



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



WELTON DA SILVA LIMA

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE DA CÉLULA UNITÁRIA DA
ZEÓLITA ZSM-12 PELO MÉTODO DE RIETVELD**

Maceió

2022

WELTON DA SILVA LIMA

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE DA CÉLULA UNITÁRIA DA
ZEÓLITA ZSM-12 PELO MÉTODO DE RIETVELD**

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

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

Coorientadora: Mestranda Elisa Gabriela Costa Gouveia.

Maceió
2022

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L732o Lima, Welton da Silva.
Obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária da zeólita ZSM-12 pelo método de Rietveld / Welton da Silva. – 2022.
58 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientadora: Soraya Lima Alencar.
Coorientadora: Elisa Gabriela Costa Gouveia.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 53-58.

1. Zeólitas - Síntese. 2. Difração de raios x. 3. Análise dos mínimos quadrados. I. Título.

CDU: 549.67



WELTON DA SILVA LIMA

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE DA CÉLULA UNITÁRIA DA
ZEÓLITA ZSM-12 PELO MÉTODO DE RIETVELD**

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Soraya Lira Alencar

Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya Urbina

Prof^a. Dr^a. Livia Maria de Oliveira Ribeiro

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças, estando sempre presente em minha vida.

A minha mãe Maria Suelene da Silva, por todo amor, incentivo e apoio durante esses anos de graduação.

Ao meu pai George Senhozinho de Lima, pelo exemplo de caráter e honestidade que me deu ao longo da minha vida.

A minha vó Elisa, pelos ensinamentos e pelas orações de fé que sempre fez por mim.

A minha esposa Allana, por todo amor, companheirismo e compreensão que foi de suma importância nessa jornada.

A minha professora orientadora Soraya Lira Alencar, pela paciência, sugestões, apoio e pela oportunidade de poder realizar esse trabalho sob sua orientação.

A minha amiga e coorientadora Elisa Gabriela, por todas as sugestões e ajuda que me deu durante esse trabalho e ao longo de toda a minha graduação.

Aos meus irmãos Wemerson e Weverton, e a todos os familiares que sempre me apoiaram.

RESUMO

As zeólitas são polímeros inorgânicos de estrutura cristalina que podem ser encontradas na natureza ou podem ser sintetizadas em laboratório. Entre suas principais características estão a microporosidade, alta seletividade, acidez, elevada área superficial e capacidade de troca iônica. Destacam-se entre suas principais aplicações: em processos de catálise, separação, como adsorvente, craqueamento de hidrocarbonetos, entre outros. A estrutura de uma zeólita é tetraédrica com fórmula geral TO_4 , onde T pode ser, geralmente, Al ou Si. Em sua rede cristalina cada oxigênio está ligado a dois T. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de TO_4 são compensadas por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos, formando uma estrutura com canais, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. A ZSM-12 é uma zeólita sintética de alta sílica e tem várias aplicações industriais como, por exemplo, no craqueamento de hidrocarbonetos na indústria petroquímica. O objetivo do trabalho foi sintetizar a ZSM-12, identificar a formação de fases e quantificar o grau de organização e cristalinidade do catalisador sintético por meio da caracterização por difração de raios X (DRX) e obter os parâmetros de rede pelo programa de refinamento (método de Rietveld). A síntese foi feita através do método hidrotérmico a 160 °C, sendo aplicado cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) e n-butilamina como agentes direcionadores de estrutura. As amostras sintetizadas apresentaram as principais características referentes à estrutura MTW, ou seja, da zeólita ZSM-12, sendo confirmada tanto pela análise do DRX quanto pelo refinamento de estrutura pelo método de Rietveld. Através dos difratogramas obtidos foram realizados os cálculos da cristalinidade para as amostras, sendo a amostra sintetizada sem adição da n-butilamina por um período 144 h, a de maior cristalinidade. Por fim, foi realizado o refinamento pelo método de Rietveld, utilizando-se o software Maud, onde foram obtidos os parâmetros da célula unitária das amostras, os quais se aproximaram bastante dos valores padrões dos parâmetros de rede da célula unitária da ZSM-12.

Palavras-Chave: Zeólitas - Síntese; Difração de Raios X; Análise dos mínimos quadrados.

ABSTRACT

Zeolites are inorganic polymers with a crystalline structure that can be found in nature or can be synthesized in laboratory. Among their main characteristics are microporosity, high selectivity, acidity, high surface area and ion exchange capacity. Their main applications are in catalysis, separation, as adsorbent, hydrocarbon cracking processes, among others. The structure of a zeolite is tetrahedral with general formula TO_4 , where T can usually be Al or Si. In its crystal lattice each oxygen is bound to two T. In this configuration, the negative charges of the TO_4 tetrahedra are balanced by alkaline and/or alkaline earth cations, forming a channeled structure, allowing ion exchange and reversible hydration. ZSM-12 is a high silica synthetic zeolite and has several industrial applications such as hydrocarbons cracking in the petrochemical industry. The objective of this work was to synthesize ZSM-12, identify the formation of phases and quantify the degree of organization and crystallinity of the synthetic catalyst through X-ray diffraction (XRD) characterization and evaluate the lattice parameters by the refinement program (Rietveld method). The synthesis was performed by hydrothermal method at 160 °C, using methyltriethylammonium chloride (MTEACl) and n-butylamine as structure directing agents. The synthesized samples presented the main characteristics referring to the MTW structure, that is, the ZSM-12 zeolite, being confirmed both by the XRD analysis and by the structure refinement by the Rietveld method. Through the diffractograms obtained, the crystallinity of the samples was calculated, with the sample synthesized without the addition of n-butylamine for a period of 144 h being the one with the highest crystallinity. Finally, the refinement was carried out by the Rietveld method, using the Maud software, and the unit cell parameters of the samples were obtained, which were very close to the standard values of the unit cell parameters of the ZSM-12.

Keyword: Zeolites - Synthesis; X-Ray Diffraction; Least squares analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.....	16
Figura 2 – Configuração tetraédrica “unidade primária de construção”.....	17
Figura 3 – Unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas.....	17
Figura 4 – Unidades primárias e secundárias de construção, forma e diâmetro do sistema poroso.....	18
Figura 5 – Estrutura molecular tridimensional da zeólita ZSM-12.....	21
Figura 6 – Representação anéis de doze membros.....	21
Figura 7 – CBU’s da zeólita ZSM-12.....	22
Figura 8 – Uma célula unitária com eixos coordenados x, y e z, mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ).....	23
Figura 9 – Sistemas de rede de Bravais.....	24
Figura 10 – Exemplo de seletividade de forma por peneiras moleculares.....	26
Figura 11 – Síntese hidrotérmica de uma zeólita a partir de hidrogéis.....	28
Figura 12 – Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X. x: distância percorrida a mais pela onda em uma interferência construtiva.....	32
Figura 13 – Exemplo de estruturas cristalinas que podem ocorrer na sílica (SiO ₂).....	32
Figura 14 – Interface do software Maud para realização de refinamento de estruturas pelo método Rietveld.....	36
Figura 15 – Difractogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld de uma amostra de ZSM-12.....	37
Figura 16 – Fluxograma da síntese da zeólita ZSM-12.....	39
Figura 17 – Interface do Software Maud ao final do refinamento.....	44
Figura 18 – Difractograma padrão da ZSM-12.....	45
Figura 19 – Difractogramas da síntese 1 (sem n-butilamina).....	46
Figura 20 – Difractogramas da síntese 2 (com n-butilamina).....	46
Figura 21 – Curvas de cristalização das amostras sintetizadas.....	48
Figura 22 – Difractogramas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S1_144h.....	49
Figura 23 – Difractogramas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S1_96h.....	49
Figura 24 – Difractogramas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S2_n-But_96h.....	50

Figura 25 – Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra
Z12_S2_n-But_144h.....50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	19
Tabela 2 – Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho dos poros.....	20
Tabela 3 – Comparativo entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos de Bravais.....	25
Tabela 4 – Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede.....	29
Tabela 5 – Parâmetros estatísticos mais utilizados frequentemente nos refinamentos pelo método de Rietveld.....	35
Tabela 6 – Códigos das amostras sintetizadas (ZSM-12).....	41
Tabela 7 – Resultados das análises de DRX.....	47
Tabela 8 – Índices de confiabilidade das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	51
Tabela 9 – Parâmetros de rede das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	51
Tabela 10 – Erros percentuais dos parâmetros de rede.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

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
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>)
MAUD	Software gratuito para realização do refinamento de estruturas pelo método de Rietveld (do inglês: <i>Materials Analysis Using Diffraction</i>)
MR	Método de Rietveld
OSDA	Agente Orgânico Direcionador de Estrutura (do inglês: <i>Organic Structure Directing Agent</i>)
SAR	Razão silício – alumínio (do inglês: <i>Silica Alumina Ratio</i>)
SBU	Unidade secundária de construção (do inglês: <i>Secondary Building Unit</i>)
ZSM-12	Zeólita com Estrutura MTW (<i>Mobil Twelve</i>) (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Gerais.....	15
2.2	Específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Zeólitas.....	16
3.2	ZSM-12.....	20
3.3	Parâmetros de rede da célula unitária.....	22
3.4	Propriedades das zeólitas.....	25
3.5	Síntese das zeólitas.....	26
3.5.1	Método hidrotérmico.....	27
3.5.2	Razão Sílica/Alumina (SAR).....	29
3.5.3	Agentes Direcionadores de Estrutura (SDA's).....	30
3.5.4	Temperatura e tempo de cristalização.....	30
3.6	Caracterização por difratometria de raios X.....	30
3.7	Método de Rietveld.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico.....	38
4.2	Caracterização físico-química das amostras.....	41
4.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	41
4.2.2	Método de Rietveld (MR).....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	Difratometria de raios X (DRX).....	45
5.2	Refinamento de estruturas pelo método de Rietveld (MR).....	48
6	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são minerais de estrutura microporosa, sendo basicamente aluminossilicatos hidratados formados por tetraedros de sílica (SiO_4)⁴⁻ e alumina (AlO_4)⁵⁻, em que a substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} pode ser compensada por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos nas cavidades dos anéis de oxigênio, nas quais a água e outras moléculas podem se alojar reversivelmente (PABALAN & BERTETTI 2001; INGLEZAKIS, 2005).

Devido à estrutura microporosa das zeólitas, sua área interna é consideravelmente maior que a área externa. Os canais e cavidades uniformes dessas estruturas lhes dão a propriedade difusional entre o meio interno e o externo (MONTÉGUT et al., 2016). O processo de transferência de massa é altamente seletivo, e depende tanto da estrutura molecular específica das zeólitas quanto do tamanho das moléculas, visto que os poros precisam ter tamanho adequado para a possível adsorção, ou seja, são como adsorventes na aplicação em processos de purificação e separação. Esta propriedade lhe confere a denominação de “peneira molecular” (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; MONTÉGUT et al., 2016).

A zeólita ZSM-12 foi desenvolvida pela *Mobil Co.*, apresentando uma estrutura com cinco tetraedros como unidade básica de formação da rede cristalina, sendo então pertencente da família pentasil assim como as zeólitas ZSM-5 e ZSM-11 (SZOSTAK, 1998).

A síntese da zeólita ZSM-12 é geralmente realizada pelo método hidrotérmico, onde uma solução aquosa dos componentes da reação é aquecida a uma pressão autógena. No processo hidrotérmico se tem uma melhor capacidade de solubilização da água e o consequente aumento da solubilidade dos reagentes, fontes de alumínio e silício, levando o gel primário à dissolução e rearranjando-o, dessa forma, aumentando a velocidade de nucleação e cristalização (XU et al., 2007).

A mistura reacional da zeólita sintética ZSM-12 é composta por fontes de alumínio e silício com alta pureza, cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (compensador de carga), direcionador de estrutura e água, em meio básico. Formando, através desta solução supersaturada, um aluminossilicato cristalino e microporoso. Com mudanças nas variáveis termodinâmicas, operacionais ou nos componentes da reação e suas proporções, pode-se obter zeólitas de estruturas e composições químicas diferentes (BRAGA et al., 2012).

Para a caracterização das zeólitas é bastante usado o método de difratometria de raios X (DRX), onde raios são incididos em amostras na forma de pó. A partir dos difratogramas obtidos podem-se inferir as propriedades de cada estrutura cristalina. Com a difração de pó,

materiais cristalinos podem ser analisados segundo os métodos de análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalinos (GUINEBRETIERE, 2007).

Diante do conceito de estrutura cristalina, com suas possíveis variações no que se refere a posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, é necessário estabelecer o conceito de célula unitária. A célula unitária é então a menor estrutura que pode representar um cristal, sendo assim, todos os cristais são formados por células unitárias arranjadas tridimensionalmente. Logo os parâmetros de rede de uma célula unitária são valores específicos associados às unidades de medidas nos eixos de referências e os ângulos formados entre os eixos. Podendo-se assim, obter várias conformações de células unitárias (CULLITY, 1967; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005; SANTOS, 2009).

