



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RENATHA SOARES FEITOSA FARIAS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-12 SINTETIZADAS PELO MÉTODO
HIDROTÉRMICO UTILIZANDO CLORETO DE METILTRIEILAMÔNIO E N-
BUTILAMINA COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA**

Maceió - AL

2023

RENATHA SOARES FEITOSA FARIAS

**CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-12 SINTETIZADAS PELO MÉTODO
HIDROTÉRMICO UTILIZANDO CLORETO DE METILTRIETILAMÔNIO E N-
BUTILAMINA COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Soraya Lira Alencar

Coorientadora: Mestranda Elisa Gabriela Costa Gouveia

Maceió - AL

2023

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

F224c Farias, Renatha Soares Feitosa.

Caracterização das zeólitas ZSM-12 sintetizadas pelo método hidrotérmico utilizando cloreto de metiltriethylamônio e n-butilamina como agentes direcionadores de estrutura / Renatha Soares Feitosa Farias. – 2023.

49 f. : il. color.

Orientadora: Soraya Lira Alencar.

Coorientadora: Elisa Gabriela Costa Gouveia.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 45-49.

1. Zeólita ZSM-12. 2. Síntese de zeólitas. 3. Método hidrotérmico. 4. Caracterização. I. Título.

CDU: 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RENATHA SOARES FEITOSA FARIAS

***CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-12 SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO
UTILIZANDO CLORETO DE METILTRIEAMILAMÔNIO E N-BUTILAMINA COMO AGENTES
DIRECIONADORES DE ESTRUTURA***

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 SORAYA LIRA ALENCAR
Data: 26/05/2023 07:02:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Soraya Lira Alencar

Documento assinado digitalmente
 BRUNO JOSE BARROS DA SILVA
Data: 16/05/2023 17:31:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Bruno José Barros da Silva

Documento assinado digitalmente
 MARITZA MONTOYA URBINA
Data: 24/05/2023 22:00:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Maritza Montoya Urbina

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora Sant'Ana por sempre me guiarem e me protegerem durante toda minha caminhada.

A minha mãe Sandra Maria Soares Farias, por todo incentivo, apoio, dedicação, amor e cuidado comigo durante toda minha vida, meu exemplo de mulher, mãe e amiga.

Ao meu pai Renaldo Feitosa Farias, por todo apoio e amor dado a mim em todos os momentos.

A minha vó Espedita Soares Farias (*In Memoriam*) que sempre cuidou e me deu todo amor em vida.

A toda minha família, em especial aos meus tios Sônia Maria Soares Gomes Farias e Gilson Gomes de Lima, meus pais de coração, por todo apoio e cuidado.

A todos os meus amigos pelo companheirismo e incentivo.

Ao meu namorado David Venâncio Mariano pela paciência, amor e carinho, por sempre acreditar em mim.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Soraya Lira Alencar e minha coorientadora Elisa Gabriela Costa Gouveia, pela orientação e apoio durante esta jornada.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) por toda colaboração na realização das análises deste trabalho e ao Bruno Barros por ter aceitado participar da banca examinadora.

A todos que contribuíram de alguma forma para realização desta etapa na minha vida.

RESUMO

As zeólitas são de grande interesse industrial devido as propriedades únicas desses materiais, tais como porosidade bem definida e composição ajustável, contribuindo para a sua utilização em várias áreas tecnológicas como os setores petroquímico, petrolífero e de química fina. Dentre as várias zeólitas de interesse industrial pode-se citar a ZSM-12, a qual, devido a sua excelente seletividade de forma, vem se destacando como catalisador em muitos processos industriais, tais como: craqueamento catalítico, alquilação de benzeno, isomerização de xileno, reações de hidroisomerização de n-parafinas, entre outras aplicações. As zeólitas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, sendo o mais relatado na literatura o método hidrotérmico por esse possuir maior taxa de reprodutibilidade e aplicação em escala industrial. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi de realizar a síntese da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico a 160 °C utilizando cloreto de metiltrietilamônio (MTEACl) como agente direcionador de estrutura com diferentes concentrações (0,15, 0,20 e 0,25), combinado ou não com n-butilamina, e razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) igual a 100 e 150, verificando a influência em suas propriedades físico-químicas, a fim de identificar a melhor rota de síntese no sistema proposto. As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, cujo gráficos foram usados para realizar o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld e obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária. Foram realizadas também análises termogravimétricas e de adsorção/dessorção de nitrogênio. A síntese da zeólita ZSM-12 foi realizada com sucesso no presente trabalho comprovando a efetividade do emprego do MTEACl e da n-butilamina. A partir dos resultados obtidos nas caracterizações pode-se observar a presença das propriedades típicas de zeólitas.

Palavras-chave: Zeólitas; Síntese; ZSM-12, Caracterização.

ABSTRACT

Zeolites are of great industrial interest due to the unique properties of these materials, such as well-defined porosity and adjustable composition, contributing to their use in several technological areas such as the petrochemical, oil and fine chemical sectors. Among the various zeolites of industrial interest, ZSM-12 can be mentioned, which, due to its excellent shape selectivity, has been highlighted as a catalyst in many industrial processes, such as: catalytic cracking, benzene alkylation, xylene isomerization, n-paraffin hydroisomerization reactions, among other applications. Zeolites can be synthesized by different methods, the hydrothermal method being the most reported in the literature because it has a higher rate of reproducibility and application on an industrial scale. In this context, the objective of this work was to carry out the synthesis of the zeolite ZSM-12 by the hydrothermal method at 160 °C using methyltriethylammonium chloride (MTEACl) as a structure directing agent with different concentrations (0.15, 0.20 and 0.25), combined or not with n-butylamine, and SiO₂/Al₂O₃ ratio (SAR) equal to 100 and 150, verifying the influence on their physicochemical properties, in order to identify the best synthesis route in the proposed system. The synthesized zeolites were characterized by X-ray diffraction, whose graphs were used to perform the refinement of structures by the Rietveld method and to obtain the unit cell lattice parameters. Thermogravimetric and nitrogen adsorption/desorption analyzes were also carried out. The synthesis of zeolite ZSM-12 was successfully performed in the present work, proving the effectiveness of using MTEACl and n-butylamine. From the results obtained in the characterizations, the presence of typical properties of zeolites can be observed.

Keywords: Zeolite, Synthesis; ZSM-12, Characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.	12
Figura 2 - Estrutura molecular de uma zeólita.	12
Figura 3 - Unidades secundárias de construção (SBU).	13
Figura 4 - Tipos de estruturas zeolíticas.....	14
Figura 5 - Estrutura Tridimensional da Zeólita ZSM-12.....	17
Figura 6 - Esquema simplificado da síntese de zeólitas.	19
Figura 7 - Difratoograma de raios x da Zeólita ZSM-12.....	22
Figura 8 - Refinamento de Rietveld da zeólita ZSM-12.	23
Figura 9 - Curvas de TG/DTG da zeólita ZSM-12 sintetizada com direcionador orgânico. ...	24
Figura 10 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.	25
Figura 11 - Fluxograma da síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico.....	26
Figura 12 - Preparação do gel precursor da ZSM-12.	28
Figura 13 - Processo de calcinação em um forno mufla.....	29
Figura 14 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas: (a) sem n-butilamina; (b) com n-butilamina.....	32
Figura 15 - Difratoogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld amostras sem n-butilamina.	33
Figura 16 - Difratoogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld amostras com n-butilamina.....	34
Figura 17 - Modelo da estrutura cristalina das amostras: (a) Z12_01 e (b) Z12_nbut_01.....	35
Figura 18 - Modelo da estrutura cristalina MTW.....	36
Figura 19 - Curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) das amostras sem n-butilamina.	37
Figura 20 - Curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) das amostras com n-butilamina.	38
Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras sem n-butilamina.....	41
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras com n-butilamina.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.	15
Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com a composição química.....	15
Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses da ZSM-12.....	27
Tabela 4 - Código das amostras de ZSM-12 e composição das sínteses.....	29
Tabela 5 - Parâmetros de rede das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.	35
Tabela 6 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12 sem n- butilamina.	39
Tabela 7 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12 com n- butilamina.	40
Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras, obtidas a partir da adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C.....	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller – equações para cálculo da área superficial específica de sólidos porosos
CBU	Unidade primária de construção (do inglês: <i>Composite Building Unit</i>)
CIF	Arquivo de informações cristalográficas (do inglês: <i>Crystallographic Information File</i>)
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial (do inglês: <i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês: <i>Derivative Thermogravimetry</i>)
FAU	Tipo de Estrutura Zeolítica (Faujasita)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (do inglês: <i>International Zeolite Association</i>)
MR	Método de Rietveld
MTW	<i>Mobil Twelve</i>
SAR	Razão sílica – alumina (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidade secundária de construção (do inglês: <i>Secondary Building Unit</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
ZSM-5	Zeólita com Estrutura MFI (<i>Mobil Five</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 5</i>)
ZSM-11	Zeólita com Estrutura MEL (<i>Mobil Eleven</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 11</i>)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)
ZSM-22	Zeólita com Estrutura TON (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 22</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	OBJETIVO GERAL.....	10
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1	ZEÓLITAS: HISTÓRICO.....	11
3.2	ESTRUTURA DAS ZEÓLITAS.....	12
3.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	14
3.4	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS	15
3.5	ZEÓLITAS ZSM-12.....	16
3.6	SÍNTESE DE ZEÓLITAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	18
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
3.7.1	Difratometria de raios X (DRX).....	21
3.7.2	Refinamento de estruturas pelo método Rietveld (MR)	22
3.7.3	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	24
3.7.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	SÍNTESE DA ZSM-12 PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	26
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO (CALCINAÇÃO).....	29
4.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	30
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX).....	30
4.3.2	Refinamento de estruturas pelo método Rietveld (MR)	30
4.3.3	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	31
4.3.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C (pelo método BET).....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	32
5.2	REFINAMENTO DE ESTRUTURAS PELO MÉTODO RIETVELD (MR).....	33
5.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG).....	36
5.4	ANÁLISE TEXTURAL A PARTIR DE DADOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (PELO MÉTODO BET)	41
6	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são cristais inorgânicos complexos que podem ser naturais ou sintéticos. Baseiam-se em uma matriz tridimensional de tetraedros TO_4 , sendo T átomos de silício (Si) ou alumínio (Al), os quais estão ligados por átomos de oxigênio (VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006).

Devido às características das zeólitas, como sua cristalinidade, grande área superficial, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade, elas são usadas em uma variedade de aplicações, incluindo processos de separação de gases, catálise, adsorventes e trocadores iônicos de alta capacidade e seletividade. Para obter zeólitas altamente cristalinas, é prática comum adicionar compostos orgânicos (como cátions quaternários e aminas) como direcionadores de estrutura e agentes de balanceamento de carga. (CHEN *et al.*, 2018).

As zeólitas são frequentemente preparadas usando o método de síntese hidrotérmico, que envolve o aquecimento de uma mistura reacional aquosa sob alta temperatura e pressão. As condições hidrotérmicas podem aumentar a capacidade da água de dissolver substâncias, aumentar a solubilidade dos reagentes e, por sua vez, melhorar a reatividade dos materiais fontes de silício e alumínio. Isso leva à dissolução e rearranjo do gel inicial formado na primeira fase, resultando em um aumento da taxa de cristalização e nucleação (XU *et al.*, 2007).

Cerca de quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta espécies já foram sintetizadas. As zeólitas sintéticas possuem alto grau de pureza e são amplamente utilizadas como catalisadores na indústria petroquímica (BRAGA *et al.*, 2007). As zeólitas naturais, por outro lado, são utilizadas principalmente para suplementação de nutrientes na agricultura e no tratamento de água e efluentes devido à sua menor pureza.

A *Mobil Oil Corporation* desenvolveu a zeólita sintética do tipo ZSM-12, que possui uma estrutura com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação de suas redes cristalinas. A zeólita ZSM-12 apresenta potencial para aplicação em diversos processos catalíticos, tais como: produção de levulinato de etila (DUGKHUNTOD *et al.*, 2019), metilação do 2-metilnaftaleno (SANHOOB *et al.*, 2016) e conversão de metanol em éter dimetílico e olefinas leves (CATIZZONE *et al.*, 2018).

Neste sentido, esse trabalho visa analisar a síntese da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico de cristalização, variando as concentrações do agente direcionador orgânico, com e sem a presença de n-butilamina, e caracterizar suas propriedades físico-químicas, inclusive pelo refinamento de estruturas (método de Rietveld) para obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar a zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico com e sem a presença de n-butilamina, verificando a influência em suas propriedades físico-químicas através de caracterizações, a fim de se identificar a melhor rota de síntese no sistema proposto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita ZSM-12 através do método hidrotérmico utilizando-se diferentes concentrações do agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl (0,15, 0,20 e 0,25), temperatura constante de 160 °C e com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) igual a 100 e 150;
- Sintetizar a zeólita ZSM-12 através do método hidrotérmico empregando n-butilamina, com razão n-butilamina/ SiO_2 fixada em 0,3, utilizando-se diferentes concentrações do agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl (0,15, 0,20 e 0,25), temperatura constante de 160 °C e com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) igual a 100 e 150;
- Caracterizar os materiais sintetizados pela técnica de difratometria de raios X (DRX), por análises térmicas (TG/DTG) e adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C pelo método BET;
- Realizar o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld e obter os parâmetros de rede da célula unitária;
- Comparar as propriedades das zeólitas sintetizadas nessas condições otimizadas de síntese.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ZEÓLITAS: HISTÓRICO

O mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu, em 1756, a estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$), o qual percebeu que quando aquecida por uma chama, aumentava de tamanho. Cronstedt chamou esta classe de mineral de zeólitas, do grego significa “pedra que ferve”, devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos do mineral (FLANIGEN, 2001). Em 1845, Way descobriu solos que tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que a presença de silicatos hidratados de alumínio no solo era responsável pela troca iônica. Em 1862, St. Clair Deville realizou a síntese da primeira zeólita, levinita, através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C , de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (CUNDY e COX, 2005).

