento da intensidade dos picos de difração.

O uso do microondas, nesse trabalho, reduziu o tamanho dos cristais sem sementes quando comparados com aqueles obtidos por aquecimento convencional, sendo esta redução de 5 µm para 2,5 µm. E esse menor tamanho dos cristais é uma das principais características da síntese de microondas. Isso é devido ao ritmo acelerado do aquecimento e da dissolução do gel, o que significa que o gel é consumido rapidamente, formando mais núcleos do que os cristais crescem. O fato das microondas produzirem cristais menores é uma vantagem em relação as suas propriedades catalíticas. Por ter cristais menores, a atividade catalítica é reforçada de modo a permitir a difusão mais rápida de reagentes e produtos através dos cristais zeolíticos.

González et al. [35] investigaram o efeito das microondas na desaluminação em meio ácido das zeólitas mordenita, beta e ZSM-5. Essas mesmas zeólitas também foram tratadas em meio ácido por aquecimento convencional para comparação. A temperatura e o tempo de tratamento com HCl foi de 100°C e 15 minutos para ambas as zeólitas e métodos de aquecimento. Após o tratamento ácido, os autores observaram que a desaluminação ocorreu para todas as amostras tratadas. Foi visto que as amostras aquecidas por microondas apresentaram maior desaluminização quando comparadas com as amostras aquecidas convencionalmente, exceto para a zeólita beta que se tornou quase que totalmente desaluminizada em ambos os casos. Os autores explicam o maior efeito das microondas sobre a desaluminização quando comparado com o aquecimento convencional, pelo fato que os produtos químicos não interagem igualmente com as frequências de microondas usadas para o aquecimento dielétrico e, conseqüentemente, um aquecimento seletivo pode

ser obtido. Isso pode levar a diferentes regimes de temperatura, causado pelo aquecimento dielétrico, sendo o principal fator que contribui para a aceleração observada em relação ao aquecimento convencional.

A síntese hidrotérmica da zeólita Y pelo aquecimento convencional e, também, assistida por microondas) foi investigada por Simões [36] e, nesta pesquisa, uma análise da influência do método de síntese e do tempo de exposição às microondas foi realizada. Observou-se que quando os géis zeolíticos são aquecidos em um forno de microondas, produzem cristais de zeólita muito mais rápido do que quando aquecido em um forno convencional. Nesta pesquisa realizada por Simões [36], foram necessários apenas 60 minutos para a obtenção da zeólita Y com boa cristalinidade, utilizando aquecimento por microondas, enquanto que pelo método convencional foram necessárias 72 horas. Independente da estrutura zeolítica considerada, todos os estudos chegaram à conclusão de que as zeólitas podem ser cristalizadas em fornos de microondas muito mais rapidamente do que por métodos convencionais de aquecimento e o percentual de cristalinidade do produto final também é maior comparado com aqueles obtidos por aquecimento convencional.

5. Conclusões

O método de síntese hidrotérmica assistida por microondas pode ser considerado como promissor para a síntese de zeólitas, visto que todas as zeólitas sintetizadas por este método foram obtidas com sucesso. Independente do tipo de estrutura obtida, todos os estudos analisados mostraram que as zeólitas são cristalizadas muito mais rapidamente quando são obtidas sob radiação de microondas quando comparadas com as zeólitas obtidas por aquecimento convencional. Os estudos evidenciam também que o aquecimento por microondas pode levar a uma diminuição dos tamanhos dos cristais obtidos, isso devido ao rápido período de cristalização que ocorre sob aquecimento por microondas, promover a formação de diferentes morfologias e maior percentual de cristalinidade

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), pela estrutura física (LAPECA).

Referências

- [1] Sawyer C., Química para Ing. Ambiental 4º edición. Mc Grawhill-Colombia, p. 295 - 297, 2000.
- [2] Dumitru, T., Thermal Analysis of Minerals. ABACUS PRESS, Romênia, 1976.
- [3] Wilson M. J. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Head, Division of Soils, FRSE, New York, p. 45 - 49, 2002.
- [4] Barsi, F. V., Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al, Dissertação de