O primeiro programa de tratamento de dados para determinação dos parâmetros de rede de uma célula unitária, tamanho das partículas, orientação espacial e análise quantitativa de fases foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld em 1969, quando o mesmo procurava soluções analíticas no estudo de materiais por difração de nêutrons (RIETVELD, 1969a, 1969b; NETO, 2001; FERRI, 2007; BATISTA, 2008).

O Método de Rietveld baseia-se na análise quantitativa através de difratogramas de raios X ou de nêutrons, onde são feitos ajustes teóricos a partir de um modelo padrão de difração, obtida a partir de informações cristalográficas (CIF – *Crystallographic Information File*), e um modelo obtido dos dados experimentais (amostra sintetizada), na forma de pó. Vários cálculos matemáticos são utilizados no método, como por exemplo, o cálculo de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses picos se aproximem o máximo dos perfis observados experimentalmente (RIETVELD, 1969).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar a zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico, utilizando-se o direcionador orgânico de estrutura (cloreto de metiltrietilamônio, MTEACl), onde em uma das sínteses foi adicionada n-butilamina como co-direcionador, com o intuito de reduzir a quantidade do MTEACl, visto que este tem um alto custo. Com isso, verificar a formação da estrutura MTW pela caracterização por difração de raios X e avaliar os parâmetros de rede das amostras pelo método de Rietveld.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar a zeólita ZSM-12, identificar a formação de fases e quantificar o grau de organização e cristalinidade do catalisador sintético por meio da caracterização por difração de raios X (DRX) e avaliar os parâmetros de rede pelo programa de refinamento (método de Rietveld).

2.2 Específicos

➤ Sintetizar a zeólita ZSM-12 através do método hidrotérmico, tendo como parâmetros: temperatura de 160 °C; razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150 (SAR = 150) e agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl com razão MTEACl/ SiO_2 de 0,15.

➤ Sintetizar a zeólita ZSM-12 através do método hidrotérmico com adição da n-Butilamina como co-direcionador na razão de n-butilamina/ SiO_2 de 0,30 e os mesmos parâmetros de SAR e razão MTEACl/ SiO_2 da síntese anterior.

➤ Caracterizar a estrutura dos materiais por meio da difração de raios X, bem como quantificar o grau de organização e cristalinidade do catalisador.

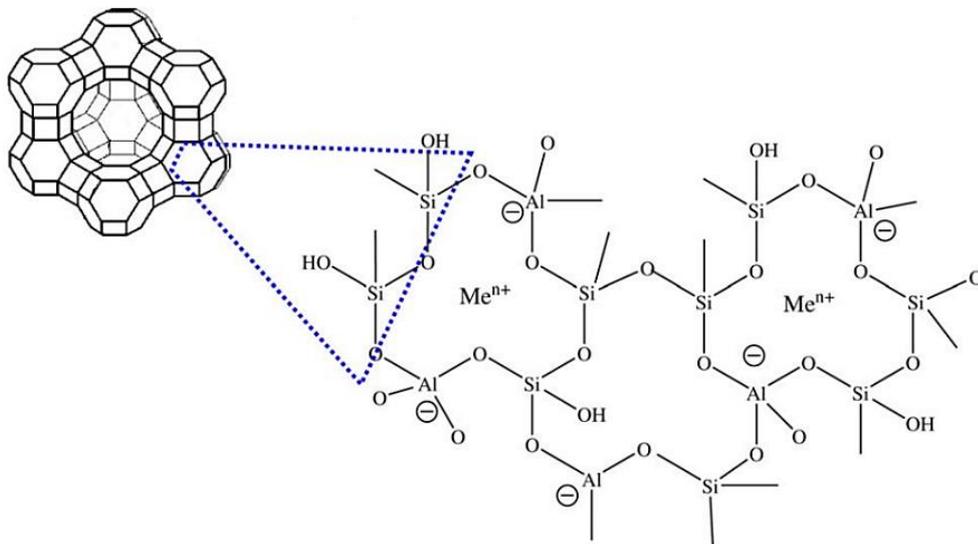
➤ Avaliar os parâmetros de rede pelo método de Rietveld, utilizando-se do software gratuito Maud (*Materials Analysis Using Diffraction*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de estrutura microporosa formadas por tetraedros SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. A carga negativa gerada pelos átomos de alumínio é neutralizada por cátions compensadores de carga que ocupam os espaços dos poros da zeólita, Figura 1. Tais poros são fundamentais para a transferência de massa de forma reversível, como os próprios cátions, água e outras moléculas. Diante dessa propriedade de remover e adicionar moléculas com tamanhos compatíveis com seus poros, essas estruturas possuem grandes aplicações como adsorventes (BARRER, 1981).

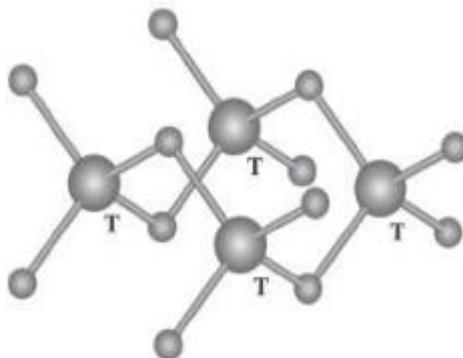
Figura 1: Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas



Fonte: VALDÉS et al., 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” (KERR, 1989; GIANNETTO, 1990).

Figura 2: Configuração tetraédrica “unidade primária de construção”

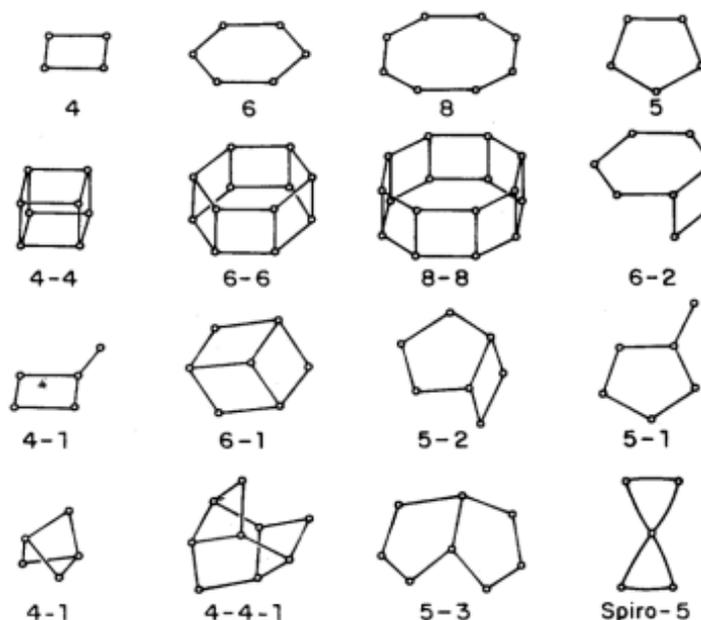


Fonte: BRAGA; MORGON, 2007.

Os tetraedros são as unidades primárias de construção de uma zeólita, ou, simplesmente denominados de CBU's. As uniões dessas estruturas elementares geram as SBU's, que são as unidades secundárias de construção, formadas pela ligação de um pequeno número de CBU's. As unidades secundárias se unem através de compartilhamento de átomos de oxigênio para formar estruturas tridimensionais complexas e microporosas, gerando, portanto, poros com dimensões moleculares (ALENCAR, 2017).

As unidades secundárias de formação são constituídas de até 16 tetraedros, sendo formados anéis simples que vão de quatro tetraedros até oito tetraedros, ou a formação de anéis sobrepostos, de quatro, seis ou oito tetraedros, como na Figura 3. Essas estruturas se agrupam formando as diversas estruturas zeolíticas (LUZ, 1995; BRAGA et al, 2007).

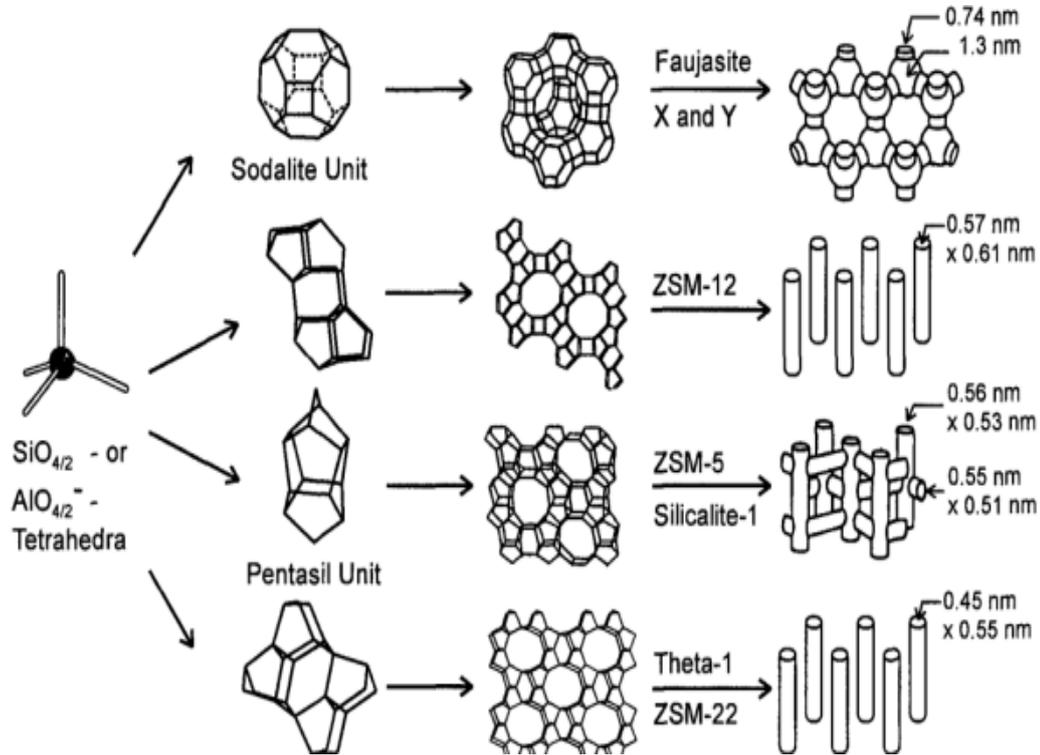
Figura 3: Unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas



Fonte: BRECK, 1974.

O tipo de zeólita formada e as características como a porosidade, textura, conformidade estrutural dependem diretamente de como as SBU's são conectadas entre si de forma tridimensional, como exibido na Figura 4 (CALDEIRA, 2011).

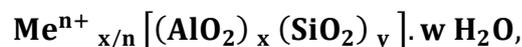
Figura 4: Unidades primárias e secundárias de construção, forma e diâmetro do sistema poroso



Fonte: BRECK, 1974.

A menor estrutura que se repete ao longo de uma estrutura cristalina é a célula unitária, ou seja, é a menor estrutura que também pode representar uma zeólita. A Regra de Löwenstein afirma que não há átomos de alumínio adjacentes, ou seja, $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$, onde, neste caso, existe sempre uma alternância entre Si e Al (CARDOSO et al, 1995; AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Contudo, os avanços computacionais e o desenvolvimento de códigos mais eficientes garantem que agora é possível avaliar estruturas löwensteinianas e não löwensteinianas com precisão de abordagens da mecânica quântica (FLETCHER; LING; SLATER, 2017).

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela cela unitária cristalográfica, é:



onde:

n – carga do cátion passível de troca;

Me^{n+} – cátion metálico (geralmente um metal alcalino ou metal alcalino terroso);
 w – número de moléculas de água.

As zeólitas apresentam uma superfície interna muito maior que sua superfície externa, e tal propriedade é possível devido aos arranjos e cavidades gerados nas uniões de suas estruturas de formação, gerando assim uma estrutura microporosa. Devido aos canais e cavidades uniformes, é possível a troca iônica em seus microporos. Contudo, o tamanho do diâmetro desses poros pode ser um fator limitante para passagem de moléculas e íons (VANSANT, 1990). A abertura dos poros das zeólitas varia de 3 a 10 Å, sendo então comparadas às moléculas orgânicas no quesito microporoso (BRECK, 1974).

As zeólitas também são classificadas quanto ao tamanho dos microporos. Essa dimensão é medida levando-se em conta a abertura bidimensional de cada zeólita, ou seja, a quantidade de tetraedros ligados em sequência na abertura do poro (BRAGA, 2007). A classificação pode ser dividida em: poros pequenos, médios, grandes ou supergrandes. A IZA (*International Zeolite Association*) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado na sua estrutura. Os tamanhos variam de valores 5,3 x 5,6 Å (poro de tamanho pequeno) até valores de 13,2 x 4,0 Å (poro super grande), como esquematizado na Tabela 1 (LUNA, 2001).