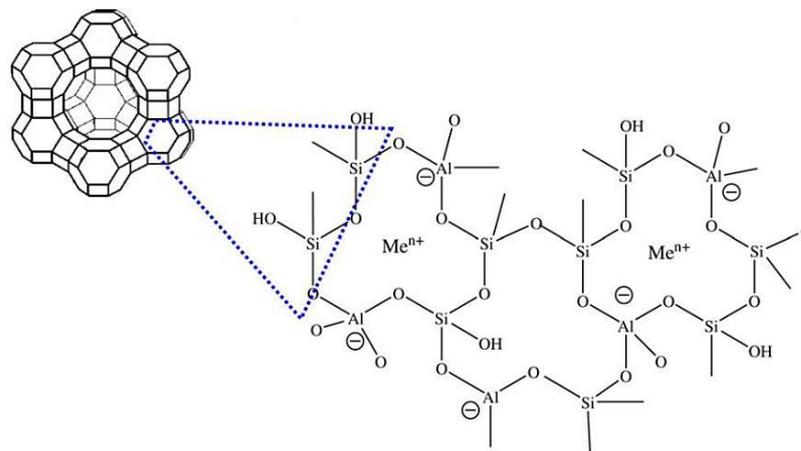
Alguns anos depois, Friedel definiu que a estrutura das zeólitas desidratadas consistia em um sistema poroso e possuía a capacidade de obstruir líquidos tais como álcool, benzeno e clorofórmio. Grandjean, em 1909, observou que a chabazita desidratada adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas. Em 1925, Weigel e Steinhoff reportaram pela primeira vez o efeito de peneira molecular a partir da observação de que a chabazita desidratada adsorvia rapidamente água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas excluía acetona, éter e benzeno. Em 1930, a primeira determinação de estrutura de zeólita foi feita por Taylor e Pauling e em 1932, McBain designou o termo “peneira molecular” para definir sólidos porosos que atuam como peneiras em escala molecular (MCBAIN, 1932; FLANIGEN, 2001).

Na década de 40, Milton junto com seus colaboradores desenvolveram nos laboratórios da *Union Carbide* o método de síntese hidrotérmica, utilizando fontes solúveis de silício e alumínio em meio fortemente alcalino e condições mais brandas de temperatura (em torno de 100°C) e pressão autógena (MILTON, 1989). Durante o período entre o final dos anos 60 e dos anos 70, surgiram diversas zeólitas sintéticas de alta sílica, como a zeólita beta e a série ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), que deu origem a materiais de ampla aplicação industrial, como a ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12. Este aumento na variedade de zeólitas foi resultado da aplicação de compostos orgânicos, como sais quaternários de amônio e aminas. (GUINET; RIBEIRO, 2004).

3.2 ESTRUTURA DAS ZEÓLITAS

As unidades estruturais básicas que formam uma zeólita são os tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , conectados entre si por átomos de oxigênio, como representado na Figura 1 (CARVALHO, 2013). Os tetraedros são as menores unidades estruturais nas quais as zeólitas podem ser divididas (HAGEN, 2006), sendo a ligação T-O-T bastante flexível, possibilitando a formação de grande variedade de estruturas zeolíticas (LOBO, 2003).

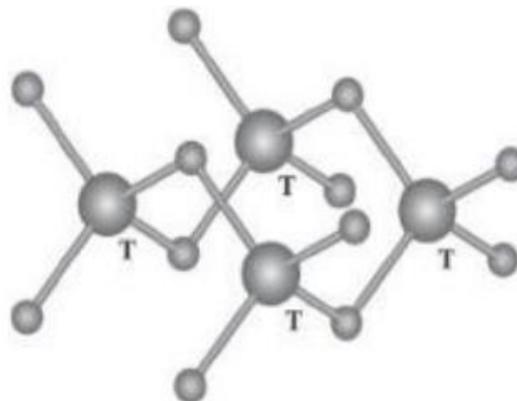
Figura 1 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.



Fonte: VALDES; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006.

Cada átomo central de um tetraedro está ligado a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está ligado a dois tetraedros, em uma estrutura tridimensional, Figura 2. Estes tetraedros são denominados de “unidade primária de formação” (GIANNETTO, 1990).

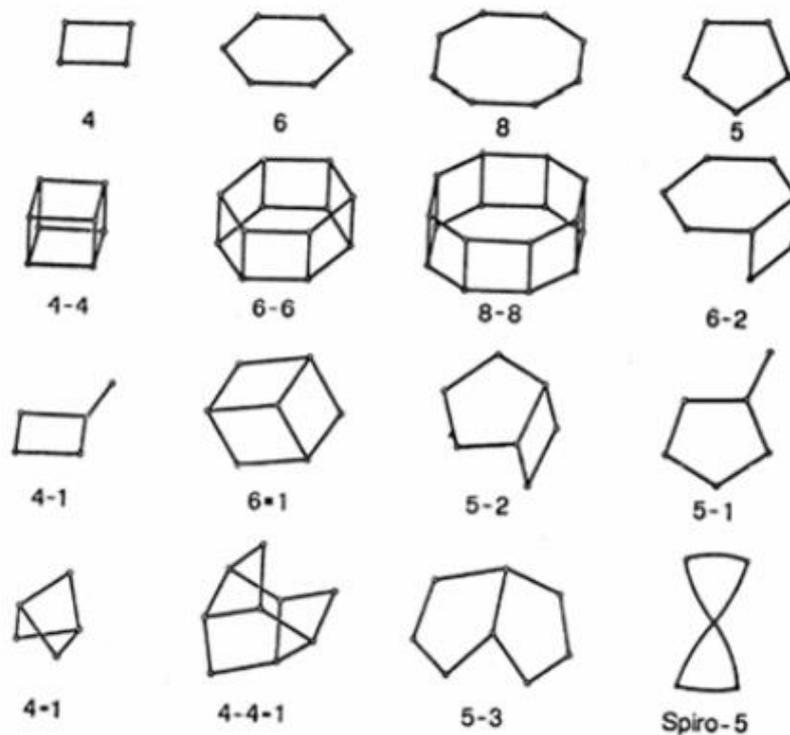
Figura 2 - Estrutura molecular de uma zeólita.



Fonte: BRAGA; MORGON, 2007.

A unidade primária de construção da zeólita é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente de silício e alumínio. É difícil conceber a construção de uma estrutura espacial contínua e completa através de uma simples combinação de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- . A fim de visualizar mais facilmente a estrutura espacial das zeólitas, Barrer sugeriu a existência de unidades secundárias de construção (*secondary building units* - SBU), formadas por polígonos e poliedros de tetraedros TO_4 . Este conceito foi ampliado por Meier e, atualmente, considera-se a existência de 16 dessas unidades, como mostrado na Figura 3 (MONTEIRO, 1995).

Figura 3 - Unidades secundárias de construção (SBU).



Fonte: MONTEIRO, 1995.

A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) identifica cada estrutura com um código de três letras. Materiais diferentes podem ser classificados com um mesmo código, uma vez que não são consideradas diferenças na composição, simetria e dimensões reais das células unitárias (LOBO, 2003; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007). A lista dos tipos de estruturas zeolíticas (Figura 4), publicadas no site da IZA, continua em expansão.

Figura 4 - Tipos de estruturas zeolíticas

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB
EDI	EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EFW	EWO	EWS	-EWT
EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU
IFW	IFY	IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW
IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	JZO	KFI	LAU
LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP
MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF
MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR
PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS	PSI	PTO	PTT	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO
-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN
SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF
SOR	SOS	SOV	SSF	-SSO	SSY	STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR
TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET
VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON							

Fonte: IZA, 2023.

3.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

A classificação das zeólitas pode ser feita com base em sua estrutura cristalina. Existem diversas estruturas zeolíticas conhecidas, sendo a mais comum a estrutura tipo faujasita, também conhecida como zeólita Y. Outras estruturas comuns incluem as zeólitas A, X, ZSM-5, Beta, entre outras. Cada uma dessas estruturas tem suas próprias características físicas e químicas que as tornam adequadas para diferentes aplicações (PANG *et al.*, 2010).

A classificação das zeólitas também pode ser feita com base em sua composição química. A maioria das zeólitas é composta por alumínio, silício e oxigênio, mas podem conter outros elementos em sua estrutura, como zinco, ferro, titânio, entre outros. As zeólitas que contêm alumínio em sua estrutura são conhecidas como zeólitas aluminossilicatas (PANG *et al.*, 2010).

Outro fator importante na classificação das zeólitas é o tamanho dos poros em sua estrutura. As zeólitas com poros grandes são conhecidas como zeólitas microporosas, enquanto aquelas com poros menores são chamadas de zeólitas mesoporosas. As zeólitas microporosas são comumente utilizadas em processos de adsorção e catálise, enquanto as zeólitas mesoporosas são mais adequadas para a separação de moléculas maiores (ALENCAR, 2017).

As zeólitas são classificadas de acordo com a sua estrutura, através do tamanho dos seus poros conforme mostra a Tabela 1:

Tabela 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Classificação	Diâmetro dos poros (nm)
Poros pequenos	0,3 – 0,5
Poros médios	0,5 – 0,6
Poros grandes	0,6 – 0,9
Poros extragrandes	> 0,9

Fonte: MEIER; OLSON; BAERLOCHER., 1996.

As zeólitas também são classificadas, conforme a composição química, de acordo com a razão Si/Al, conforme descrito na Tabela 2:

Tabela 2 - Classificação das zeólitas de acordo com a composição química.

Classificação	Razão Si/Al
Baixa sílica	$\text{Si/Al} \leq 2$
Sílica intermediária	$2 \leq \text{Si/Al} \leq 5$
Alta sílica	$\text{Si/Al} > 5$

Fonte: BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001.

3.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS

Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais (joalheria). O advento das zeólitas sintéticas e a descoberta de grandes bacias sedimentares vieram, todavia, alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações. Hoje, mais de 200 zeólitas já foram sintetizadas, enquanto que na natureza só foram encontradas cerca de quatro dezenas (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Algumas das principais aplicações das zeólitas incluem:

1. **Catalisadores:** As zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores em processos industriais devido à sua estrutura porosa, que permite que moléculas de tamanho específico sejam adsorvidas. Essas moléculas adsorvidas podem ser transformadas quimicamente em produtos desejados, como gasolina, diesel, produtos químicos, entre outros (CORMA; GARCIA, 2008).
2. **Trocadores de íons:** As zeólitas são usadas como trocadores de íons em processos industriais e em sistemas de tratamento de água. Esses materiais são capazes de

trocar íons em solução por outros íons e são utilizados em processos de purificação, separação e concentração de soluções (OCAMPO-PÉREZ; PALOMINO-MERINO; VILLARROEL-ROCHA, 2016)

3. Adsorventes: As zeólitas são utilizadas como adsorventes em processos de purificação de gases, separação de hidrocarbonetos e adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs) e compostos orgânicos clorados (COCs) (XU; SONG; ANDRESEN, 2015)
4. Cargas em materiais compósitos: As zeólitas são utilizadas como cargas em materiais compósitos, como polímeros, cimentos e cerâmicas. Elas podem melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira desses materiais (NAIK *et al.*, 2018).

A composição da estrutura zeolítica influencia suas propriedades químicas. A proporção de alumínio afeta a distribuição da densidade de carga negativa, a capacidade de troca iônica, a força de sítios de Brønsted, a estabilidade térmica, a hidrofobicidade e as dimensões das celas unitárias (LOBO, 2003; WEITKAMP, 2000). O teor de alumínio pode variar em uma grande faixa, sendo proposto por Lowenstein que a razão Si/Al mínima é igual a 1, por causa da repulsão de cargas negativas entre tetraedros de alumínio adjacentes (PANG *et al.*, 2010; PAYRA; DUTTA, 2003).

Zeólitas também são peneiras moleculares, pois controlam quais moléculas podem ingressar ou sair de seus poros e, portanto, acessar ou partir dos sítios catalíticos. Essa ação geralmente é conhecida como seletividade de forma e pode conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; SMART; MOORE, 1995).

3.5 ZEÓLITAS ZSM-12

As zeólitas sintéticas, em particular, têm recebido muita atenção nos últimos anos devido à sua alta superfície específica e propriedades catalíticas únicas. Entre as zeólitas sintéticas, a ZSM-12 é uma das mais importantes, devido à sua estrutura microporosa altamente ordenada e sua capacidade de catalisar uma ampla variedade de reações químicas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

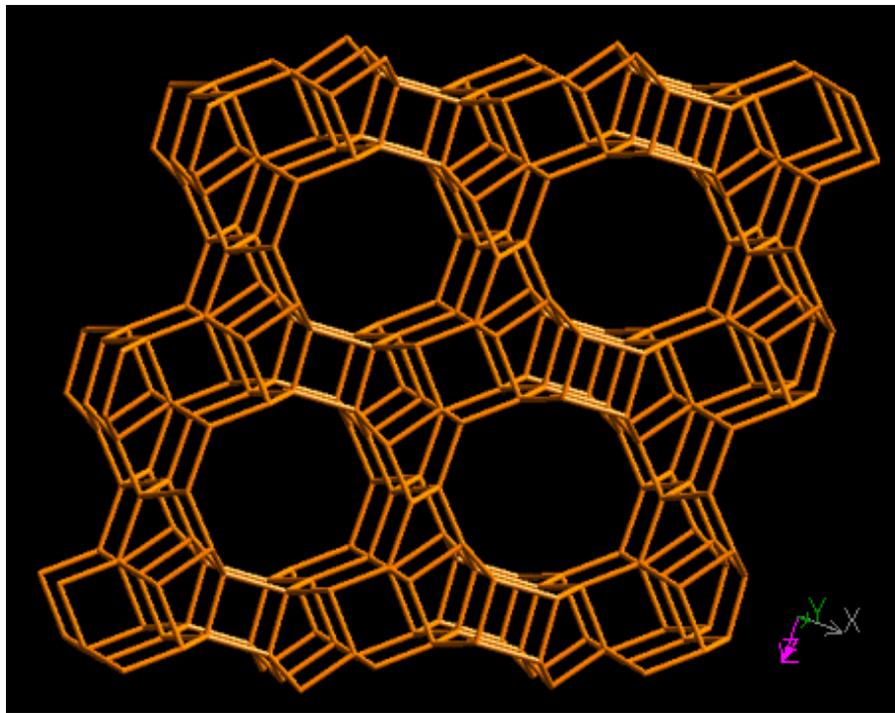
A família das zeólitas ZSM começou a ser produzida em 1972 pelas indústrias *Mobil* e *Union Carbide*, através da inserção de “templates” ou “direcionadores orgânicos” nas suas

sínteses. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (SZOSTAK, 1989).