- Mestrado. UFSCar, 2005.
- [5] Wu, Y., Ren, X., Wang, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22, *Microporous Mesoporous Materials*. 116, p.386–393, 2008
- [6] Bonaccorsi, L., Provérbio, E. Influence of process parameters in microwave continuous synthesis of zeolite LTA. *Microporous Mesoporous Mater.* 112, p. 481-493, 2008
- [7] Cundy, C.S. *Collection Czech. Chem. Comm.* 63 (1998) 1699–1723.
- [8] Fini, A., Breccia, A. Chemistry by microwaves, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 573–579.
- [9] Sanseverino, A. M. Microondas em Síntese Orgânica, *Química Nova*, v. 25 n. 4, p. 660 – 667, 2002.
- [10] Oliveira, A. L. M. Nanoestruturadas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- [11] Kingston, H. M., Jassie, L. B., ed., *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Professional Reference Book: Washington, D.C., 1988.
- [12] Hench, L. L., West, J. K. *Principles of electronic ceramics*, John Wiley & Sons, New York, USA, p. 234, 1990.
- [13] Menezes, R. R., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, v. 53. p. 1-10, 2007.
- [14] Sutton, W. H. Microwave processing of ceramic materials, *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, v. 68, p. 376, 1989.
- [15] Fortuny, M., Ramos, A. L. D., Dariva, C., Egues, S. M. S., Santos, A. F. Principais Aplicações das microondas na produção e refino de petróleo, *Química Nova*, v. 31, p. 1553- 1561, 2008.
- [16] Thostenson, E.T., Chou, T. W. *Microwave processing: fundamentals and applications. Composites: Part A*, v.30, p.1055–1071, 1999.
- [17] Menezes, R.R., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J.Mat. Proces. Tec.*, v. 190, p. 223-229, 2007.
- [18] Yu, H., Liu, H., Luo, D., Cao, M. Microwave synthesis of high dielectric Constant $\text{CaCu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mat. Proces. Techn.*, v. 208, p. 145-148, 2008.
- [19] Luz, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais . Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPP (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995.
- [20] Giannetto, G. P. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Innovación Tecnológica, 1989.
- [21] Díaz, U., Fornés, V., Corma, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. *Microporous and Mesoporous*, v. 90, p. 73-80, 2006.
- [22] Ocelli, M.L., Robson, H.E., *Zeolite: Synthesis*. Washington: American Chemical Society, 1989.
- [23] Chu, P., Dwyer, F.G., Vartuli, J.C. US Patent 4,778,666, 1988.
- [24] Arafat, A., Jansen, J.C., Ebaid, A.R., Vanbekkum, H. Microwave preparation of zeolite-Y and Zsm-5, *Zeolites* v. 13, p. 162–165, 1993.
- [25] Li, Y., Yang, W., Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, v. 316, p. 3–17, 2008.
- [26] Araújo, L.R.G., Cavalcante JR, C.L., Farias, K.M., Guedesb, I., Sasaki, J. M., Freire, P.T.C., Melo, F.E.A., Mendes-Filho, J. *Materials Research*. v. 2, n. 2, p. 105-109, 1999.
- [27] Sathupunya, M., Gulari, E., Wongkasemjit, S., Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques, *Journal of the European Ceramic Society*, v.23., p. 1293 -1303, 2003.
- [28] Somani, O. G., Choudhari, A. L., Rao, B.S., Mirajkar S.P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. *Materials Chemistry and Physics*. v. 82, p. 538-545, 2003.
- [29] Romero, M. D., Gómez, J. M., Ovejero, G., Rodríguez, A. Synthesis of LSX zeolite by microwave heating, *Materials Research Bulletin*, v. 39, p. 389-393, 2004.
- [30] Kim, D. S., Chang, J.S., Hwang, J.S., Park, S.E., Kim, J. M. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 68, p. 77–82, 2004.
- [31] Holzl, M., Mintova, S., Bein, T. Colloidal LTL zeolite synthesized under microwave irradiation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, p. 11-18, 2005.
- [32] Tompsett, G. A., Panzarella, B. A., Conner, W. C., Bennett, S., Jones, K. W. In situ SAXS and WAXS of zeolite microwave synthesis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v. 261, p. 863–866, 2007
- [33] Taylor, A. E. Microwave synthesis and occlusion reactions of zeolites. 2007. 222f. Tese. University of Birmingham.
- [34] Youssef, H., Ibrahim, D., Komarneni, S. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 527–534, 2008.
- [35] González, M.D., Cesteros, Y., Salagre, P., Effect of microwaves on the surface and acidic properties of dealuminated zeolites. *Physics Procedia*, v. 8, p. 104-108, 2010.
- [36] Simões, A. N. Síntese de Zeólita Y via tratamento hidrotérmico convencional e assistido por microondas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2011. 84f.