Tabela 1: Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro em Å	Nome Comum	Símbolo estrutural	Maior molécula absorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	n-hexano
	5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI	Cicloexano
Médio	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	Cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	Neopentano
	7,4	Zeólita X	FAU	Tributilamina
	6 x 7	Zeólita β	BEA	-
	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	-
Super Grande	12,1	VPI-5	VFI	Triisopropil-benzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41	-	-

Fonte: LUNA, 2001.

A presença de poros e canais com dimensões moleculares uniforme são responsáveis pela restrição quanto à difusão de reagente e/ou produto em seu interior, assim como a restrição na formação de intermediários volumosos. Essa seletividade dá as zeólitas a propriedade de serem altamente seletivas, sendo então aplicadas em processos industriais onde se tem a prioridade pela formação de um determinado produto, não havendo reações paralelas e a consequente formação de produtos indesejáveis (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Portanto, as principais aplicações das zeólitas são em catálise e adsorção. A forma de aplicação industrial em adsorção foi, por muitos anos, com zeólitas a base de sílica gel ou alumina e carvão ativado. Com o passar dos anos, o mercado internacional se tornou mais rigoroso enquanto a pureza, e então houve a necessidade de pesquisar por novos materiais com potencial para alcançar os parâmetros exigidos. As zeólitas, então, estão sendo bastante usadas desde a década de 70 em processos de catálise na indústria petroquímica e no refinamento, de forma eficiente (SOUZA, 2003).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os sólidos porosos como as zeólitas podem ser classificados de acordo com o tamanho do poro, Tabela 2:

Tabela 2: Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho dos poros

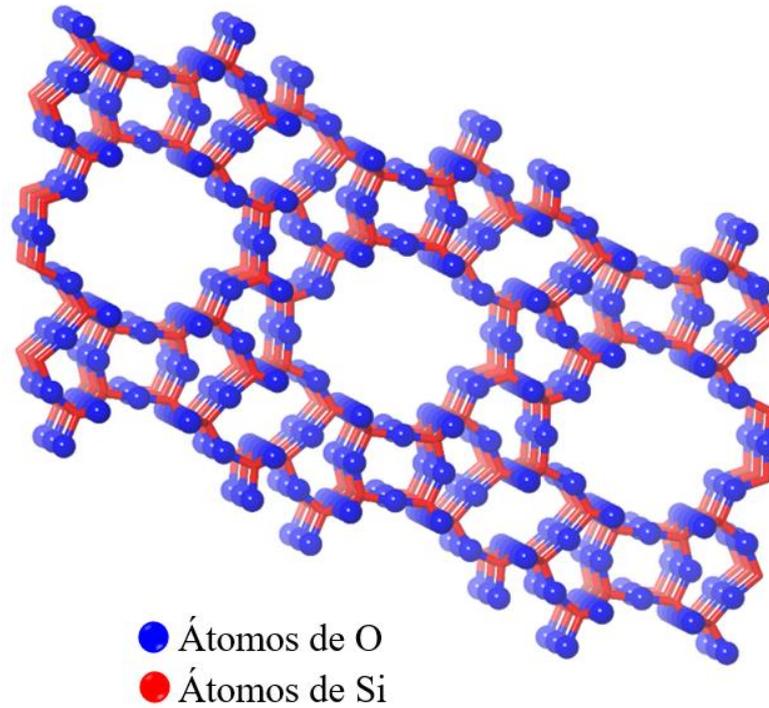
Classificação	Diâmetro dos poros (Å)
Microporosos	≤ 20
Mesoporosos	20 – 500
Macroporosos	> 500

Fonte: IUPAC, 1972.

3.2 ZSM-12

A ZSM-12 é uma zeólita sintética de alta sílica que foi sintetizada pela primeira vez por Rosinski e Rubin, em 1974. Foi desenvolvida pela Mobil Corporation, sendo umas das primeiras zeólitas a conter cinco tetraedros formando seus anéis, Figura 5, que são as unidades básicas de formação de sua rede cristalina. Por apresentarem cinco tetraedros na unidade básica de formação, a zeólita ZSM-12 pertence à família pentasil, juntamente com as zeólitas ZSM-5 e ZSM-11. Além disso, é identificada pelo código MTW segundo a IZA (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

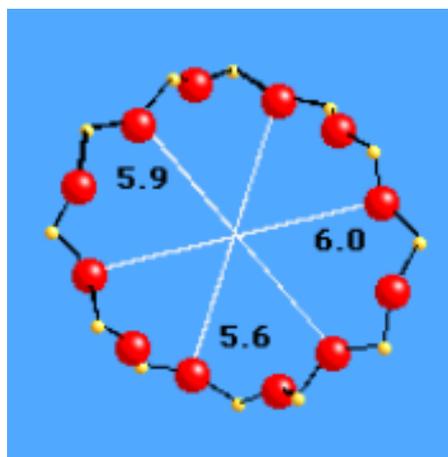
Figura 5: Estrutura molecular tridimensional da zeólita ZSM-12



Fonte: IZA, 2022.

Os poros da ZSM-12 são unidimensionais e apresentam 12 tetraedros ligados em sequência, formando um poro de dimensões levemente elípticas com diâmetros 5,7 x 6,1 Å, como mostrado na Figura 6. Portanto é uma zeólita de poros grandes (MEIER; OLSON; BAERLOCHER, 1996).

Figura 6: Representação anéis de doze membros

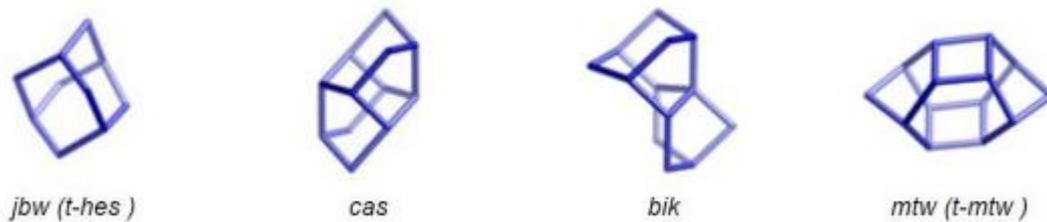


Fonte: IZA, 2022.

A síntese da zeólita ZSM-12 pode ser realizada através do método hidrotérmico, em altas temperaturas; formando o hidrogel precursor, em meio básico, com os componentes: fontes de silício e alumínio; cátion compensador de carga (geralmente Na^+); agente direcionador de estrutura, como o metiltriethylamônio ou tetraethylamônio; e água destilada como solvente, por períodos de 120 a 180 h (CARVALHO, 2013).

A composição química da ZSM-12 é expressa como $[\text{Na}_n^+ (\text{H}_2\text{O})_8][\text{Al}_n\text{Si}_{56-n}\text{O}_{112}]$, $n < 5$, sendo a sua estrutura cristalina formada por quatro CBU's: jbw, cas, bik e mtw, Figura 7. De acordo com a IZA, a ZSM-12 é identificada como MTW e apresenta um sistema cristalino monoclinico, pertencendo ao grupo espacial $C 2/m$. Seus parâmetros de célula unitária são: $a = 25,5520 \text{ \AA}$, $b = 5,2560 \text{ \AA}$, $c = 12,1170 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109,312^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ (IZA, 2022).

Figura 7: CBU's da zeólita ZSM-12



Fonte: IZA. Disponível em: <<https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MTW>>. Acesso em: Fev. 2022.

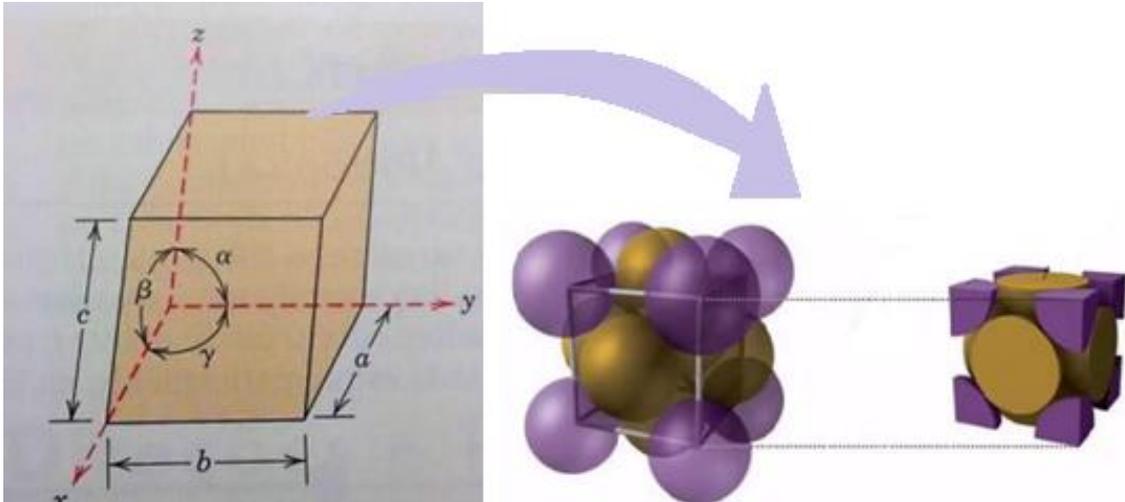
A zeólita ZSM-12 vem sendo largamente utilizada na indústria, como no ramo da catálise, adsorção e também como trocadores iônicos. Dentre as várias zeólitas de interesse industrial, a ZSM-12, por apresentar alta seletividade de forma, vem se destacando na aplicação do refino de petróleo, como o hidrocraqueamento e o craqueamento de hidrocarbonetos (BIGOT; PEUCH, 1998).

3.3 Parâmetros de rede da célula unitária

Para uma maior compreensão da ordenação atômica de sólidos com estruturas cristalinas, faz-se necessária o entendimento de célula unitária, Figura 8. As células unitárias são unidades de repetição que contêm átomos, íons ou moléculas que compõem o cristal (MIESSLER, 2014). A célula unitária é a célula de menor volume possível, capaz de

preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas (KITTEL, 1996).

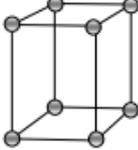
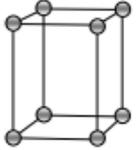
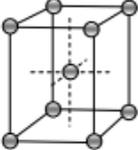
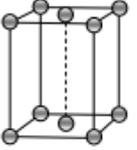
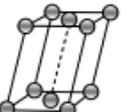
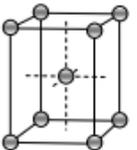
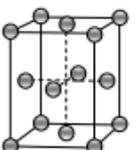
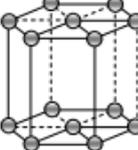
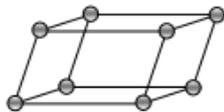
Figura 8: Uma célula unitária com os eixos coordenados x , y e z , mostrando os comprimentos axiais (a , b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ)



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

Existem quatorze células unitárias bastante comuns, que são conhecidas como redes de Bravais, Figura 9. É possível descrever qualquer cristal com base nas redes Bravais, partindo da célula unitária, e levando-se em conta os eixos de simetria e a posição do centro geométrico de cada elemento do cristal. As redes são classificadas de acordo com parâmetros espaciais a (na direção do eixo x), b (na direção do eixo y) e c (na direção do eixo z) e parâmetros angulares γ (ângulo entre a e b), β (ângulo entre a e c) e α (ângulo entre b e c) (BORCHARDT-OTT, 1996). Estes parâmetros de rede são grandezas utilizadas para descrever a célula unitária de uma estrutura cristalina.

Figura 9: Sistemas de rede de Bravais

SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômico simples	 Monoclínico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômico de base centrada	 Monoclínico de base centrada
	ROMBOÉDRICO	 Ortorrômico de corpo centrado	
 Cúbico de face centrada	HEXAGONAL	 Ortorrômico de face centrada	TRICLÍNICO
	 Hexagonal		 Triclínico

Fonte: LOPES, 2011.

As principais características desses parâmetros de rede estão organizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Comparativo entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos de Bravais

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: SANTOS, 2009.

O sistema monoclínico (sistema da zeólita ZSM-12) dispõe de dois ângulos iguais a 90° , e um terceiro que é diferente ($\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta \neq 90^\circ$). Além disso, seus lados têm dimensões diferentes ($a \neq b \neq c$). Esse sistema apresenta duas formas, que são a simples e a de base centrada (PATTERSON; BAILEY, 2007).