A ZSM-12 pertence à família pentasil com estrutura do tipo MTW. É uma zeólita que contém tipicamente alto teor de silício e foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin em 1974 (ROSINSKI; RUBIN, 1974). Possui um sistema unidimensional de canais lineares e paralelos com aberturas ligeiramente elípticas delimitadas por anéis de 12 membros (tetraedros TO_4 , T = Si ou Al) e diâmetro médio de $5,7 \times 6,1 \text{ \AA}$ na direção cristalográfica $[0 1 0]$, como mostra a Figura 5 (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

A ZSM-12 apresenta-se em um sistema cristalino monoclinico, pertencendo ao grupo espacial $C12/c1$, com $a = 24,863 \text{ \AA}$, $b = 5,012 \text{ \AA}$, $c = 24,328 \text{ \AA}$ e $\beta = 107,72^\circ$ (BAERLOCHER, MCCUSKER, OLSON, 2007).

Figura 5 - Estrutura Tridimensional da Zeólita ZSM-12



Fonte: IZA, 2023.

3.5.1. Aplicações das Zeólitas ZSM-12

Uma das principais aplicações da ZSM-12 é como catalisador em processos de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, que é uma técnica utilizada na indústria petroquímica para converter petróleo bruto em produtos químicos de valor agregado, como gasolina e diesel. A ZSM-12 é capaz de produzir hidrocarbonetos de baixo peso molecular a

partir de hidrocarbonetos de alto peso molecular, devido à sua alta seletividade e estabilidade térmica (BATES, S. A. *et al.*, 2014; SUN, P. *et al.* 2010).

Outra aplicação importante da ZSM-12 é como catalisador em reações de isomerização de hidrocarbonetos, que é um processo usado para transformar hidrocarbonetos lineares em hidrocarbonetos ramificados, que têm maior valor comercial e melhores propriedades de combustível. A ZSM-12 é capaz de catalisar essa reação com alta seletividade, produzindo uma mistura de hidrocarbonetos altamente ramificada (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Além disso, a ZSM-12 também é usada na adsorção de gases, especialmente na remoção de dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) de correntes de gás natural e de biogás. A estrutura microporosa da ZSM-12 permite que ela seletivamente adsorva moléculas de CO₂ e H₂S, enquanto deixa passar outros gases, tornando-a uma opção atraente para o tratamento de correntes de gás natural e biogás (TRINH, Q.; KIM, S. H.; MOK, Y. S., 2016; COSOLI, P. *et al.*, 2008).

Recentemente, zeólitas do tipo MTW (Si/Al = 100) de tamanho nanométrico (abaixo de 240 nm) exibiram uma conversão mais elevada na metilação de 2-metilnaftaleno (2-MN) sob condições de reação de alta pressão, utilizando um reator de tipo descontínuo (WATANABE *et al.*, 2017).

3.6 SÍNTESE DE ZEÓLITAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

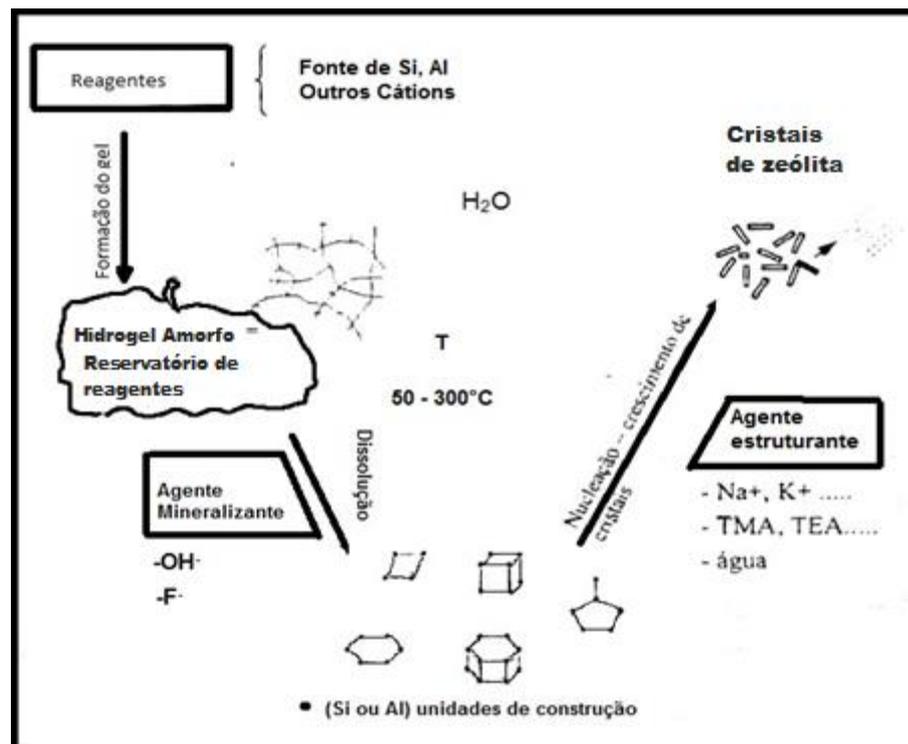
O método hidrotérmico é um processo de síntese que envolve a utilização de uma solução aquosa de sais de silício e alumínio, juntamente com outros aditivos, que é aquecida a altas temperaturas e pressões em um recipiente selado. Durante a síntese, os átomos de silício e alumínio se combinam em uma rede cristalina tridimensional, formando a estrutura porosa das zeólitas (BRAGA *et al.*, 2012).

A síntese hidrotérmica é muito utilizada para a obtenção de materiais cristalinos, especialmente as zeólitas. Isto porque as condições hidrotérmicas podem aumentar a capacidade de solubilização da água, aumentar a solubilidade dos reagentes e, assim, melhorar a reatividade dos materiais fontes de silício e alumínio, levando à dissolução e ao rearranjo do gel primário formado na primeira fase, o que resulta num aumento da velocidade de nucleação e de cristalização (XU *et al.*, 2007).

A Figura 6 mostra uma representação esquemática da formação de uma zeólita, partindo dos reagentes até chegar ao produto final cristalino (COSTA, 2012):

1. Os reagentes, geralmente não cristalino, contendo os elementos estruturais (Si e Al no caso das zeólitas) são misturados com um reagente fornecedor de cátions, normalmente num meio básico (pH elevado). Esta mistura dá origem à formação de um gel por dissolução dos reagentes de partida em espécies monoméricas e oligoméricas de silicato e aluminato.
2. A mistura reacional, ou gel é aquecida, geralmente a temperaturas entre 50°C e 300°C, numa autoclave selada. Deste modo a pressão de trabalho é a pressão autogerada.
3. Os reagentes permanecem “amorfo” durante algum tempo (período de indução), mesmo depois do aumento de temperatura. Neste período são formados os primeiros núcleos cristalinos que devido ao reduzido tamanho não são detectados por difratometria de raios X. Estes núcleos são formados a partir de espécies oligoméricas aluminossilicato precursoras específicas da estrutura zeolítica a preparar.
4. Após o período de indução, é possível detectar os primeiros cristais de zeólita.
5. Gradualmente todo o material amorfo dá origem a cristais de zeólita, os quais são posteriormente recuperados por filtração, lavagem e secagem.

Figura 6 - Esquema simplificado da síntese de zeólitas.



Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

Uma vez obtidas as zeólitas pelo método hidrotérmico, elas podem ser caracterizadas por diversas técnicas, como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura,

espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica. Essas técnicas permitem avaliar a estrutura, a morfologia, a composição química e as propriedades físicas das zeólitas.

A síntese de zeólitas ZSM-12 é um tema de grande relevância na área de materiais, uma vez que essas estruturas cristalinas microporosas possuem uma ampla variedade de aplicações em catálise, adsorção e separação de moléculas.

Durante a síntese, ocorre a formação de um gel precursor que posteriormente se cristaliza na estrutura da zeólita. Após a cristalização, a zeólita é geralmente submetida a um tratamento térmico para remover o surfactante orgânico e outras impurezas, resultando em uma zeólita pura e cristalina (CARVALHO, 2013).

A zeólita ZSM-12 pode ser sintetizada hidrotêrmicamente a partir de uma mistura reacional ($\text{pH} > 12$) contendo sílica, alumina e um cátion dos metais alcalinos (geralmente Na^+) na presença de um direcionador orgânico específico (tetraetilamônio ou metiltrietilamônio), na faixa de temperatura de 130 a 160 °C por um período de 120-180 horas (CARVALHO, 2013).

Na literatura, existem muitos relatos sobre a síntese da zeólita ZSM-12 usando vários agentes orgânicos direcionadores de estruturas:

- Rosinski e Rubin (1974), dietil sulfato e trietilamina.
- Gopal, Yoo e Smirniotis (2001), na presença do agente direcionador de estruturas, hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) sintetizaram a ZSM-12 a uma temperatura de 160 °C, em 5,5 dias, pelo método hidrotérmico, a partir de um gel com composição $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:80 \text{SiO}_2:10\text{TEAOH}:1015\text{H}_2\text{O}$.
- Giordano e Robson (2001) utilizando a seguinte composição química: $10\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:100\text{SiO}_2:2000\text{H}_2\text{O}:20\text{MTEABr}$, sendo o hidróxido de alumínio hidratado a fonte de alumínio, sintetizou a ZSM-12 em 6 dias a 140 °C.
- Yoo et al., (2003) sintetizaram a ZSM-12 em 3,5 dias a uma temperatura de 160 °C na presença do brometo de tetraetilamônio.
- Masoumifard, Kaliaguine e Kleitz (2016) sintetizaram ZSM-12 a 160 °C em 5,5 dias utilizando cloreto de metiltrietilamônio (MTEACl) como agente direcionador e composição química $1 \text{SiO}_2:0.38 \text{MTEACl}:1.01 \text{Al}_2\text{O}_3:0.575 \text{Na}_2\text{O}:36 \text{H}_2\text{O}$.
- Alkyacin, Alkyacin e Bjørgen (2019), na presença do agente direcionador hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), sintetizaram ZSM-12 a temperatura de 160 °C em 5,5 dias, a partir de um gel de composição $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:80 \text{SiO}_2:12.7 \text{TEAOH}:1040 \text{H}_2\text{O}$.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. O princípio básico da difratometria de raios X é que os átomos em um sólido estão dispostos em uma ordem tridimensional repetitiva que forma um arranjo cristalino. Quando uma amostra é exposta a raios X, os raios X são difratados pela estrutura cristalina da amostra, produzindo um padrão característico de difração que é registrado pelo detector de raios X. O padrão de difração é uma representação da distribuição espacial dos átomos na amostra. (FORMOSO *et al.*, 1985).

Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar (SILVA, 2009):

- a) Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- b) Identificação e análise quantitativa de fases;
- c) Determinação de parâmetros da cela unitária;
- d) Determinação da textura e tamanho dos cristalitos.

A difratometria de raios X é uma técnica não-destrutiva e não-invasiva, o que significa que a amostra não é alterada durante a análise, permitindo que a mesma amostra seja analisada várias vezes. A técnica também é altamente sensível e precisa, permitindo que pequenas mudanças na estrutura cristalina sejam detectadas (FORMOSO *et al.*, 1985).

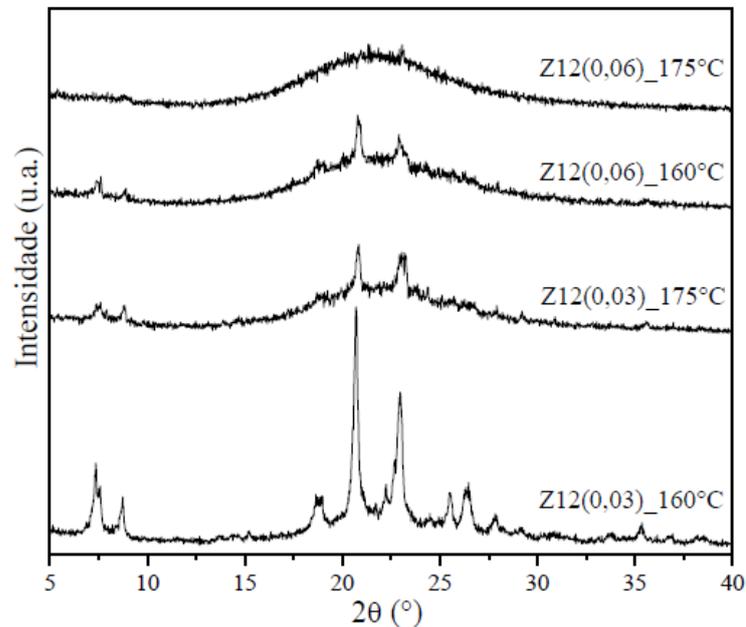
O material pode ser analisado na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares, a técnica apresenta também suas limitações, dentre elas (SILVA, 2009):

- a) Usada apenas em materiais cristalinos. Materiais amorfos geralmente não reproduzem difração proveitosa.
- b) Picos sobrepostos podem atrasar a identificação na análise quantitativa.
- c) Efeitos de matriz: materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados.
- d) Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores.

A Figura 7 ilustra um difratograma de raios X de uma zeólita ZSM-12 sintetizada por Carvalho (2013), com razões TPOAC (surfactante)/SiO₂ de 0,03 e 0,06 a 160 e 175 °C. Nota-

se que cada difratograma possui perfis únicos. Muitas informações podem ser obtidas a partir de um perfil de difração: a estrutura topológica de um material, o tamanho aproximado do cristal, tensão ou estresse no material, a extensão aproximada da substituição de heteroátomos, cristalinidade ou a presença de distúrbio de empilhamento, dentre outras (BURTON, 2009).

Figura 7 - Difratograma de raios x da Zeólita ZSM-12.



Fonte: CARVALHO, 2013.