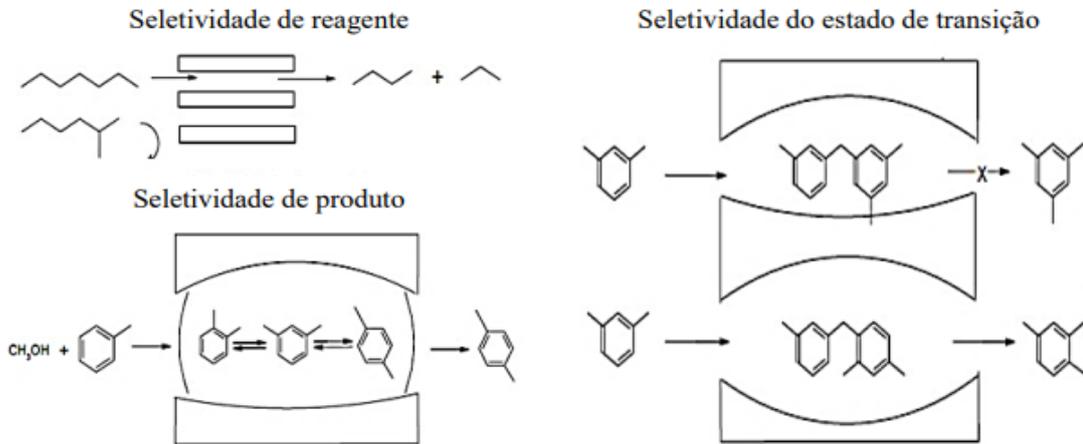
3.4 Propriedades das zeólitas

Entre as principais propriedades das zeólitas pode-se citar:

- Sua estrutura é microporosa, sendo então formadas por um sistema de cavidades e canais que lhes conferem microporos uniformes com dimensões moleculares e que são compatíveis com a maioria dos reagentes utilizados na indústria;
- Troca iônica, devido aos cátions compensadores de carga ser trocáveis de forma reversível;
- Alta estabilidade térmica;
- Elevada área superficial, sendo sua área interna muito maior que a externa;
- Alta capacidade de adsorção, variando desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Disponibilidade de criação de sítios catalíticos, com propriedades ácidas ou básicas, cuja força e a concentração podem ser variáveis de acordo com a aplicação;
- Seletividade de forma, devido a sua complexa rede de canais e cavidades o que lhes conferem uma alta seletividade de forma, direcionando as reações para a formação de

um determinado produto, selecionando reagentes ou do estado de transição, como demonstrado na Figura 10.

Figura 10: Exemplo de seletividade de forma por peneiras moleculares



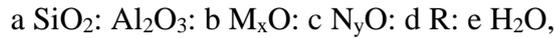
Fonte: LUNA, 2001.

Essas propriedades atribuem a ZSM-12 aspectos únicos e que lhe confere amplas aplicações tecnológicas sendo, portanto, alvo de grande interesse em diversos setores, assim as principais aplicações são na agricultura, tratamento de solos contaminados, tratamento de licores radioativos, remoção de metais tóxicos, purificação e separação de gases industriais, abrandamento de águas industriais e domésticas, nutrição animal, controle de odor, catálise e refino de petróleo, limpeza de derramamento de óleo (FARÍAS, 1997; LUNA et al, 2001; FALCÃO, 2005).

3.5 Síntese das zeólitas

A mistura reacional da zeólita sintética ZSM-12 é composta por fontes de alumínio e silício com alta pureza, cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (compensador de carga), direcionador de estrutura e água, em meio básico. Através desta solução supersaturada, forma-se um aluminossilicato cristalino e microporoso. Através de mudanças nas variáveis termodinâmicas, operacionais ou nos componentes da reação e suas proporções pode-se obter zeólitas de estruturas e composições químicas diferentes (BRAGA et al., 2012).

A composição química de uma síntese específica, normalmente, é expressa com razões molares dos óxidos:



em que M e N representam o metal (alcalino e/ou alcalino terroso) e R o agente direcionador de estruturas, enquanto que a-e são as relações molares.

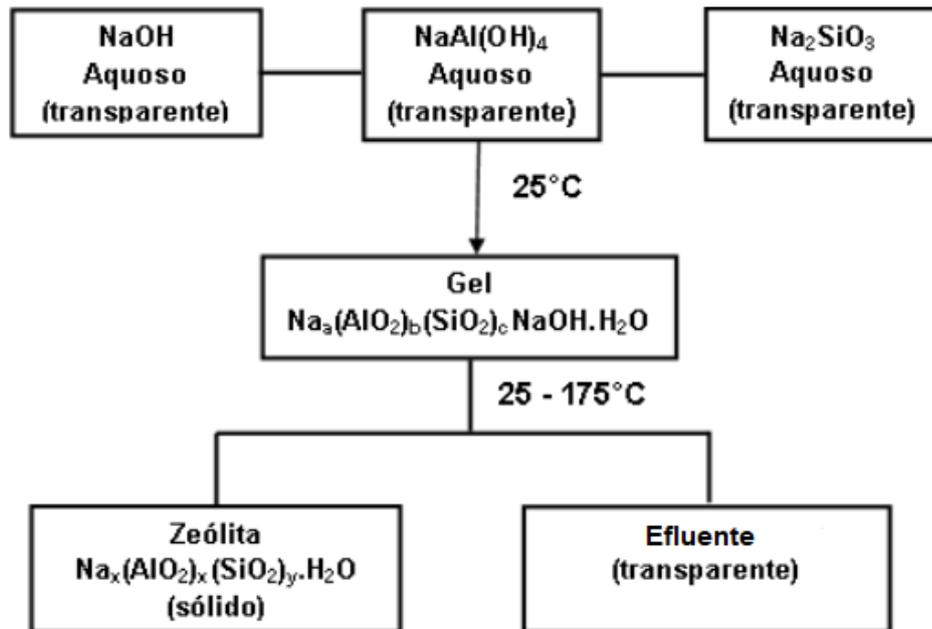
Para otimizar o processo de nucleação, as razões $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O}(\text{N}_y\text{O}):\text{SiO}_2$, $\text{R}:\text{SiO}_2$ são modificadas. As relações de composição desempenham influências sobre a nucleação e a cinética de cristalização, na composição da estrutura, na distribuição do Si e Al na rede, na natureza da fase cristalina obtida, e também no tamanho dos cristais e na morfologia (DAÍ et al., 1986).

Tipos diferentes de zeólitas podem ser sintetizadas mediante a variação na composição do gel precursor, ou seja, alterações na proporção dos componentes da mistura saturada reacional, e também na mudança das condições experimentais, como: temperatura e pressão de síntese, agitação, tempo de síntese, etc. Desde a sua descoberta em 1756 até os dias de hoje, diversos tipos zeólitas foram desenvolvidas através de alterações nesses parâmetros (GIANNETTO, 1990).

3.5.1 Método Hidrotérmico

As zeólitas podem ser sintetizadas através do método hidrotérmico, onde uma solução saturada que contém os seguintes componentes: fontes de sílica e alumina, um metal alcalino (geralmente Na^+) na presença de um direcionador orgânico de estrutura (geralmente metiltriethylamônio para a ZSM-12), em meio alcalino ($\text{pH} > 12$), forma um hidrogel que é aquecido na faixa de temperatura de 130 a 160 °C por um período de tempo de 120 – 180 h (CHU et al., 1985; ERNST et al., 1987). A Figura 11 apresenta o processo de cristalização da zeólita A a partir de um hidrogel alumínio-silicatado:

Figura 11: Síntese hidrotérmica de uma zeólita a partir de hidrogéis



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2013.

As zeólitas são geralmente sintetizadas hidrotérmicamente, pois sua estrutura microporosa é estabilizada durante o crescimento, devido à ocupação desses canais e das cavidades por moléculas hospedeiras (CUNDY, 2003).

O mecanismo de síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrito em três fases: período de iniciação, nucleação e cristalização.

A solução saturada ou hidrogel é selada em autoclave e então é aquecida a alta temperatura. O material sólido contido na mistura reacional permanece amorfo por certo período de tempo, denominado de período de indução. Nesse período são formados os primeiros núcleos cristalinos, no entanto esses cristais não são detectados pelo difratograma de raios X devido ao seu pequeno tamanho. Na próxima etapa, há o surgimento de um centro viável onde os cristais irão crescer chamada de período de nucleação, sendo esta uma etapa intermediária. Por fim, se tem etapa de crescimento dos cristais. Então, ao final da síntese, os cristais serão recuperados pelos processos de filtração, lavagem e secagem (CUNDY; COX, 2005).

3.5.2 Razão Sílica/Alumina (SAR)

A razão entre átomos de silício e alumínio em uma estrutura zeolítica é extremamente importante, visto que essa proporção afeta na densidade de carga negativa na rede cristalina. As estruturas formadas apenas por silício e oxigênio são neutras, pois cada oxigênio é compartilhado por dois tetraedros gerando uma carga nula. Estruturas com alumínio, no entanto, geram uma carga negativa, que é compensada por um cátion. Portanto, a propriedade catiônica das zeólitas é uma função da quantidade de alumínio e silício presentes na estrutura (WEITKAMP, citado por BRAGA et al., 2007).

A estabilidade térmica e química da zeólita também é influenciada pela razão sílica/alumina (SAR - *silica/alumina ratio*), pois dependendo dessa proporção poderá haver a limitação da capacidade de troca iônica e densidade de sítios ácidos de Brønsted. O potencial ácido das zeólitas é uma de suas principais propriedades, visto que apresentam em sua rede cristalina sítios ácidos de Brønsted e Lewis (HUMPHRIES; HARRIS; O'CONNOR, 1993).

É habitual se referir às zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al, ou como razão molar dos óxidos, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR). Quanto à proporção Si/Al na estrutura, é usual utilizar-se dos termos baixa, intermediária ou alta sílica, como mostrada na Tabela 4 (PAYRA e DUTTA, 2003).

Tabela 4: Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede

Teor de Sílica	Si/Al	Natural	Sintética
Baixa	1 a 1,5	A e X	A e X
Intermediária	~ 2 a 8	Mordenita	Y
Alta	~ 10 a ∞		ZSM-5

Fonte: PAYRA e DUTTA, 2003.

As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, havendo, em algumas ocorrências, minerais de sílica intermediária. Zeólitas de alta sílica são obtidas apenas por via sintética, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor razão Si/Al (KULPRATHIPANJA, 2010).

3.5.3 Agentes Direcionadores de Estrutura (SDA's)

A presença de direcionadores de estruturas tem por finalidade induzir a cristalização de uma estrutura zeolítica, de modo que a formação da estrutura não aconteceria sem a presença dele (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Dessa forma, os direcionadores de estruturas são extremamente importantes no meio reacional, pois sua presença contribui de várias maneiras para a construção da estrutura, como nas etapas de formação de precursores, nucleação e no processo de crescimento de cristais; além de aumentar os limites do espaço de futuros poros e contribuir através de ligações que são criadas para a estabilidade do material e tornar sua cristalização termodinamicamente possível (GRECCO; RANGEL; URQUIETAGONZÁLEZ, 2013).

3.5.4 Temperatura e tempo de cristalização

A cristalização se inicia, tendo como força motriz, a temperatura, sendo que essa variável termodinâmica pode exercer uma influência positiva sobre a zeolitização, levando-se em conta certos limites. O tempo de cristalização diminui com o aumento da temperatura, tornando a curva de cristalização mais íngreme (ALENCAR, 2017).

Mesmo apresentando uma faixa de temperatura ideal para a cristalização específica, o material não pode ser submetido a longos períodos de síntese, podendo então ocorrer o desaparecimento de determinada fase e o aparecimento de outra não desejada (YU, 2007).

A porcentagem de água na estrutura zeolítica diminui com o aumento da temperatura, quando se trata da síntese por meio hidrotérmico. A água estabiliza os poros da estrutura devido ao enchimento dos mesmos. Diante disso, sínteses empregando solventes não voláteis são usados quando se quer sintetizar zeólitas em altas temperaturas (BARRER, 1982).

Gopal et al. (2001), ao realizar sínteses de ZSM-12 em uma faixa de temperatura de 140 °C a 175 °C, encontrou a temperatura ideal em torno de 160 °C.

3.6 Caracterização por Difratomia de Raios X

Uma técnica bastante difundida para a caracterização de estruturas cristalinas é a difratometria de raios X (DRX), sendo esta largamente utilizada desde a descoberta dos raios-X pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen (1845-1923). Em 1895, Röntgen percebeu uma forma de radiação que podia atravessar materiais sólidos e escurecer uma chapa fotográfica de

um halogeneto de prata. Desta forma, o físico alemão descobriu os raios-X e, além disso, realizou pela primeira vez, uma radiografia, na qual pode visualizar os ossos de uma das mãos de sua esposa (SOUZA; BITTENCOURT, 2008).

Na difratometria de raios X, a grade de difração é um cristal de algum composto químico, e os componentes da rede são átomos ou moléculas do composto. Cada átomo ou molécula ocupa um ponto da rede, e a menor unidade do cristal que mantém sua simetria é denominada célula unitária. Toda informação sobre a geometria de um cristal está contida na célula unitária, visto que uma estrutura cristalina pode ser construída a partir de múltiplas cópias desta célula unitária transladadas tridimensionalmente (KITTEL, 1996).

No processo de difração, os raios X são incididos no material em diferentes planos cristalográficos de modo que a distância entre os planos (d) pode ser determinada pela natureza da onda refletida de acordo com a lei de Bragg (SASAKI, 2000). O feixe incidente pode sofrer interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras. A difração de raios X consiste na interferência construtiva, de modo que esta ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg. A equação matemática que define esta lei e a visualização do esquema, Figura 12, podem ser observadas a seguir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

A Equação 1 é conhecida como lei de Bragg, onde:

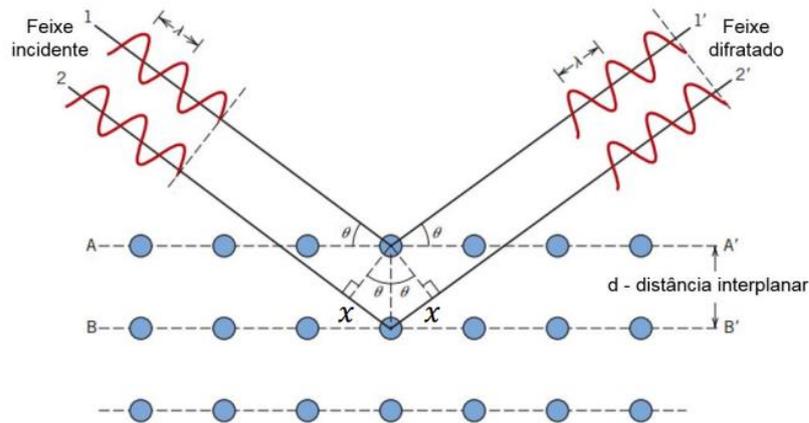
λ – comprimento de onda da radiação incidente;

n – número inteiro (ordem de difração);

d – distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina;

θ – ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

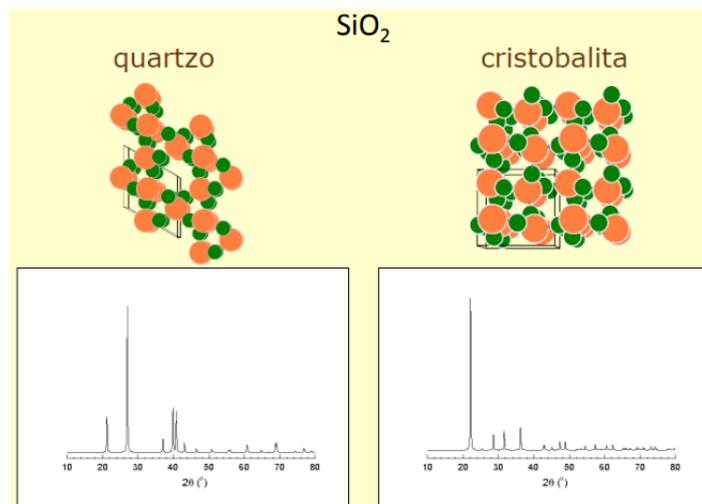
Figura 12: Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X. χ : distância percorrida a mais pela onda em uma interferência construtiva



Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2007.

Sendo a condição da lei de Bragg atendida, têm-se os picos de intensidade. Esses picos ou reflexões de Bragg, apresentam uma intensidade e uma localização específica, como pode ser vista na Figura 13. Então, a posição dos picos e suas respectivas intensidades determinam o tipo de estrutura formada e suas características particulares, sendo esses difratogramas comparados com dados de padrões de fontes confiáveis (GOMES et al., 1986).

Figura 13: Exemplo de estruturas cristalinas que podem ocorrer na sílica (SiO_2)



Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2017.

Os difratômetros que utilizam amostras na forma de pó são constituídos de um detector móvel, que é capaz de girar em torno do material a ser analisado e, com isso, vários ângulos de reflexão possam ser varridos. Com esse método de difração de pó, os materiais

cristalinos podem ser analisados segundo os seguintes métodos: determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação do tamanho do cristalito, análise de textura, verificação da presença ou não de fases contaminantes, além de poder servir como base para o cálculo do grau de cristalinidade do material (GUINEBRETIERE, 2007).

3.7 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um meio de refinamento de estruturas cristalinas através de dados obtidos da difração de raios X. O método consiste em refinar a estrutura cristalina, de modo que seu difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o máximo possível do difratograma observado (RIETVELD, 1969).

Rietveld desenvolveu um método onde o difratograma real de uma determinada amostra é comparado com difratogramas teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (HANNICKEL, 2011).

Durante o refinamento, é essencial que se observe as diferenças entre os difratogramas dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de *background* e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de difratogramas também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento (GOBBO, 2009).

Para a realização do método são necessários certos requisitos como: uma amostra minuciosamente preparada, características do material sintetizado conhecidas, medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo a estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições de Bragg (SANTOS, 1990).

Entre alguns dos parâmetros definidos no MR, que servem para definir o tipo de estrutura cristalina são: os parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ), seis parâmetros ou menos, dependendo do tipo, posições atômicas (x , y , z), entre outras propriedades cristalográficas do material, como: parâmetros térmicos, tamanho do cristalito e quantidade relativa de fases.

Uma vez obtido o difratograma, o MR consiste em ajustar os gráficos obtidos dos dados experimentais com o padrão calculado através do método de mínimos quadrados, onde a função a ser minimizada é a função residual SY , representada pela Equação 2:

$$SY = \sum W_i * (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (2),$$

onde:

$W_i = 1/Y_i$ – intensidade observada no i -ésimo passo;

Y_{ci} – intensidade calculada no i -ésimo passo;

i – soma sobre todos os pontos.

Mesmo sendo um método criado na década de 60, o MR foi bastante utilizado através de mecanismos computacionais. O difratograma tem um tratamento digital, onde os milhares de pontos, que são restringidos em uma faixa (3° a 40° , por exemplo), possuem uma intensidade cada, chamada de Y_i (medida diretamente do detector) e uma posição angular $2\theta_i$ (HANNICKEL, 2011).

O método de Rietveld faz com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo (Equação 2). Essa diferença, entre o padrão calculado e o observado, é dada numericamente no MR, usualmente em termos de figuras de mérito. As figuras de mérito que mostram a qualidade do refinamento, isto é, os ajustes dos perfis são o R_{wp} (R ponderado) e o R_{Bragg} (R de Bragg) (MCCUSKER, et al., 1999).

O índice R_{wp} é o mais significativo no ajuste global dos mínimos quadrados e o R_{exp} que reflete a qualidade dos dados e representa o valor estaticamente esperado para o R_{wp} , ambos os índices são relacionados pelo índice χ^2 , pela fórmula $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$ que deve ser próximo de 1 ao final do refinamento (McCUSKER, et al., 1999).

Outro índice importante é o R_{Bragg} , que é o único que está relacionado com a estrutura cristalina e não somente com o perfil do difratograma. O R_{Bragg} é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos (SANTOS, 2009).

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estatísticos mais utilizados frequentemente nos refinamentos através do método de Rietveld, sendo o R_{wp} um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento por possuir o resíduo no numerador, o qual é minimizado (BISH; HOWARD, 1988; YOUNG, 1995; GOBBO, 2003).

Tabela 5: Parâmetros estatísticos mais utilizados frequentemente nos refinamentos pelo método de Rietveld

Parâmetro de refinamento	Equação
R-fator estrutura	$R_f = \frac{\sum \left (I_K(\text{"obs"}))^{1/2} - (I_K(\text{calc}))^{1/2} \right }{\sum (I_K(\text{"obs"}))^{1/2}}$
R-Bragg	$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum I_K(\text{"obs"}) - I_K(\text{calc}) }{\sum I_K(\text{"obs"})}$
R-perfil	$R_p = \frac{\sum y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum y_i(\text{obs})}$
R-perfil ponderado	$R_{\text{wp}} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2}$
R-esperado	$R_{\text{exp}} = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right\}^{1/2}$
<i>Goodness of fit</i>	$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}$

- (1) I_K é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões de R_f e R_{Bragg} , o “obs” (de observado) é colocado entre aspas pois I_K é calculado de acordo com Rietveld (1969).
- (2) N é o número de parâmetros sendo refinados e P é o número de observações.

Fonte: GOBBO, 2003.

O refinamento foi realizado utilizando-se do software gratuito Maud¹ (*Materials Analysis Using Diffraction*), um programa de interface simples, Figura 14, e que permite a comparação entre o difratograma calculado (a partir do arquivo CIF, *Crystallographic Information File*) e o observado (experimental), levando-se em conta o material a ser estudada. O Maud também permite a visualização do gráfico gerado durante o refinamento, Figura 15, bem como os índices de confiabilidade R_{wp} e χ^2 , relacionados ao perfil, e o R_{Bragg} , o qual pode ser relacionado à estrutura cristalina que está sendo refinada, assim como também os parâmetros de rede da célula unitária, entre outros (GOUVEIA, 2020).

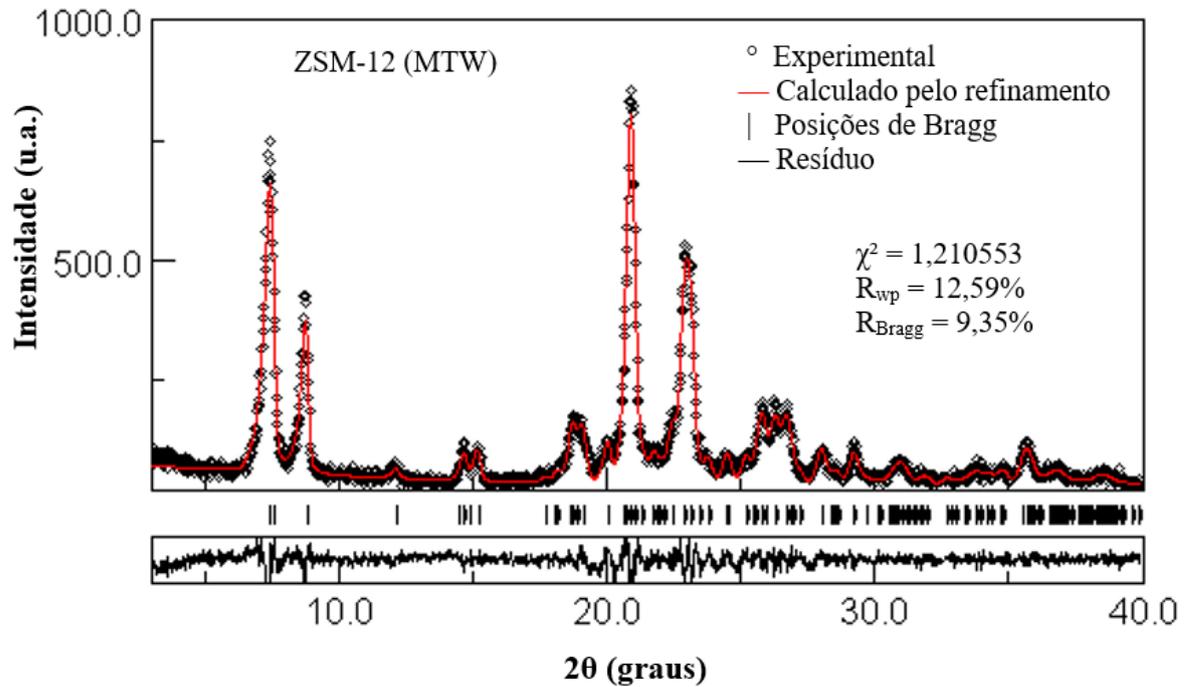
¹ Disponível em: <<http://maud.radiographema.eu/>>. Acesso em: Mar. 2022.

Figura 14: Interface do software Maud para realização de refinamento de estruturas pelo método Rietveld

The screenshot shows the Maud software interface. The main window displays a red error message: "Spectrum not loaded check the datafiles!". The interface includes a menu bar (File, Edit, Analysis, Graphic, Special, Interface, Help), a toolbar with icons for file operations and analysis, and a sidebar with tabs for Datasets, Phases, and Sample. The central area is currently empty, and the bottom panel shows a table of parameters.

Name	Value	Error	Min	Max	Status	Output
defaultpar	-	-	-	-	*****	false
Sample_x	-	-	-	-	*****	false
_pd_spec_orientation_omega	0	0.0	0.0	0.0	Fixed	false

Figura 15: Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld de uma amostra de ZSM-12



Fonte: GOUVEIA, 2020.