3.7.2 Refinamento de estruturas pelo método Rietveld (MR)

O método Rietveld é uma técnica utilizada na análise de difratometria de raios X para determinar a estrutura cristalina de materiais. Ele foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo Rietveld na década de 1960 e desde então se tornou uma ferramenta amplamente utilizada na pesquisa em materiais. A técnica é baseada na comparação entre os padrões de difração observados experimentalmente e os padrões teóricos calculados a partir de um modelo da estrutura cristalina do material em questão. O objetivo é ajustar o modelo para que ele se ajuste melhor aos dados experimentais, minimizando a diferença entre os dois padrões. O que o MR define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica (KNAST, 2000).

O método Rietveld é particularmente útil para estudar materiais policristalinos, que consistem em múltiplas regiões cristalinas com diferentes orientações. Ele permite separar os padrões de difração correspondentes a cada uma dessas regiões e determinar suas estruturas

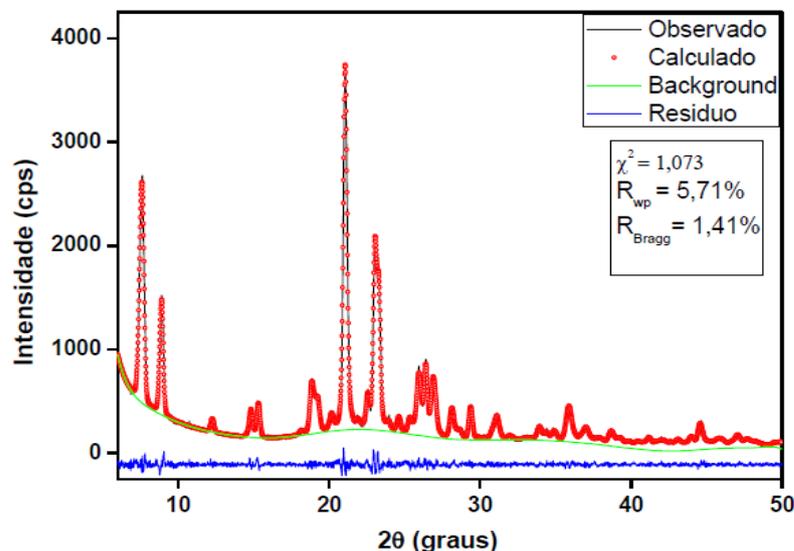
crystalinas separadamente. A análise Rietveld pode ser uma ferramenta poderosa para a caracterização de materiais em diversos campos, incluindo a física, a química e a engenharia de materiais (CARVALHO, 2013).

Para realizar a análise Rietveld, são necessários dados experimentais de difração de raios X, um modelo inicial da estrutura cristalina do material e um programa de ajuste que permita calcular os padrões teóricos e realizar o ajuste dos parâmetros do modelo. Através do MR torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e numa análise mais profunda é possível determinar o tamanho de grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases (KNAST, 2000).

Durante o refinamento, devem ser observados alguns índices de confiabilidade como os índices R_{wp} , χ^2 , relacionados ao perfil, e R_{Bragg} , relacionado à estrutura cristalina que está sendo refinada, ao final desse processo, χ^2 deve estar próximo de 1 (ALENCAR, 2017). Contudo, o critério principal para o julgamento da qualidade do refinamento é o ajuste do padrão calculado dos dados experimentais, verificado pela sobreposição dos respectivos difratogramas (CARVALHO, 2013).

A Figura 8 apresenta o resultado do refinamento pelo método de Rietveld, com a sobreposição dos padrões experimental (preto) e calculado (vermelho) de uma zeólita ZSM-12 refinada por Alencar (2017). Pode-se observar que a sobreposição dos respectivos difratogramas junto com o χ^2 próximo de 1 confirma a elevada cristalinidade da zeólita.

Figura 8 - Refinamento de Rietveld da zeólita ZSM-12.



Fonte: ALENCAR, 2017.

3.7.3 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

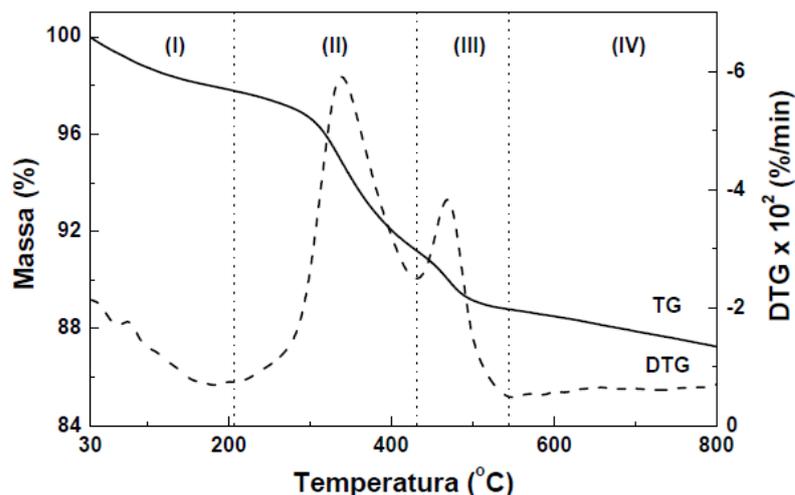
A análise termogravimétrica (TG/DTG) é uma técnica analítica utilizada para determinar a perda de massa e as mudanças na composição química de uma amostra quando submetida a um programa controlado de temperatura. Além da curva TG, a análise termogravimétrica também pode gerar a curva DTG, que representa a derivada da curva TG em relação à temperatura. A curva DTG é útil para identificar as mudanças na taxa de perda de massa da amostra, o que pode ser indicativo de mudanças na composição química (DENARI, 2012).

O objetivo principal da análise termogravimétrica é determinar a temperatura em que ocorrem as reações químicas ou mudanças físicas na amostra. A perda de massa é medida por meio de uma balança sensível e as mudanças na composição química são identificadas por meio de técnicas espectroscópicas. Pode-se dizer que o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada (DENARI, 2012).

Essa análise é utilizada para estudar a influência da temperatura nas propriedades físico-químicas na amostra, identificando as faixas de temperatura nas quais acontecem transformações, como por exemplo, onde ocorrem os processos de decomposição, mudança cristalina e sinterização, entre outros (WEITKAMP, 2000).

A Figura 9 apresenta as curvas TG/DTG características de uma estrutura zeolítica sintetizada com agente direcionador de estrutura por Silva (2004).

Figura 9 - Curvas de TG/DTG da zeólita ZSM-12 sintetizada com direcionador orgânico.



Fonte: SILVA, 2004.

3.7.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET

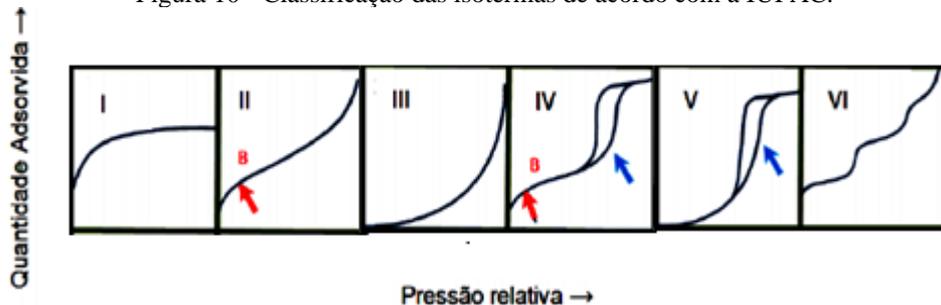
O método de adsorção gasosa é baseado na determinação da quantidade de gás inerte (N_2), requerido para formar uma camada sobre a superfície do catalisador a uma temperatura constante, tendo o objetivo de determinar a área superficial do material. O método é baseado na teoria de adsorção física de gases, que é amplamente utilizada para caracterizar a superfície de materiais sólidos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A adsorção é o processo pelo qual moléculas de gás se acumulam na superfície de um sólido. A dessorção é o processo inverso, no qual as moléculas de gás são liberadas da superfície do sólido. A quantidade de gás adsorvido ou dessorvido depende da pressão, temperatura e propriedades do sólido (GUIMARÃES, 2006).

A teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller) é baseada na suposição de que as moléculas de gás se adsorvem em camadas sucessivas na superfície do sólido. A área superficial específica pode ser determinada a partir da análise dos dados de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão. A isoterma de adsorção de nitrogênio é geralmente representada em um gráfico de volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa de nitrogênio. A partir dessa curva, é possível obter a área superficial específica do sólido. Inúmeros autores afirmam que os resultados obtidos têm significado físico e refletem a realidade, sendo este método considerado padrão para a determinação de áreas superficiais de sólidos (GUIMARÃES, 2006).

A classificação das isotermas de adsorção proposta pela IUPAC (Figura 10) fornece um guia destinado a interpretar as isotermas para caracterização estrutural: i) Tipo I – adsorventes microporosos; ii) Tipo II - adsorventes não porosos e macroporosos; iii) Tipo III e Tipo V – não há identificação da multicamada com interações fracas adsorvente-adsorvatos; iv) Tipo IV – adsorventes mesoporosos; e vi) Tipo VI – representa a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa altamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 10 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.



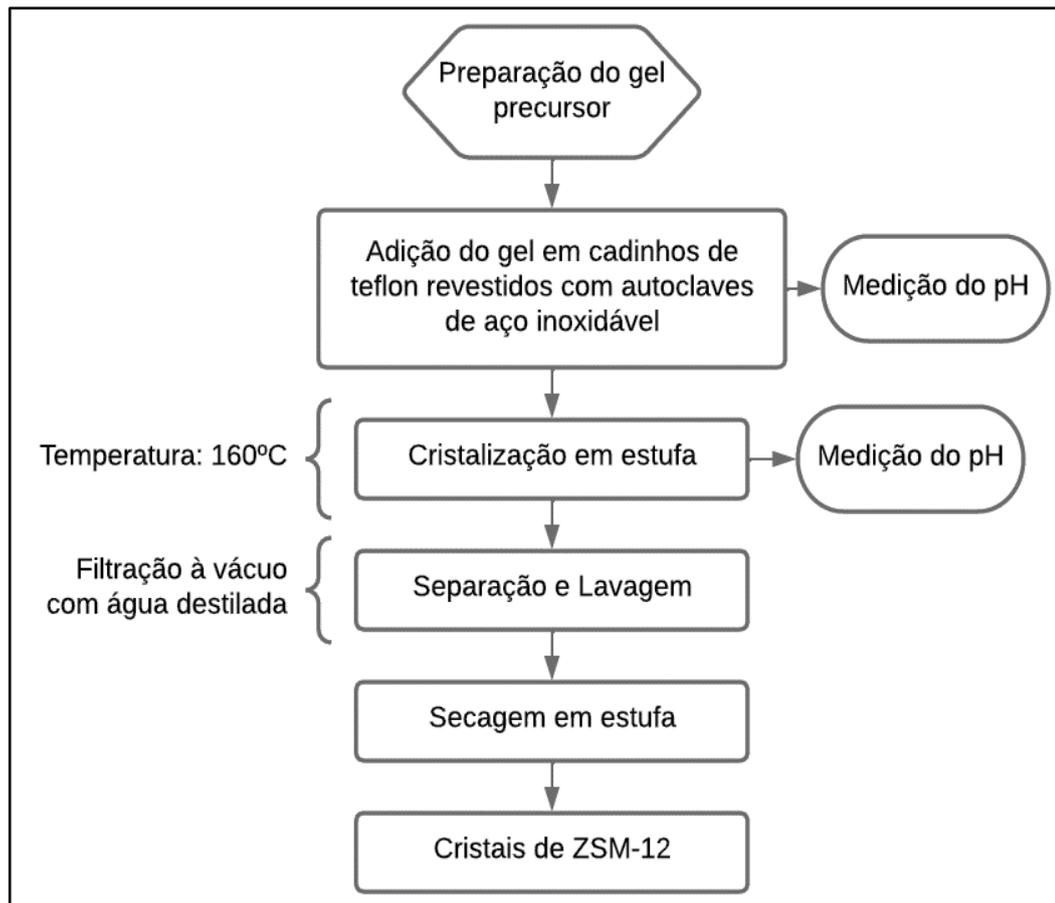
Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DA ZSM-12 PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

A síntese da zeólita ZSM-12 foi realizada pelo método hidrotérmico, que consiste basicamente em três etapas: preparação do gel precursor, cristalização e separação, lavagem e secagem do produto, conforme o fluxograma da Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma da síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico.



Fonte: Adaptado de Alencar, 2017.

Para fins de comparação, foram utilizadas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) de 100 e 150, variando a razão do direcionador em 0,15, 0,20 e 0,25, com a temperatura fixa de 160 °C. Para as sínteses com n-butilamina, a razão n-butilamina/ SiO_2 foi fixada em 0,3. A Tabela 3 relaciona os reagentes utilizados nas sínteses com suas respectivas fontes.

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses da ZSM-12.