Ao final do refinamento, o índice de confiabilidade χ^2 deve ser próximo de 1, enquanto os índices R_{wp} e R_{Bragg} abaixo de 10 %. Contudo, o critério mais importante para avaliar a qualidade do refinamento é o ajuste dos difratogramas, padrão calculado e o experimental (ALENCAR, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese da ZSM-12 pelo método hidrotérmico

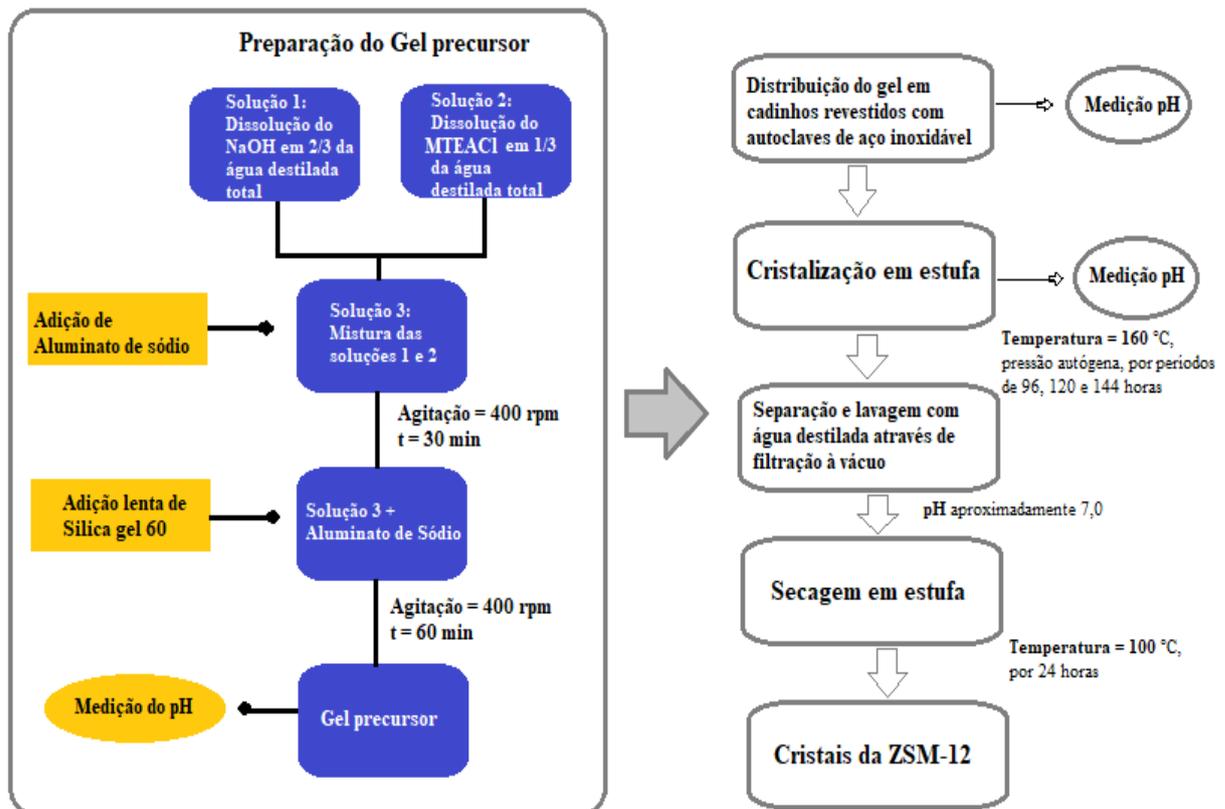
A metodologia consistiu na obtenção da zeólita ZSM-12 pelo método hidrotérmico, o qual foi subdividido nas etapas: preparo do gel precursor, cristalização e, por fim, recuperação do material cristalino, com a separação, lavagem e secagem.

Os reagentes utilizados e suas especificações estão listados abaixo:

- ✓ Fonte de silício: Sílica gel 60 (95% de teor de pureza, Fluka);
- ✓ Fonte de alumínio: Aluminato de sódio (53% de teor de pureza, Merck);
- ✓ Fonte de 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.

As proporções molares foram as seguintes: razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150 (SAR = 150) e agente orgânico direcionador de estrutura MTEACl com razão $\text{MTEACl}/\text{SiO}_2$ de 0,15. Uma segunda síntese foi realizada nas mesmas condições de SAR e razão $\text{MTEACl}/\text{SiO}_2$, sendo que desta vez, utilizando-se de um co-direcionador, a n-butilamina, com razão molar de n-butilamina/ SiO_2 de 0,30. Ambas as sínteses foram realizadas a uma temperatura de 160 °C, por períodos de 96, 120 e 144 h, de acordo com o fluxograma da Figura 16.

Figura 16: Fluxograma da síntese da zeólita ZSM-12



Fonte: Autor, 2022.

Sendo o fluxograma 1 um auxiliar na visualização das etapas, a descrição da síntese da ZSM-12 foi listada a seguir:

- I. Dissolução total do NaOH (hidróxido de sódio) em 2/3 do total da água destilada (solução 1);
- II. Dissolução total do MTEACl (cloreto de metiltriethylamônio) em 1/3 do total da água destilada (solução 2);
- III. Mistura total das soluções 1 e 2 (solução 3);
- IV. Adição do aluminato de sódio; sob de agitação de aproximadamente 400 rpm, por 30 minutos;
- V. Adição lenta da sílica gel 60, seguida de agitação de aproximadamente 400 rpm, por 60 minutos;

Após a obtenção do gel precursor, a solução seguiu para as demais etapas:

- a) Distribuição do gel em cadinhos revestidos com autoclaves de aço inoxidável: a distribuição se deu de tal forma que cada cadinho contivesse a mesma quantidade de

amostra e na mesma concentração, visto que o gel se depositava com facilidade sobre o fundo do Becker; em seguida foram feitas as aferições do pH para cada solução antes que fossem levados a estufa;

- b) Cristalização em estufa à temperatura de 160 °C, por períodos de 96, 120 e 144 h, seguida de medição o pH: para cada síntese, foram separadas três amostras, onde cada amostra foi dividida em dois cadinhos, medida necessária devido ao volume que cabia em cada recipiente. Após os tempos determinados da síntese para cada amostra, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas; os cadinhos contidos nelas foram retirados e em seguida foram medidos o pH de cada amostra;
- c) Separação e lavagem dos cristais com água destilada através de filtração a vácuo até que o pH do meio fosse próximo de 7,0: para a recuperação dos cristais foi necessário um sistema de filtração a vácuo, onde a amostra era inserida em um funil de Büchner contendo um papel de filtro; ao ligar a bomba de vácuo, o líquido era então removido para o kitassato, e dessa forma os cristais eram separados. Os cristais retidos no papel filtro eram lavados com água destilada até que o pH da solução fosse de aproximadamente 7,0. Chegando nesse valor, o papel de filtro com a amostra era colocado em uma placa de Petri, devidamente identificada, e direcionada à estufa;
- d) Secagem em estufa à temperatura de 100 °C por 24 horas: passado as 24 horas de secagem na estufa, as placas eram retiradas e o material cristalino era então removido do papel de filtro, e em seguida, macerado. Por fim, as amostras armazenadas em recipientes tampados e devidamente identificados, para posteriormente serem caracterizadas pelos métodos da difração de raios X e pelo método de Rietveld.

Duas sínteses foram realizadas para o trabalho; a síntese 1, foi realizada sem a adição de n-butilamina, enquanto que na segunda síntese, a amina foi adicionada como co-direcionador, tendo como objetivo diminuir a quantidade do MTEACl, um direcionador de alto custo. Sua adição se deu na etapa III, juntamente com a mistura das duas soluções 1 e 2.

As amostras foram codificadas para posterior identificação conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Códigos das amostras sintetizadas (ZSM-12)

Código	Razão SiO₂/Al₂O₃ (SAR)	Razão MTEACl/SiO₂	Razão n-butilamina/SiO₂	T (°C)
Z12_S1_96h	150	0,15	-	160
Z12_S1_120h	150	0,15	-	160
Z12_S1_144h	150	0,15	-	160
Z12_S2_n-But_96h	150	0,15	0,30	160
Z12_S2_n-But_120h	150	0,15	0,30	160
Z12_S2_n-But_144h	150	0,15	0,30	160

Fonte: Autor, 2022.

4.2 Caracterização físico-química das amostras

As amostras sintetizadas foram caracterizadas primeiramente por difratometria de raios X (DRX), para a verificação do tipo de estrutura formada, o grau de cristalinidade relativa do material, e se houve formação de fases contaminantes. Com isso, as amostras de cada síntese que apresentaram os graus de cristalinidade mais distintos foram submetidas ao método de Rietveld, para o refinamento da estrutura e as definições dos parâmetros de rede da célula unitária.

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

Todas as amostras foram submetidas ao método de difração de raios X. Para isso, um difratômetro foi utilizado, difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação de CuK α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e com filtro de Ni. Os dados foram registrados na faixa de 2θ de 3° a 40° , com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$. O material a ser analisado, na forma de pó, foi depositado em porta amostra de inox, de modo que sua superfície ficasse plana. A porta amostra foi colocada no difratômetro e o equipamento incidiu feixe de raios X sobre o material. O detector móvel do equipamento, capaz de girar em torno do material analisado, varreu vários ângulos de reflexão, ou seja, na faixa de 2θ de 3° a 40° .

Com os difratogramas das amostras obtidos, foi possível avaliar possíveis fases contaminantes, através de comparações com dados de literaturas publicadas, e calcular o grau

de cristalinidade do material. Para esse cálculo, foi necessário integrar as áreas dos picos característicos da ZSM-12 através dos gráficos. Sabendo que os picos característicos do material zeolítico em estudo se encontram nos intervalos de $2\theta = 20,4-21,5^\circ$ e $24,8-27,3^\circ$, as áreas dos dois picos foram calculadas e somadas, para cada amostra. A amostra que obteve o maior somatório das áreas foi designada como a amostra padrão.

Para o cálculo da cristalinidade relativa foi utilizado a Equação 3, que consiste na razão do somatório das áreas dos picos característicos do difratograma das amostras, pelo somatório dos picos característicos da amostra padrão, multiplicada por 100%, obtendo assim a cristalinidade relativa percentual.

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\sum \text{área dos picos característicos (amostra)}}{\sum \text{área dos picos característicos (padrão)}} \times 100\% \quad (3)$$

Através das cristalinidades calculadas foi possível obter as curvas de cristalinidade para cada síntese.

4.2.2 Método de Rietveld (MR)

As amostras de cada síntese que obtiveram os graus de cristalinidade mais dessemelhantes foram submetidas ao método de Rietveld. Para o método foi utilizado o software Maud (*Materials Analysis Using Diffraction*), utilizando-se da função Pseudo-Voigt para traçar os perfis dos picos de difração da fase cristalina identificada.

Primeiramente foi obtido o arquivo do banco de dados da IZA, o código CIF (*Crystallographic Information File*) para a zeólita ZSM-12, permitindo assim a comparação entre o difratograma calculado (CIF) com o observado (experimental). Através do refinamento, foram obtidos os parâmetros de rede da célula unitária e os índices de confiabilidade, sendo então comparados com os dados de referência. O critério principal para avaliar a qualidade do refinamento é o ajuste da curva do padrão calculado com a curva obtida dos dados experimentais.

Durante o MR, a estrutura cristalina foi refinada, de modo que os difratogramas, calculado e observado, foram ajustados através do método dos mínimos quadrados. No final de cada refinamento o software disponibilizou os gráficos e os valores dos índices de

confiabilidade, parâmetros de rede, posições atômicas, entre outros termos relacionados a estrutura formada.

Primeiramente foram selecionados os dados das amostras (arquivo .txt), a partir da aba “Datasets”, selecionando “DataFileSet X” e clicando em File → Load datafile e por fim clicando duas vezes sobre o arquivo .txt. O arquivo então foi exibido no lado direito da interface do programa.

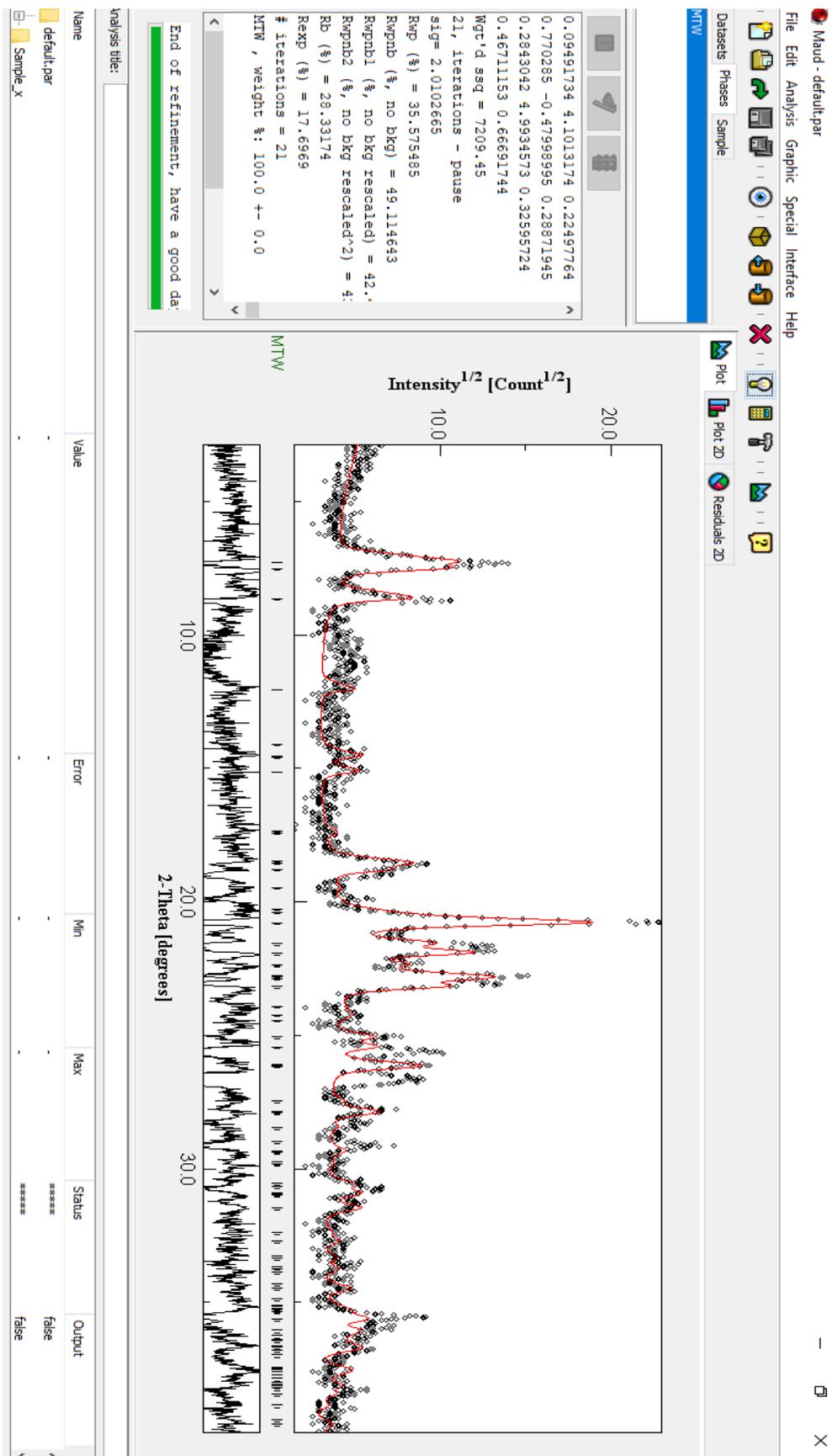
Em seguida, selecionou-se a aba “Phases” e depois no ícone , e escolheu-se o arquivo cristalográfico .cif do material padrão. Abriu-se uma janela, e clicou-se sobre a fase a ser adicionada, apertando em “Choose”;

No próximo passo foi selecionada a fase MTW na aba “Phases”, e posteriormente clicando no ícone , o difratograma da fase padrão (em vermelho) e o difratograma da amostra (pontos em preto) foram exibidos na tela à direita da interface do Maud.

Para o início do refinamento, na barra menu, clicou-se em Analysis → Wizard, em seguida uma nova janela apareceu (“Refinement wizard”). Nesta nova janela, no lado direito (“Complete Analysis”), foi escolhida a opção “Quantitative Analysis” e depois clicou-se em “Go!”, dessa forma os cálculos foram iniciados. Quando as interações são completadas o software mostra a mensagem “End of refinement, have a good Day!” na parte inferior da caixa de texto. A Figura 17 mostra a interface do Maud ao final do refinamento de uma amostra.

Outras opções aparecem na janela (“Refinement wizard”), todas podem ser selecionadas, uma por uma, até se chegar em um refinamento adequado, levando-se em conta os parâmetros e índices de confiabilidade exibidos. Os índices de confiabilidade R_{Bragg} , R_{wp} e χ^2 são mostrados na caixa de texto à esquerda do programa. Os parâmetros de rede e outras características do material podem ser visualizados clicando-se em “Analysis → Results” na barra do menu.

Figura 17: Interface do Software Maud



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

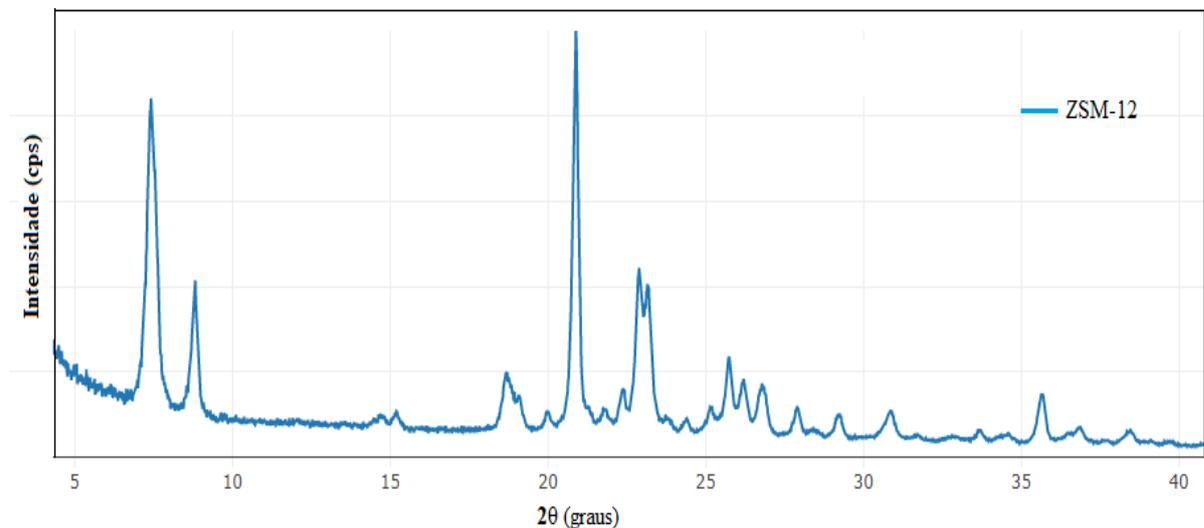
No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos na síntese da ZSM-12, bem como as análises das caracterizações das amostras por DRX e pelo MR. Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas pela difratometria de raios X, enquanto que apenas as amostras selecionadas de cada síntese foram submetidas ao método de Rietveld.

5.1 Difratometria de raios X (DRX)

Através da DRX foi possível verificar se as amostras sintetizadas da ZSM-12 apresentaram as características inerentes desse tipo de material, podendo analisar o grau de cristalinidade, informações sobre a formação ou não de fases cristalinas e a formação ou não de fases contaminantes. Os difratogramas obtidos dos dados experimentais foram comparados com o padrão da ZSM-12, Figura 18, obtido na base de dados da IZA (*International Zeolite Association*).

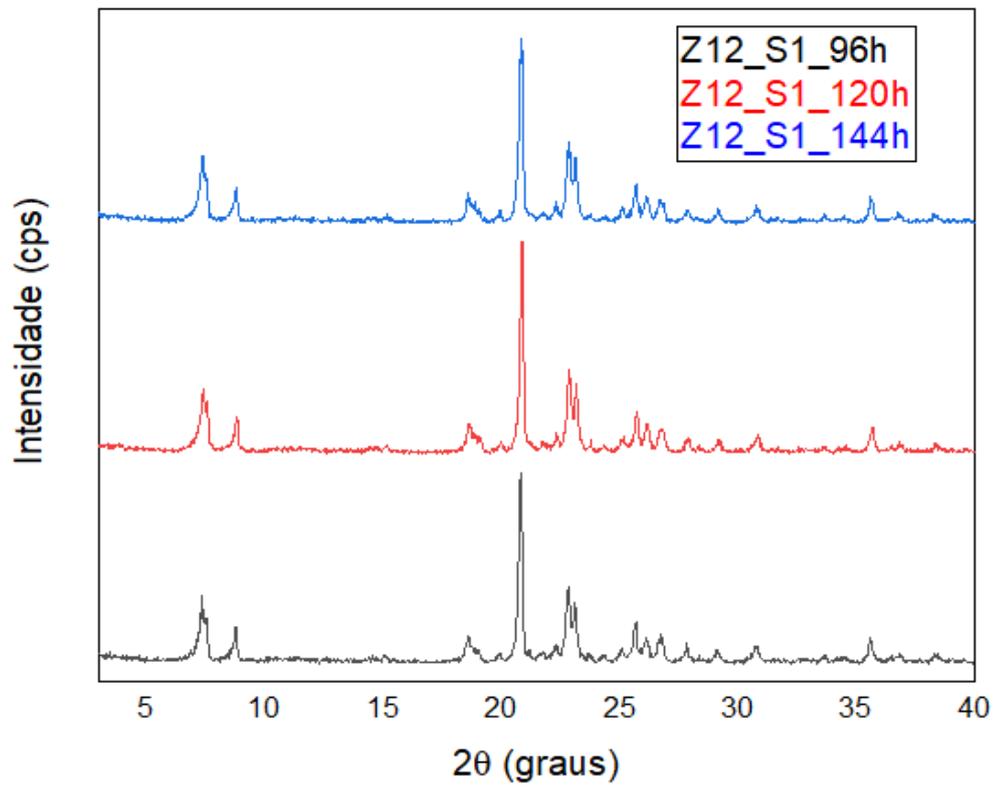
Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os difratogramas obtidos nas sínteses 1 e 2, sem n-butilamina e com n-butilamina, respectivamente.

Figura 18: Difratograma padrão da ZSM-12



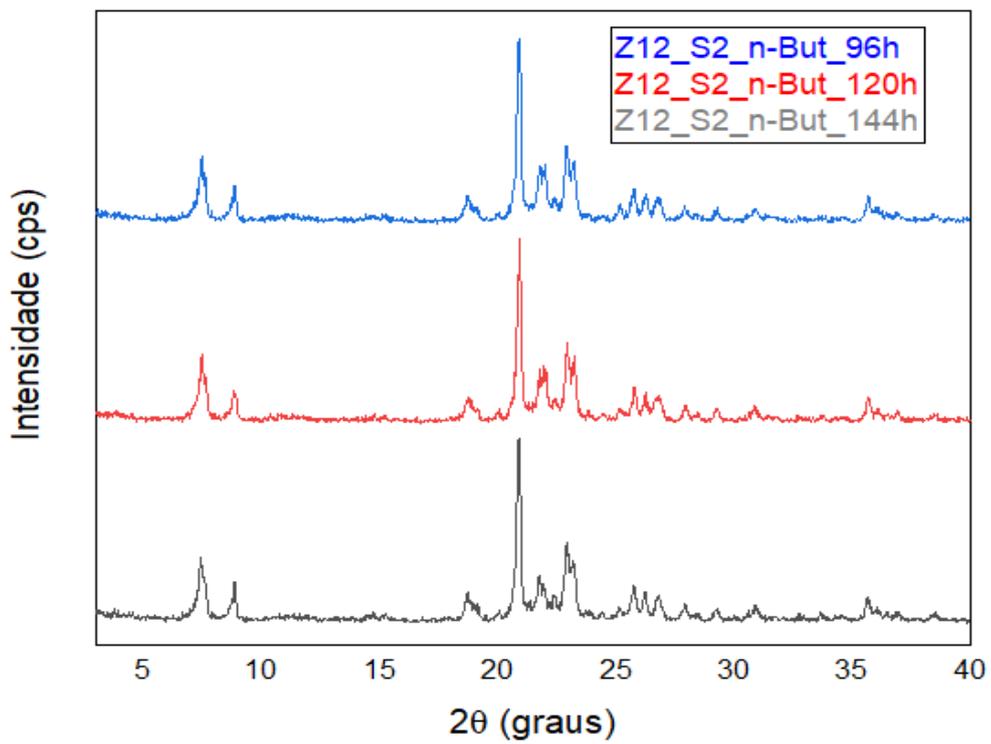
Fonte: IZA, 2022.

Figura 19: Difratogramas da síntese 1 (sem n-butilamina)



Fonte: Autor, 2022.

Figura 20: Difratogramas da síntese 2 (com n-butilamina)



Fonte: Autor, 2022.

Observando os gráficos obtidos para a síntese 1, percebe-se que todas as amostras apresentaram os principais picos característicos da ZSM-12, que se encontram especificamente em valores de 2θ iguais a 7,4, 7,6, 8,9, 20,9 e 23,1 °, sem presença de fases contaminantes, demonstrando a efetividade da síntese por meio hidrotérmico, utilizando-se do direcionador de estrutura metiltriethylamônio. Para as amostras da síntese 2, além dos picos característicos da ZSM-12, verificou-se um pico de maior intensidade em aproximadamente $2\theta = 21,8^\circ$, indicando a presença de sílica residual durante a síntese das amostras.

Contudo, apenas as amostras com cristalinidades distintas de cada síntese foram selecionadas para serem refinada pelo método de Rietveld. Na Tabela 7 foram organizadas as amostras, suas especificações e a cristalinidade relativa (CR) de cada uma.