Fonte	Reagente	Características
Silício	Sílica gel 60	95% de teor de pureza, Fluka
Alumínio	Aluminato de Sódio	53% de teor de pureza, Merck
Sódio	Hidróxido de Sódio	98% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Agente orgânico direcionador de estrutura	Cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl	97% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Amina	n-butilamina	99,5% de teor de pureza, Sigma-Aldrich
Solvente	Água destilada	-

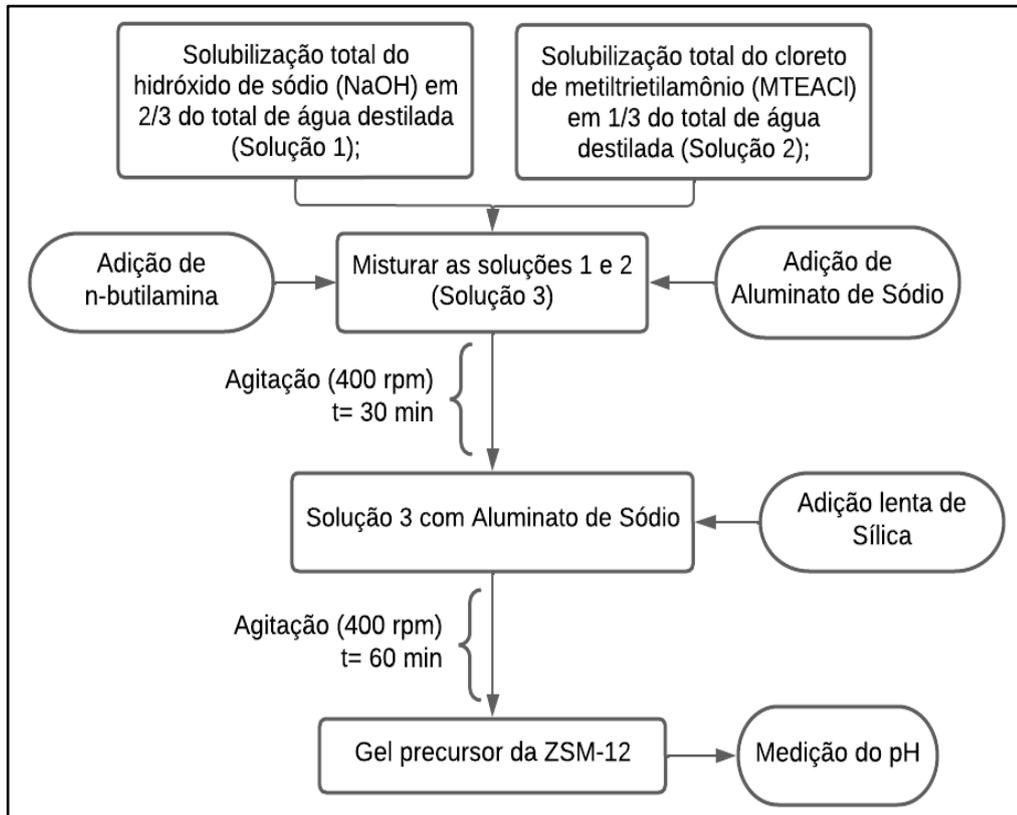
Fonte: Autora, 2023.

Para obtenção do gel precursor para a síntese da ZSM-12, foram realizados os seguintes passos:

1. Solubilização total do hidróxido de sódio (NaOH) em 2/3 do total de água destilada, sob agitação de 400 rpm, obtendo a Solução 1;
2. Solubilização total do cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) em 1/3 do total de água destilada, sob agitação de 400 rpm, obtendo a Solução 2;
3. Mistura da Solução 1 com a Solução 2, sob agitação de 400 rpm, obtendo a Solução 3;
4. Adição de aluminato de sódio a Solução 3 e de n-butilamina (para a síntese com presença n-butilamina), obtendo a Solução 4;
5. Agitação da Solução 4 a 400 rpm por 30 minutos;
6. Adição lenta de sílica à Solução 4, obtendo a Solução 5;
7. Agitação da Solução 5 a 400 rpm por 60 minutos.

A Figura 12 ilustra, através de um fluxograma, o procedimento descrito anteriormente.

Figura 12 - Preparação do gel precursor da ZSM-12.



Fonte: Adaptado de Alencar, 2017.

Para o processo de cristalização, o gel foi transferido quantitativamente para cadinhos de teflon, cada cadinho introduzido em uma autoclave de aço inoxidável e o conjunto colocado em estufa a 160 °C por determinados intervalos de tempo. Após esses períodos, cada conjunto foi retirado da estufa, resfriado até temperatura ambiente e realizada a medição de pH.

Na terceira etapa do método hidrotérmico, a fase sólida presente no cadinho foi separada por filtração a vácuo, lavando com água destilada até obter um pH próximo ao neutro. Em seguida, o sólido retido no papel filtro foi transferido, junto com o papel filtro, para placas de Petri, e submetido a secagem em estufa a 100 °C por 24 h.

Para a realização das caracterizações, foram utilizadas as amostras mais promissoras de cada síntese, identificadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Código das amostras de ZSM-12 e composição das sínteses.

Código	Razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR)	Razão MTEACl/SiO₂	Razão n- butilamina/SiO₂	T (°C)	Tempo (h)
Z12_01	100	0,15	-	160	96
Z12_02	100	0,20	-	160	96
Z12_03	100	0,25	-	160	120
Z12_04	150	0,15	-	160	120
Z12_05	150	0,20	-	160	72
Z12_06	150	0,25	-	160	120
Z12_nbut_01	100	0,15	0,3	160	120
Z12_nbut_02	100	0,20	0,3	160	120
Z12_nbut_03	100	0,25	0,3	160	144
Z12_nbut_04	150	0,15	0,3	160	96
Z12_nbut_05	150	0,20	0,3	160	120
Z12_nbut_06	150	0,25	0,3	160	96

Fonte: Autora, 2023.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO (CALCINAÇÃO)

Durante essa etapa de calcinação, ocorre a decomposição do agente orgânico direcionador de estrutura, a remoção de impurezas e de água residual. As amostras foram depositadas numa navícula de porcelana e inseridas em um forno mufla (Figura 13), sob fluxo de ar sintético constante de 130 mL/min, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min, da temperatura ambiente até 550 °C, permanecendo nessa temperatura por 6 horas.

Figura 13 - Processo de calcinação em um forno mufla.



Fonte: Autora, 2023.

4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Inicialmente, para observar a cristalinidade, verificar a formação da fase MTW e a presença de outras fases indesejadas, as amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios x (DRX). Em seguida, as amostras mais promissoras foram submetidas a análises termogravimétricas (TG/DTG), para verificar a estabilidade térmica e posteriormente a adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pelo método BET), visando determinar as propriedades texturais. Além disso, os parâmetros de rede das células unitárias da ZSM-12 com e sem n-butilamina, foram determinados através do refinamento de estrutura pelo método Rietveld.

4.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas zeólitas foi realizada através das análises de difratometria de raios X (DRX), pelo método do pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação de CuK-alfa; intensidade de corrente elétrica de 30 mA; diferença de potencial (ddp) de 30 kV e com filtro de níquel. Os dados foram obtidos no intervalo de 2θ de $3 - 40^{\circ}$, com velocidade de varredura de $2^{\circ}/\text{min}$ e incremento de $0,02^{\circ}$. Através da análise dos difratogramas de raios X gerados, foi possível comparar os picos característicos dos materiais sintetizados, com o padrão da zeólita ZSM-12 disponível no banco de dados da IZA.

4.3.2 Refinamento de estruturas pelo método Rietveld (MR)

O refinamento de estruturas foi realizado no software gratuito Maud (*Materials Analysis Using Diffraction*) para obtenção dos parâmetros de rede das células unitárias das ZSM-12 promissoras. Todos os refinamentos foram realizados utilizando o CIF (*Crystallographic Information File*) da ZSM-12 estrutura MTW disponível no site da IZA (*International Zeolite Association*).

A estrutura cristalina foi refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado se aproximasse o máximo possível do difratograma observado, possibilitando, dessa forma, a análise quantitativa de materiais policristalinos. A qualidade foi verificada pela sobreposição desses dois difratogramas e pelos valores dos parâmetros de confiabilidade obtidos ao final do refinamento.

4.3.3 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

Para a verificação da estabilidade térmica da ZSM-12, as amostras foram submetidas a análises de TG/DTG, assim como também foi comprovada a influência da faixa de temperatura na qual se observa a saída de água e/ou do agente orgânico direcionador de estruturas. A amostra a ser caracterizada foi adicionada a um cadinho de alumina em uma termobalança Shimadzu, modelo DTG 60H com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, intervalo de temperatura desde a temperatura ambiente até 800 °C e atmosfera dinâmica de N₂, sob vazão volumétrica de 50 mL/min.

4.3.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C (pelo método BET)

O método de BET (Braunauer, Emmet e Teller) determina propriedades texturais dos materiais sintetizados a partir das isotermas de adsorção, tais como: a área superficial; o volume; o tamanho. A análise foi realizada em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. As amostras foram previamente tratadas a 350 °C, sob condições de vácuo, por 12 h para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas, na faixa de P/P₀ variando de 0,01 a 1,0. A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método *t-plot*.

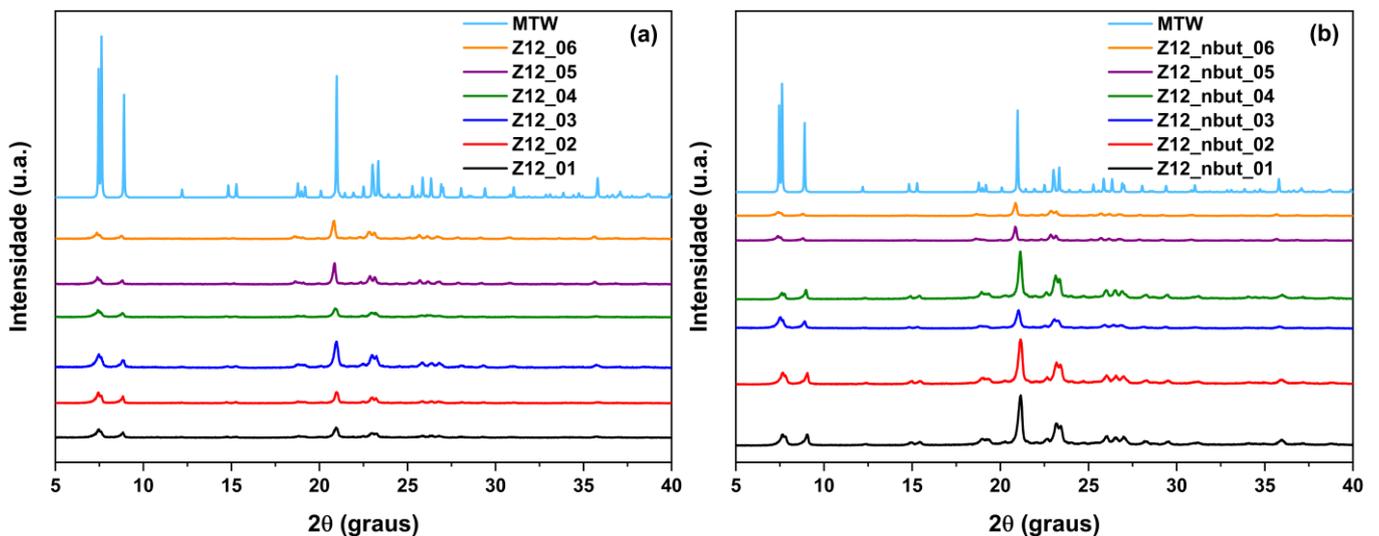
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das amostras mais promissoras das sínteses da zeólita ZSM-12, através de técnicas de caracterização: difratometria de raios X, análises termogravimétricas (TG/DTG), análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo método BET, além da realização do refinamento de estruturas pelo método Rietveld, através do software Maud.

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas foram comparados, inicialmente, com o padrão da zeólita ZSM-12 disponível no banco de dados da IZA. Através dessa comparação, observa-se a presença dos principais picos característicos da zeólita ZSM-12, sem a presença de fase contaminante. A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras promissoras de ZSM-12 sintetizadas (a) sem n-butilamina e (b) com n-butilamina.

Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas: (a) sem n-butilamina; (b) com n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

A análise dos difratogramas da Figura 10 indica que os métodos de sínteses empregados, com e sem a presença de n-butilamina, utilizando cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como agente orgânico direcionador de estrutura, foram efetivos para a produção da zeólita ZSM-12.

5.2 REFINAMENTO DE ESTRUTURAS PELO MÉTODO RIETVELD (MR)

Antes de realizar o refinamento, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico (calcinação). O refinamento de estruturas foi realizado no software gratuito Maud (*Materials Analysis Using Diffraction*) para obtenção dos parâmetros de rede das células unitárias das ZSM-12 promissoras. Todos os refinamentos foram realizados utilizando o CIF da ZSM-12 estrutura MTW disponível no site da IZA. Os difratogramas de raios X experimental e calculado das amostras com e sem n-butilamina são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld amostras sem n-butilamina.

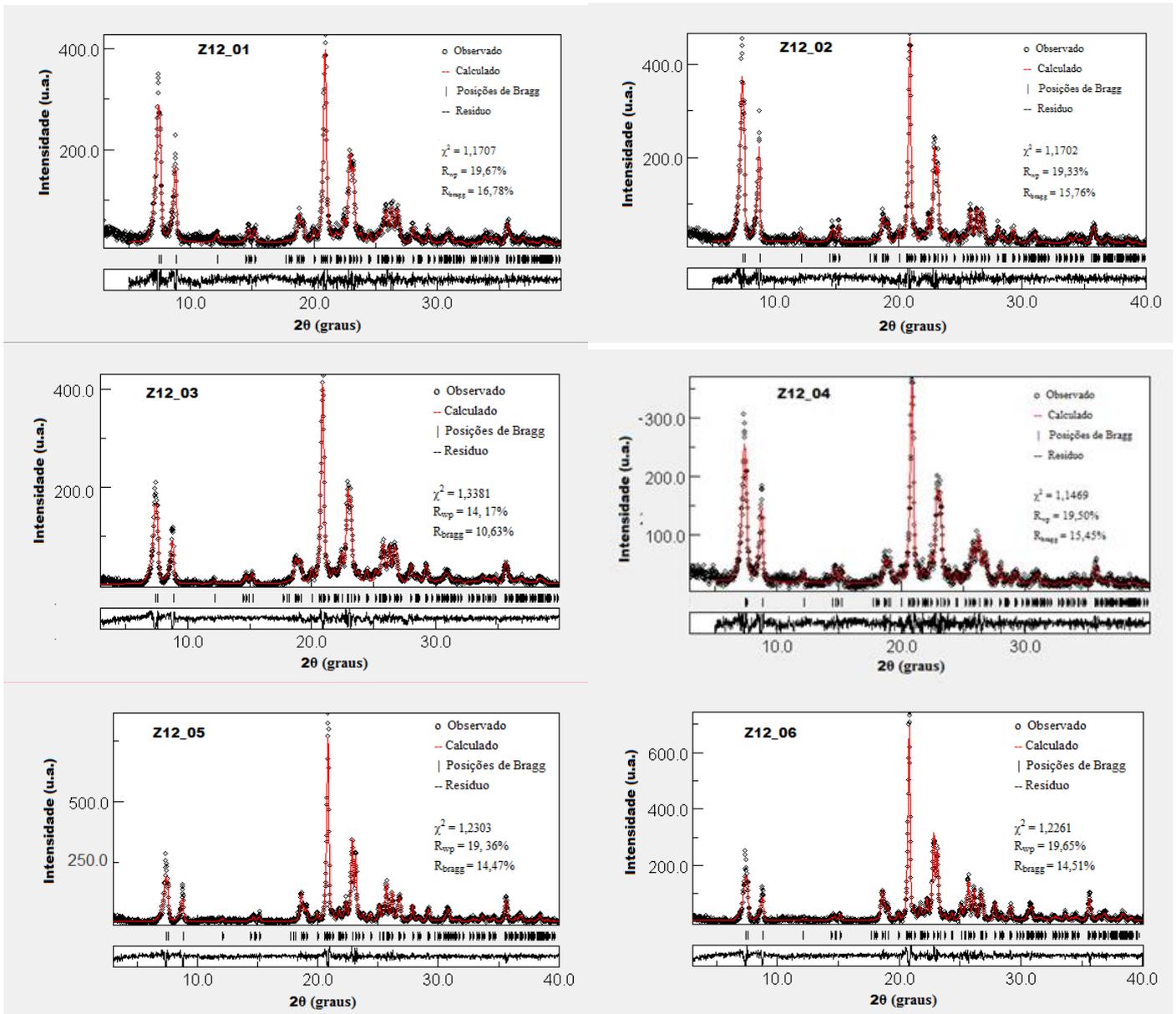
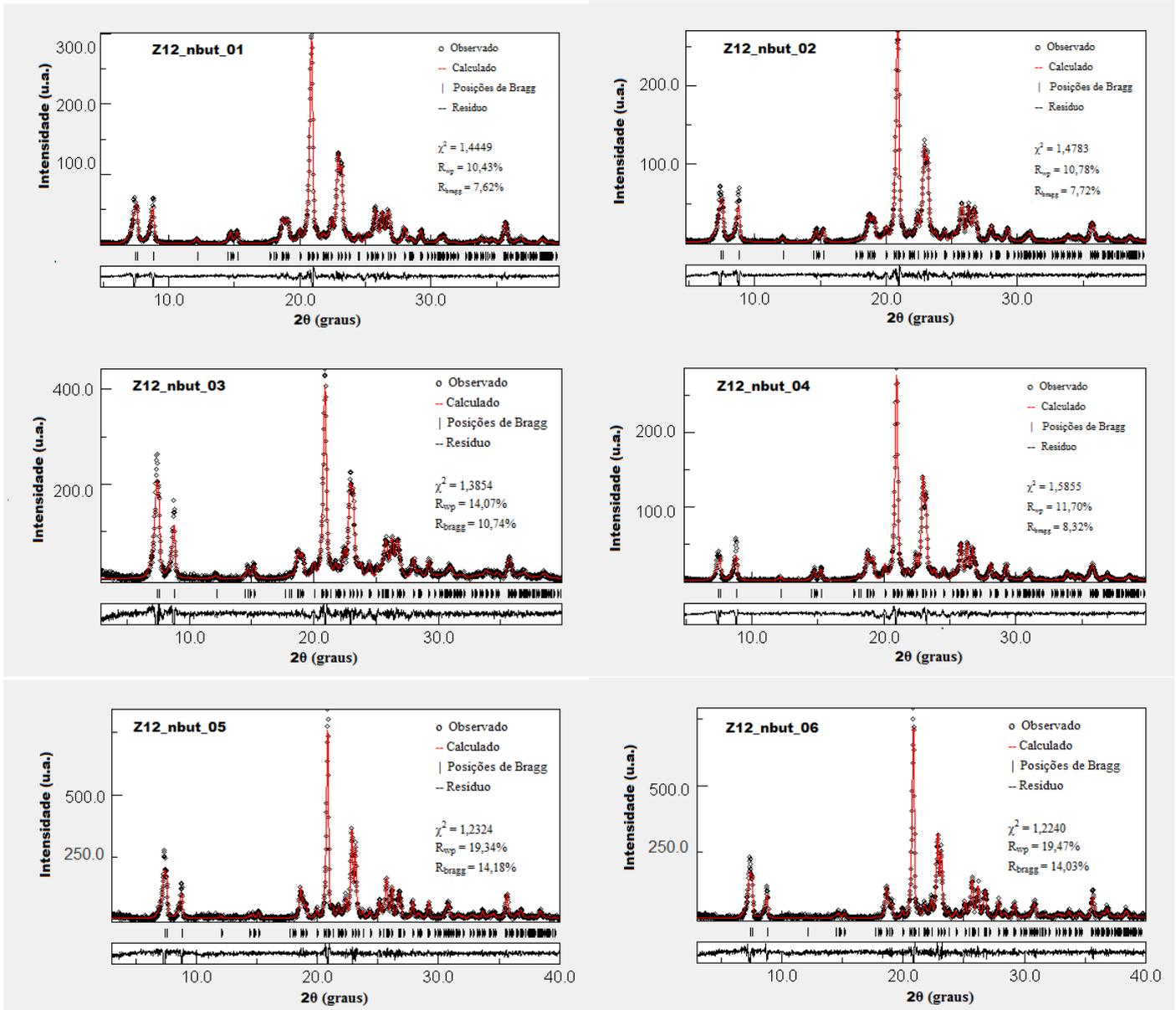


Figura 16 - Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld amostras com n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

Os parâmetros de rede cristalina e a densidade obtidos no processo de refinamento, descritos na Tabela 5, são bastante próximos dos parâmetros da fase MTW, também apresentados na tabela. Para obter um bom refinamento, o critério principal é o ajuste do padrão calculado com os dados experimentais. Desta forma, a qualidade é verificada pela sobreposição de dois difratogramas: o calculado e o observado. Os fatores de confiabilidade de refinamento de estrutura χ^2 , R_{wp} e R_{Bragg} para as amostras são considerados relativamente bons, com valores de χ^2 se aproximando de 1. Esses resultados indicam um refinamento satisfatório e confirmam a pureza da fase MTW.

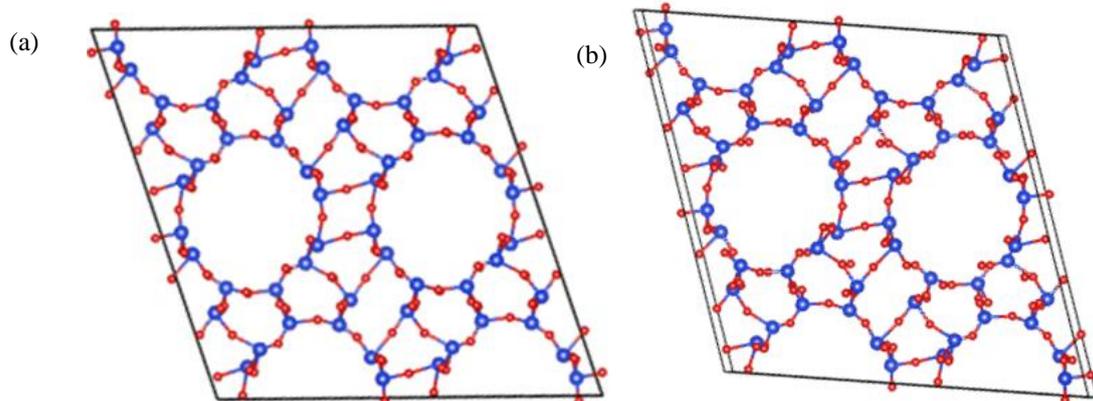
Tabela 5 - Parâmetros de rede das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Amostra	Densidade (g·cm ⁻³)	Parâmetros de rede					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Z12_01	1,92	24,9589	5,0246	24,4345	90	108,0740	90
Z12_02	1,92	24,9607	5,0109	24,4274	90	108,1233	90
Z12_03	1,91	24,9875	5,0289	24,4558	90	108,0739	90
Z12_04	1,91	24,9944	5,0324	24,4724	90	108,0303	90
Z12_05	1,90	25,0675	5,0379	24,5020	90	107,8331	90
Z12_06	1,90	25,0722	5,0374	24,4998	90	107,7962	90
Z12_nbut_01	1,91	24,9948	5,0271	24,4308	90	108,0361	90
Z12_nbut_02	1,91	25,0007	5,0268	24,4468	90	108,0894	90
Z12_nbut_03	1,91	24,9858	5,0243	24,4610	90	108,0994	90
Z12_nbut_04	1,92	24,9701	5,0069	24,4244	90	108,1306	90
Z12_nbut_05	1,90	25,0459	5,0335	24,4922	90	107,7983	90
Z12_nbut_06	1,90	25,0621	5,0378	24,5000	90	107,8390	90
Padrão MTW	1,93	24,8633	5,01238	24,3275	90	107,7215	90

Fonte: Autora, 2023.

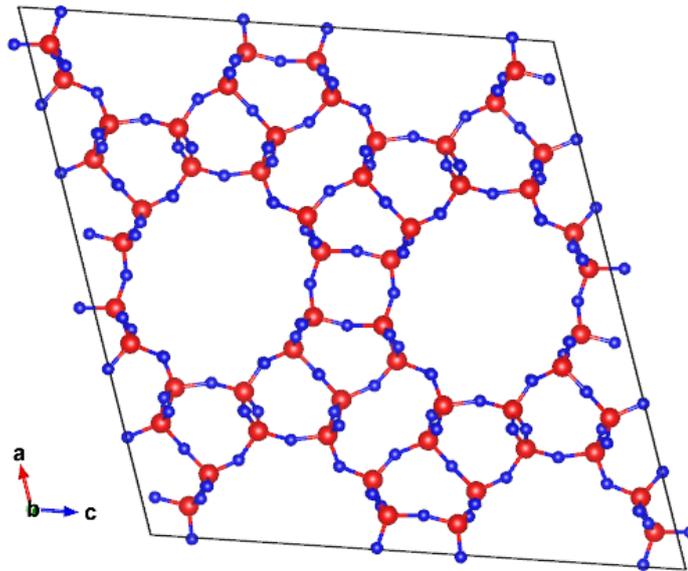
A célula unitária é definida através dos parâmetros de rede, a, b e c indicam o comprimento dos três eixos, enquanto, α , β e γ são os três ângulos existentes em um vértice da célula. Com os parâmetros da Tabela 5 foi possível criar o modelo da estrutura cristalina das amostras, uma com a presença n-butilamina e outra sem, utilizando o software Vesta. A Figura 17 apresenta os modelos obtidos, com o silício (Si) representado por átomos em vermelho e o oxigênio (O) por átomos em azul. Observa-se a semelhança dos modelos obtidos com o da estrutura MTW (Figura 18), comprovando a formação da fase.

Figura 17 - Modelo da estrutura cristalina das amostras: (a) Z12_01 e (b) Z12_nbut_01.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 18 - Modelo da estrutura cristalina MTW.



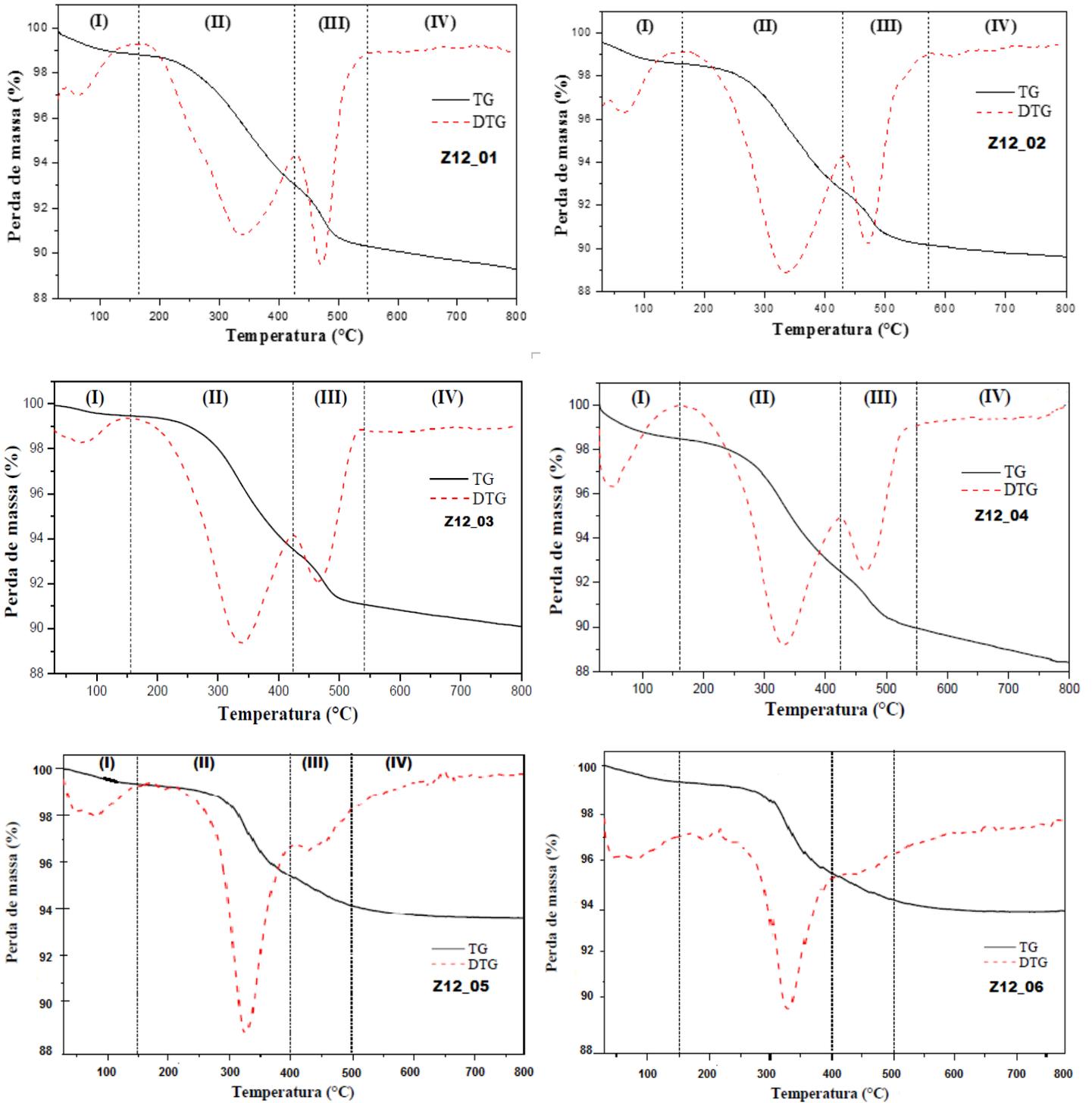
Fonte: IZA, 2023.

5.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)

As análises de TG/DTG foram realizadas para verificar a estabilidade térmica da ZSM-12 e identificar eventos para comprovar a influência da faixa de temperatura em que se observa a saída do agente orgânico direcionador de estruturas e/ou de água. Os resultados das análises termogravimétricas das sínteses mais promissoras na forma não calcinada obtidas em atmosfera de N_2 são exibidas nas Figuras 19 e 20, mostrando a remoção do direcionador orgânico MTEACl. As curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas se assemelham no comportamento às encontradas por Alencar (2017), destacando quatro eventos principais de perda de massa:

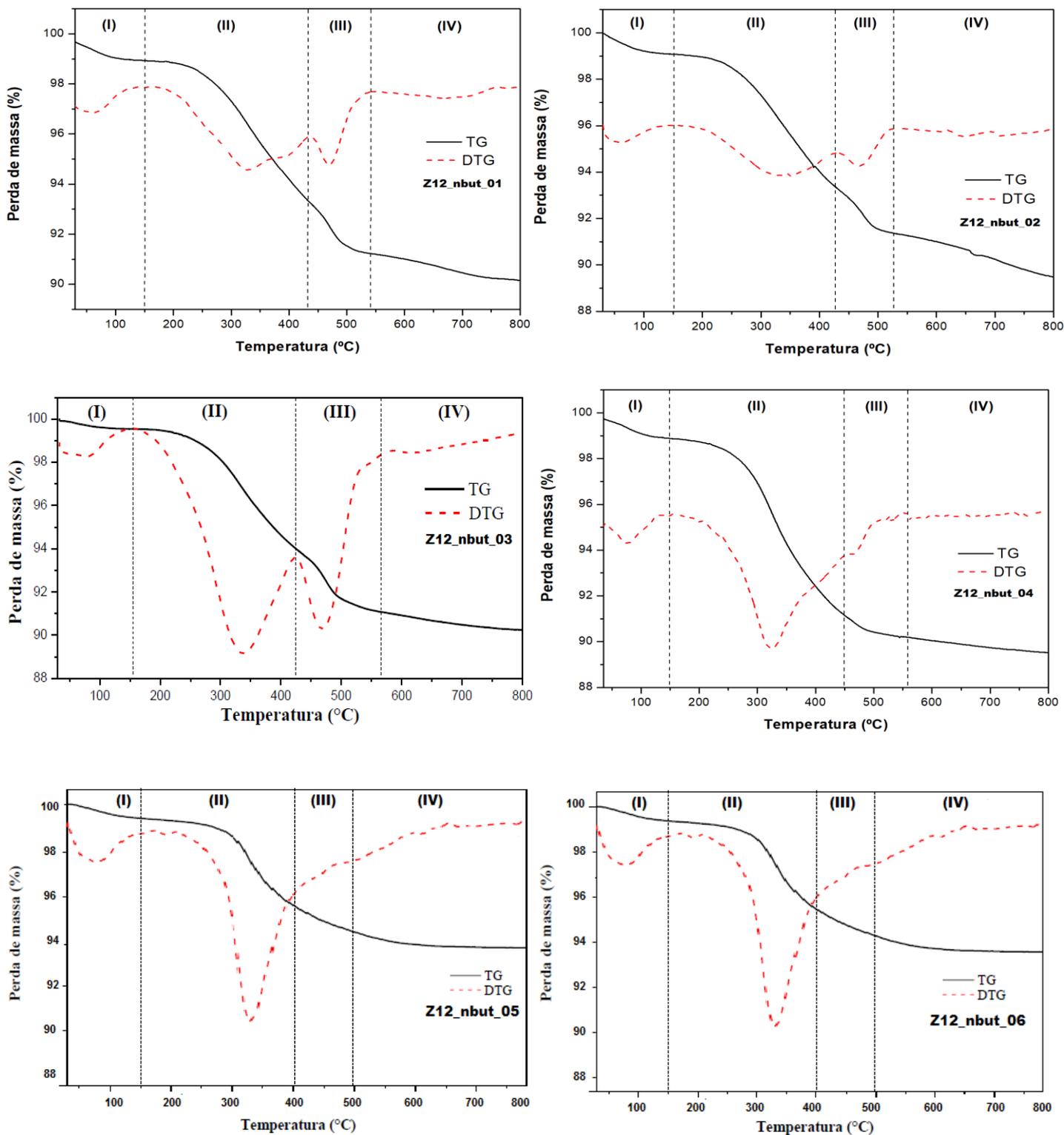
- I. Dessorção de água intracristalina ($T_{amb} - 165 \text{ }^\circ\text{C}$);
- II. Decomposição do agente orgânico direcionador MTEACl fracamente ligado à superfície ($165 - 430 \text{ }^\circ\text{C}$);
- III. Decomposição do direcionador MTEACl fortemente ligado à superfície e saída de partículas orgânicas que possivelmente compensavam cargas na estrutura zeolítica ($430 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$);
- IV. Remoção de coque e combustão de compostos amínicos (gerados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico) fortemente adsorvidos sobre os sítios ácidos ($550 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 19 - Curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) das amostras sem n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 20 - Curvas de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) das amostras com n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

Na Tabela 6 e 7 são apresentados os valores de perda de massa relativos aos diferentes eventos de decomposição das amostras para cada faixa de temperatura. Observa-se que a maior remoção do agente orgânico direcionador de estruturas acontece em temperaturas inferiores a 435 °C. A soma das perdas de massa dos eventos II, III e IV corresponde à quantidade de direcionador orgânico na amostra (ALENCAR, 2017).

Tabela 6 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12 sem n-butilamina.

Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (mg)	Porcentagem de perda de massa (%)	Total de perda de massa (mg)	Total de perda de massa (%)
Z12_01	I	T _{amb} – 165	0,172	1,171	1,574	10,712
	II	165 – 425	0,846	5,757		
	III	425 – 550	0,407	2,770		
	IV	550 – 800	0,149	1,014		
Z12_02	I	T _{amb} – 165	0,143	1,080	1,327	10,026
	II	165 – 430	0,781	5,901		
	III	430 – 570	0,329	2,486		
	IV	570 – 800	0,074	0,559		
Z12_03	I	T _{amb} – 155	0,056	0,529	1,048	9,902
	II	155 – 425	0,631	5,962		
	III	425 – 540	0,257	2,428		
	IV	540 – 800	0,104	0,983		
Z12_04	I	T _{amb} – 160	0,148	1,518	1,131	11,599
	II	160 – 425	0,584	5,989		
	III	425 – 550	0,247	2,533		
	IV	550 – 800	0,152	1,559		
Z12_05	I	T _{amb} – 150	0,109	1,141	1,298	12,011
	II	150 – 420	0,755	7,002		
	III	420 – 540	0,317	2,305		
	IV	540 – 800	0,117	1,563		
Z12_06	I	T _{amb} – 152	0,168	1,194	1,597	11,758
	II	152 – 415	0,873	6,906		
	III	415 – 510	0,389	2,152		
	IV	510 – 800	0,167	1,506		

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 7 - Quantificação das etapas de perda de massa das amostras de ZSM-12 com n-butilamina.

Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (mg)	Porcentagem de perda de massa (%)	Total de perda de massa (mg)	Total de perda de massa (%)
Z12_nbut_01	I	T _{amb} – 162	0,206	1,083	1,872	9,839
	II	162 – 400	0,887	4,662		
	III	400 – 550	0,578	3,038		
	IV	550 – 800	0,201	1,056		
Z12_nbut_02	I	T _{amb} – 156	0,104	0,914	1,197	10,523
	II	156 – 435	0,666	5,855		
	III	435 – 540	0,216	1,899		
	IV	540 – 800	0,211	1,855		
Z12_nbut_03	I	T _{amb} – 155	0,055	0,455	1,180	9,757
	II	155 – 425	0,671	5,548		
	III	425 – 565	0,349	2,886		
	IV	565 – 800	0,105	0,868		
Z12_nbut_04	I	T _{amb} – 155	0,136	1,133	1,258	10,481
	II	155 – 400	0,773	6,440		
	III	400 – 515	0,250	2,083		
	IV	515 – 800	0,099	0,825		
Z12_nbut_05	I	T _{amb} – 155	0,140	1,196	1,307	11,778
	II	155 – 410	0,780	6,212		
	III	410 – 520	0,202	2,336		
	IV	520 – 800	0,185	2,034		
Z12_nbut_06	I	T _{amb} – 150	0,170	1,198	1,403	10,264
	II	150 – 410	0,834	5,150		
	III	410 – 500	0,256	2,632		
	IV	500 – 800	0,143	1,284		

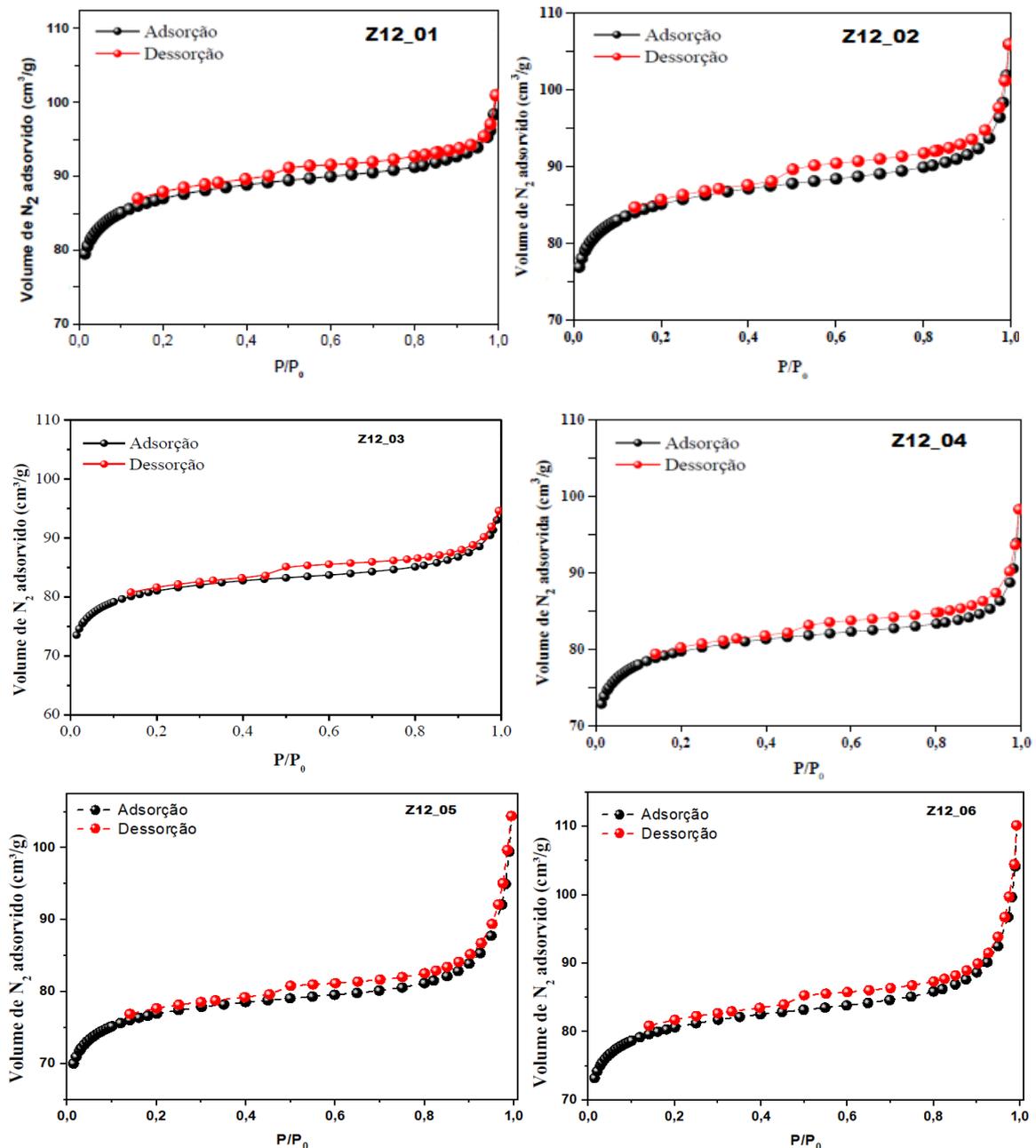
Fonte: Autora, 2023.

Alencar (2017) concluiu que, devido a pequena perda de massa que ocorre acima dessa temperatura, a calcinação para remoção do MTEACl não deve ser realizada apenas em atmosfera inerte, uma vez que a decomposição do direcionador orgânico produz uma quantidade considerável de coque e resíduos amínicos, os quais devem ser removidos em atmosfera oxidante, como o ar sintético.

5.4 ANÁLISE TEXTURAL A PARTIR DE DADOS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO (PELO MÉTODO BET)

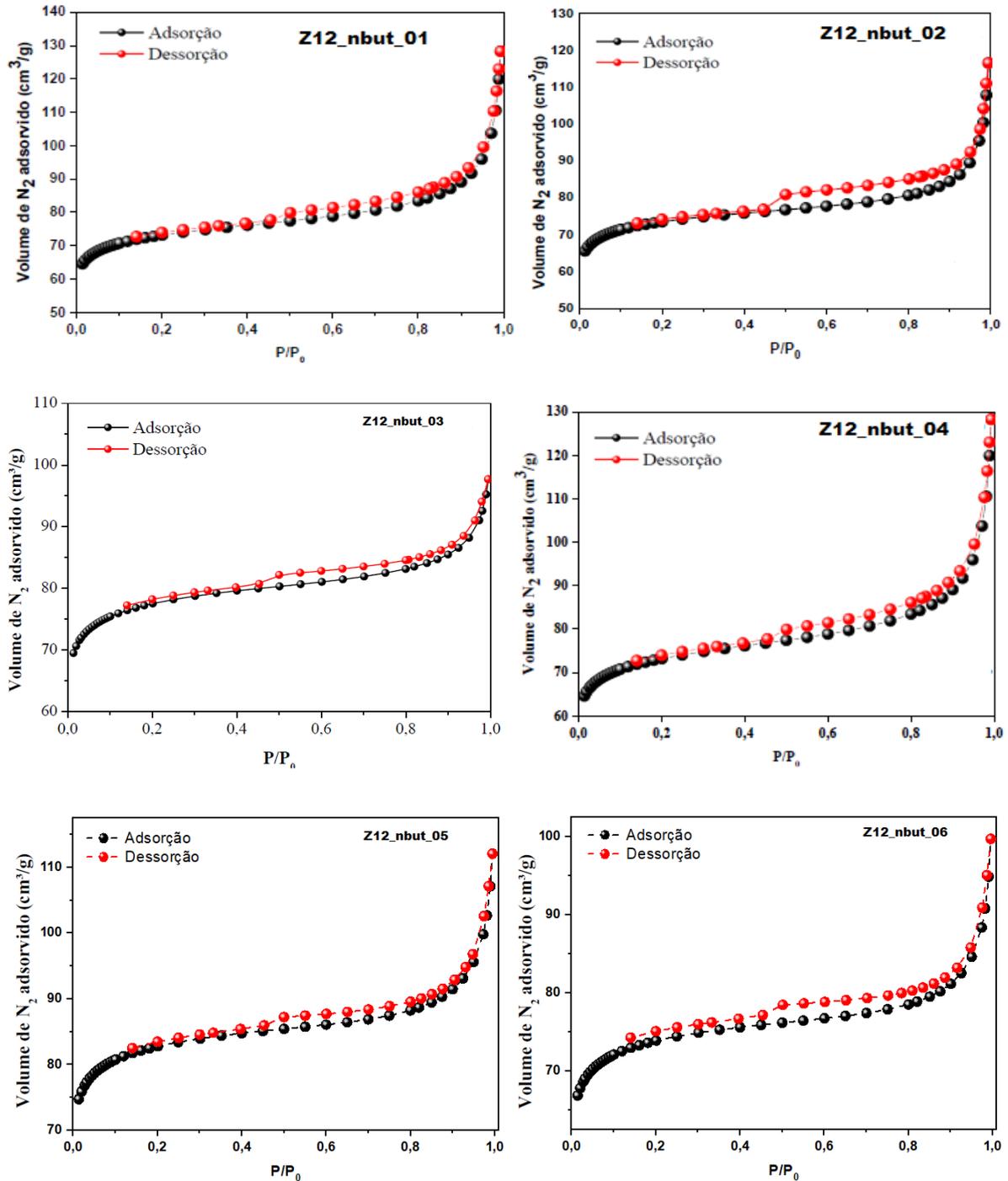
Para determinar as propriedades texturais, as amostras calcinadas foram submetidas ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, na faixa de P/P_0 de 0,01 a 1,0, para determinar as áreas superficiais e os volumes de poros. As isotermas obtidas são apresentadas nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras sem n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras com n-butilamina.



Fonte: Autora, 2023.

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), todas as amostras sintetizadas apresentaram perfis de isoterma do Tipo I, uma característica de materiais microporosos, que possuem superfície externa relativamente pequena, os quais absorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas próximas a zero (ALENCAR, 2017).

Observa-se também a predominância de microporos e a presença de mesoporos entre os cristais para todas as amostras, as quais apresentaram uma histerese do Tipo H4. Para esse tipo de histerese, os materiais não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas (AMGARTEN, 2006).

As propriedades texturais das amostras de ZSM-12 sintetizadas com e sem n-butilamina, através da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, estão indicadas na Tabela 8. A área externa foi calculada pela diferença entre as áreas do BET e de microporos, já o volume de mesoporos foi obtido pela diferença entre os volumes total dos poros e de microporos.

Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras, obtidas a partir da adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Amostra	Área ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)			Volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)		
	BET	Microporos	Externa	Total	Microporos	Mesoporos
Z12_01	309	271	38	0,14	0,11	0,03
Z12_02	324	282	42	0,15	0,11	0,04
Z12_03	332	292	40	0,15	0,12	0,03
Z12_04	293	259	34	0,14	0,10	0,04
Z12_05	304	270	34	0,14	0,11	0,03
Z12_06	307	268	39	0,15	0,10	0,05
Z12_nbut_01	262	222	40	0,14	0,10	0,04
Z12_nbut_02	277	226	51	0,16	0,09	0,07
Z12_nbut_03	295	253	42	0,14	0,10	0,04
Z12_nbut_04	281	245	36	0,14	0,09	0,05
Z12_nbut_05	289	245	22	0,16	0,10	0,06
Z12_nbut_06	315	274	41	0,15	0,11	0,04

Fonte: Autora, 2023.

A partir da análise dos resultados da Tabela 8, verifica-se que os valores de área superficial pelo método BET estão de acordo com os encontrados na literatura por Araújo et al. (2005), e os volumes de microporos dessas amostras, determinados pelo método *t-plot*, também apresentam valores próximos aos relatados na literatura, de aproximadamente $0,11\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para a ZSM-12 (AKYALCIN; AKYALCIN; BJØRGEN, 2019).

6 CONCLUSÕES

A síntese da zeólita ZSM-12 a partir do método hidrotérmico com o direcionador orgânico cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl), com e sem a presença de n-butilamina, foi realizada com sucesso no presente trabalho comparada a alguns estudos disponíveis na literatura.

Com base na análise dos resultados obtidos nas caracterizações pode-se observar a presença das propriedades típicas de zeólitas.

Nas análises de difratometria de raios X, de acordo com os difratogramas, as amostras apresentaram picos característicos da MTW, sem a presença de fases contaminantes indicando a pureza dos materiais e a efetividade do emprego do MTEACl e n-butilamina na síntese de ZSM-12.

Os dados dos refinamentos indicaram que o método de síntese empregado foi eficiente na produção das ZSM-12, observado a partir dos difratogramas calculados onde os parâmetros de confiabilidade dos refinamentos estão dentro dos valores aceitáveis, com os valores de χ^2 próximos de 1. Por meio dos refinamentos, foi observado que as amostras possuem fase única de zeólita ZSM-12, monoclinicas, com grupo espacial *C12/c1*.

As curvas TG/DTG das zeólitas ZSM-12 obtidas após a síntese hidrotérmica, indica que a maior parte do direcionador orgânico é removido até de 435 °C, contudo há uma pequena perda de massa acima desta temperatura que provavelmente está associada remoção de coque e resíduos amíniacos.

A partir da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET, foram obtidas isotermas do tipo I, como encontrado na literatura, características de sólidos microporosos como a zeólita ZSM-12.

O estudo desenvolvido indica que este método otimizado de síntese se apresenta como uma rota econômica e ambientalmente viável para a obtenção da zeólita ZSM-12, uma vez que, é utilizada reduzidas concentrações de direcionador orgânico combinado ou não com n-butilamina, diminuindo os custos de síntese e os impactos ambientais já que os direcionadores orgânicos são frequentemente tóxicos e de maior custo utilizados na síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKYALCIN, S.; AKYALCIN, L.; BJØRGEN, M. Optimization of desilication parameters of low-silica ZSM-12 by Taguchi method. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 273, p.256-264, 2019.
- ALENCAR, S.L. **Síntese das zeólitas ZSM-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na cristalização**. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.
- ARAÚJO, A.S.; SILVA, A.O.S.; SOUZA, M.J. B.; COUTINHO, A.C.S.L.S.; AQUINO, J.M.F.B.; MOURA, J.A.; PEDROSA, A.M.G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with diferente Si/Al ratio. **Adsorption**, v. 11, p.159–165, 2005.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. MTW - C2/m. In: **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6 ed. Elsevier, 2007. p. 232-233.
- BATES, S. A. *et al.* Methods for NH₃ titration of Brønsted acid sites in Cu-zeolites that catalyze the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Journal of catalysis**, v.312, p.26-36, 2014.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H., **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**, Química Nova, v.30, p.11, 2007.
- BRAGA, A.N.S.; SIMÕES, V.N.; NEIVA, L.S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 215–220, 2012.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. New York: Noyes Publications, 2001.
- BURTON, A.W. Powder Diffraction in Zeolite Science. In: Chester A.W., Derouane E.G. (eds) **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial**. 1a ed. Netherlands: Springer, 2009. p. 1-64.
- CARVALHO, K.T.G. **Zeólitas ZSM-12 mesoporosas – textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.
- CATIZZONE, E.; CIRELLI, Z.; ALOISE, A.; LANZAFAME, P.; MIGLIORI, M.; GIORDANO, G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. **Catalysis Today**, v. 304, p. 39-50, 15 apr. 2018. ISSN: 0920-5861.
- CHEN, Y.; LI, C.; CHEN, X.; LIU, Y.; LIANG, C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with duas structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 216-224, 2018.
- CORMA, A., & GARCIA, H. Zeolites and their uses in industrial processes. **Chemical Society Reviews**, 37(11), 2096-2126, 2008.

COSOLI, P. *et al.* Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations. **Chemical engineering journal**, v.145 (1), p.86-92, 2008.

COSTA, T. P. M. DA. **Síntese da Zeólita ZSM-12 com utilização de duas fontes de sílica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2012.

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

DENARI, G. B. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Org. por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes Cavalheiro. -- São Carlos: IQSC, 2012.

DÍAZ, U.; FORNE'S, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.90, p.73-80, 2006.

DYER, A. **An introduction to zeolite molecular sieves**. New York, NY: John Wiley and Sons Inc, 1988.

DUGKHUNTOD, P.; IMYEN, T.; WANNAPAKDEE, W.; YUTTHALEKHA, T.; SALAKHUM, S.; WATTANAKIT, C. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate. **RSC Advances**, v. 9, n. 32, p. 18087-18097, 10 jun. 2019. ISSN: 2046-2069.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 11-35. -- (Studies in Surface Science and Catalysis; v. 137)

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B.: **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**, São Paulo: Edgard Blücher, 1985

GIANNETTO, G. **Zeolitas – características, propiedades y aplicaiones industriales**. Caracas: QdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GIORDANO, G., ZSM-12, In: ROBSON, H. (editor) & LILLERUD, K. P. (XRD Patterns), **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, Amsterdam: Elsevier, 2ª Ed., p. 220, 2001.

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

GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. **Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas**. *Quim. Nova*, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

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

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de BOEHM**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006..

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2ª Ed. Wiley-VCH, p. 239. 2006.

IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units**, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, p. 585, 1972.

IZA. **International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: Out. 2022.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o Programa Fullprof**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2000.

LOBO, R. F. **Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites**. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). *Handbook of zeolites Science and Technology*. 1° ed. Marcel Dekker, 2003. p. 1170.

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

MASOUMIFARD, N.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 258–271, 2016.

McBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapours by solids**. 1 ed. London: G. Routledge & Sons, 1932. 577 p.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H. Atlas of Zeolite Structure Types, **Mesoporous Materials**, ed. 4, v. 21, p. 305, 1996.

MILTON, R. M. Molecular Sieve Science and Technology: a Historical Perspective. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (eds). **Zeolite Synthesis**. American Chemical Society. (ACS Symposium Series, v.398). p. 1-10, 1989.

MONTEIRO, J. L. F. **Introdução a peneiras moleculares**. In: 2° Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, S. Carlos, SP, 1995.

NAIK, P. P., RAMESH, P., GOGATE, P. R., & PANDIT, A. B. Zeolite-Based Composites: Preparation, Properties, and Applications. **In Zeolites and Their Applications** (pp. 267-303). Springer, Cham., 2018.

OCAMPO-PÉREZ, R., PALOMINO-MERINO, R., & VILLARROEL-ROCHA, J. Industrial Applications of Zeolites. **In Zeolites-From Structure to Applications** (pp. 393-417). InTech, 2016.

PANG, W. et al. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**. [s.l: s.n.].

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. “Zeolites: A Primer”. In: AUERBACH, S. M.; CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., p. 1- 17, 2003.

ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. US Patent 3, 832, 449, 1974.

SANHOOB, M. A.; MURAZA, O.; TAGO T.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, G.; MASUDA, T. Development of mesoporous ZSM-12 zeolite and its application in alkylation of

2-methylnaphthalene. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 7, p. 6437-6448, jul. 2016. ISSN: 0922-6168.

SILVA, A. C. **Craqueamento catalítico de n-heptano sobre zeólitas ZSM-12 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ visando obter aditivos de baixo custo para catalisadores de FCC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2009.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 203 p., 2004.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. In: 3° ed. Taylor & Francis Group, 2005. p. 301–340.

SUN, P. *et al.* NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts. **Industrial & engineering chemistry research**, v.49 (19), p.9082-9087, 2010.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**, 1 Ed., New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n° 6, p. 808–818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZREINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 9- 10, 2015.

TRINH, Q.; KIM, S. H.; MOK, Y. S. Removal of dilute nitrous oxide from gas streams using a cyclic zeolite adsorption–plasma decomposition process. **Chemical engineering journal**, v.302, p.12-22, 2016.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A.I.; DÍAZ-GARCÍA, M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.24-30, 2006.

VANE, L. M.; NAMBOODIRI, V. V.; BOWEN, T. C. Hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol–water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance. **Journal of membrane science**, Elsevier, v.308 (1), p.230-241, 2008.

WATANABE, G.; A, NAKASAKA, Y.; TANIGUCHI, T.; YOSHIKAWA T.; TAGO T.; MASUDA T. Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes. **Chemical Engineering Journal** 312, p. 288-295, 2017.

WEE, S.; TYE, C.; BHATIA, S. Membrane separation process - Pervaporation through zeolite membrane. **Separation and purification technology**, Elsevier, v.63 (3), p.500-516, 2008.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188. 2000.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. In: **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, p. 117–118, 2007.

XU, X., SONG, C., & ANDRESEN, J. M. Zeolite-based materials for low-temperature adsorption and separation of CO₂ from dilute gas streams. **Chemical Engineering Science**, 121, 217-238, 2015

YOO, K.; KASHFI, R.; GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; GAGODA, M.; BOSE, R. N. TEABr directed synthesis of ZSM-12 and its NMR characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 60, p. 57-68, 2003.