Tabela 7: Resultados das análises de DRX

Amostra	SAR	MTEACl/SiO₂	n-but/SiO₂	T (°C)	t (h)	CR (%)
Z12_S1_96h	150	0,15	-	160	96	82,2
Z12_S1_120h	150	0,15	-	160	120	98,9
Z12_S1_144h	150	0,15	-	160	144	100
Z12_S2_n-But_96h	150	0,15	0,30	160	96	73,4
Z12_S2_n-But_120h	150	0,15	0,30	160	120	77,0
Z12_S2_n-But_144h	150	0,15	0,30	160	144	76,3

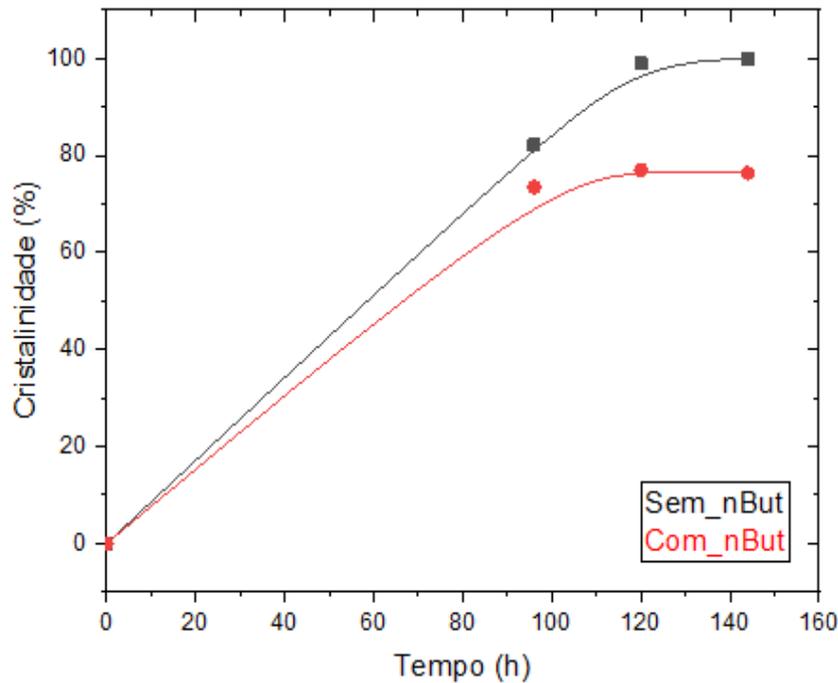
Fonte: Autor, 2022.

Analisando os dados da tabela, pode-se concluir que as amostras com maior cristalinidade foram as sintetizadas sem a adição da n-butilamina. A presença de outros cátions/ânions, como no caso da n-butilamina como co-direcionador, permite a formação da ZSM-12, porém diminui a cristalinidade das amostras.

Além disso, a amostra que apresentou a maior cristalinidade foi a Z12_S1_144h, com o tempo de síntese de 144 horas. Para as amostras da síntese 1, é possível verificar que quanto maior o tempo, maior o grau de cristalinidade.

Com os dados da Tabela 7 foi possível plotar as curvas de cristalização para as duas sínteses realizadas, Figura 21.

Figura 21: Curvas de cristalização das amostras sintetizadas



Fonte: Autor, 2022.

Pelos resultados, confirma-se que a melhor amostra sintetizada foi a Z12_S1_144h, sem adição da n-butilamina como co-direcionador, ou seja, uma amostra da síntese 1. Dessa forma, esta foi considerada a amostra padrão, e com a mesma foi realizado o método de Rietveld (MR). O refinamento pelo MR também foi aplicado às amostras Z12_S1_96h, Z12_S2_n-But_96h e Z12_S2_n-But_144h para comparação de seus parâmetros obtidos.

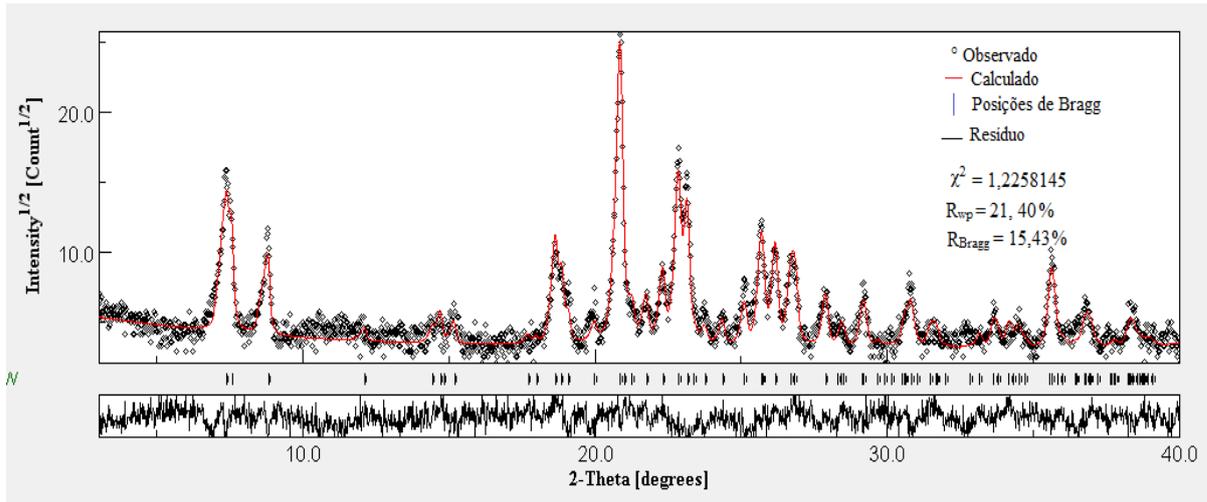
5.2 Refinamento de Estruturas pelo Método de Rietveld (MR)

A amostra Z12_S1_144h, sintetizada a temperatura de 160 °C, SAR = 150, razão MTEACl/SiO₂ de 0,15 e com o tempo de 144 h, foi a de maior cristalinidade relativa. Diante disso, foi realizado o MR através dessa amostra, sendo esta representativa da síntese 1.

Para as amostras Z12_S1_96h, Z12_S2_n-But_96h e Z12_S2_n-But_144h, também foi realizado o método de Rietveld, visto que, apesar de não possuírem as maiores cristalinidades, apresentaram uma única fase, MTW.

Os difratogramas de raios X experimental e calculado da amostra de maior cristalinidade, obtidos ao final do refinamento de estrutura, são exibidos na Figura 22. Os parâmetros de refinamento também são apresentados.

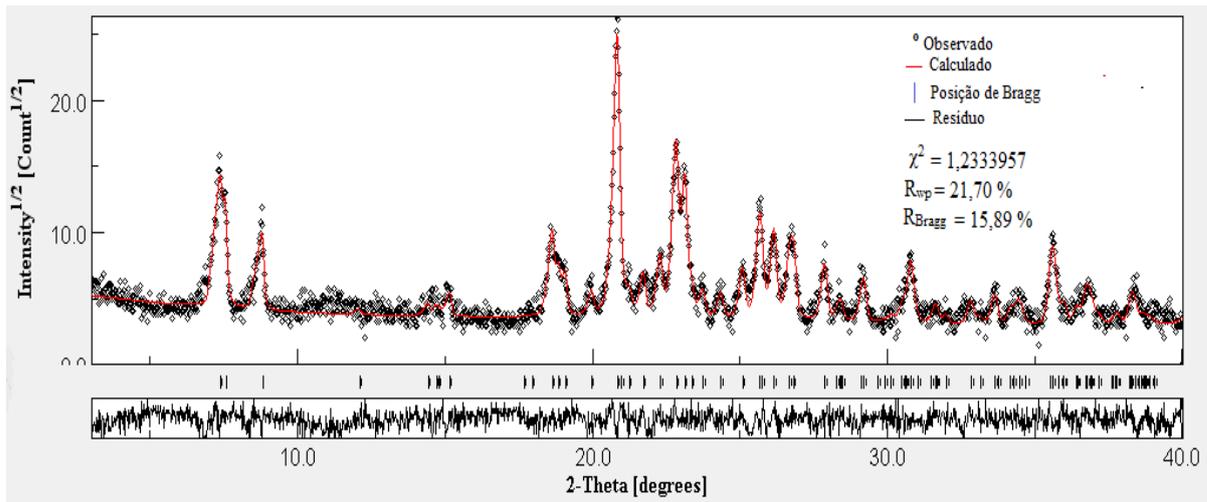
Figura 22: Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S1_144h



Fonte: Autor, 2022.

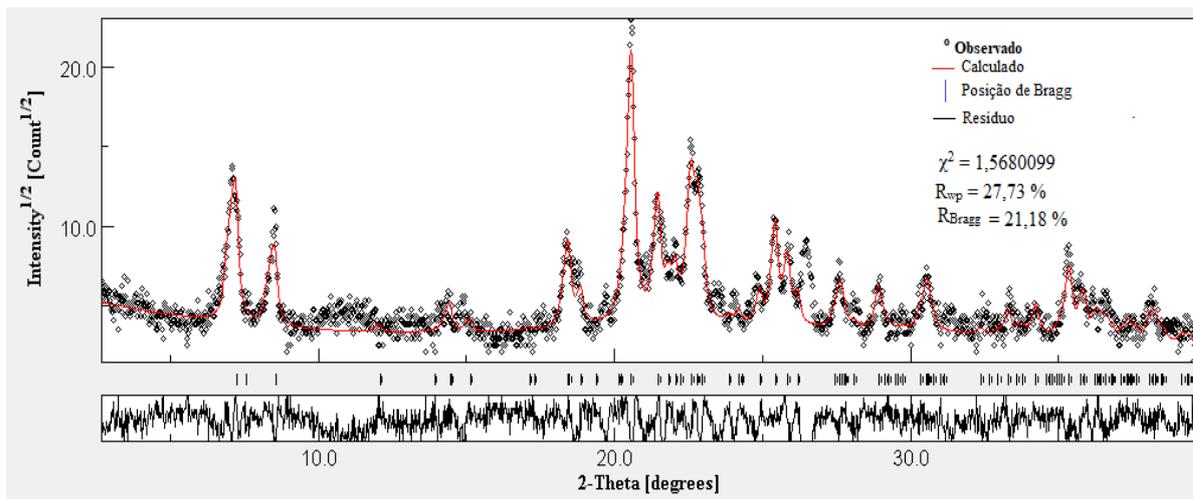
Os difratogramas de raios X experimental e calculado para as amostras Z12_S1_96h, Z12_S2_n-But_96h e Z12_S2_n-But144h são exibidas nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente.

Figura 23: Difratoformas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S1_96h



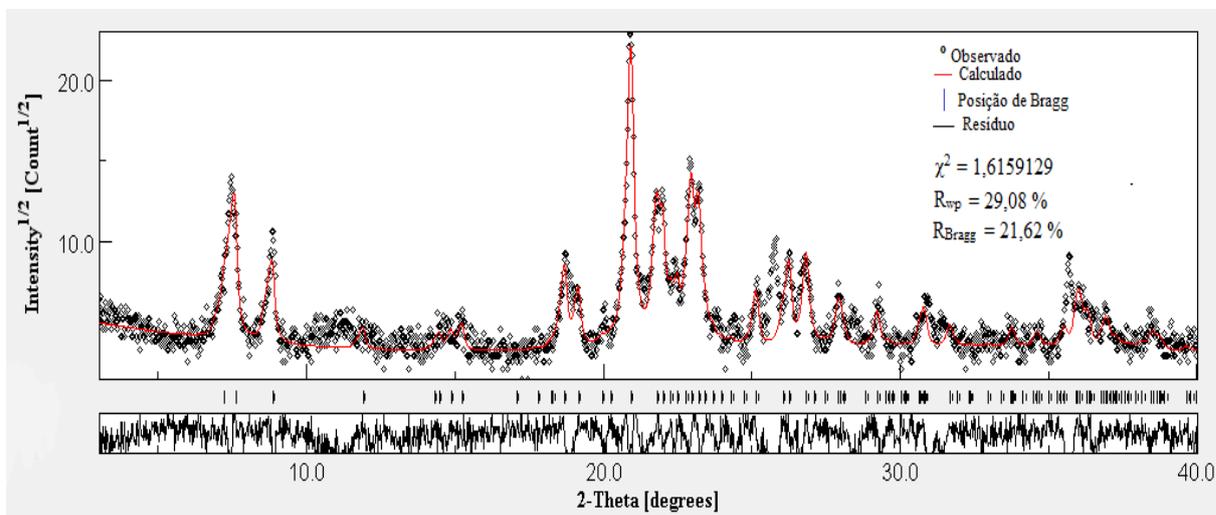
Fonte: Autor, 2022.

Figura 24: Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S2_n-But_96h



Fonte: Autor, 2022.

Figura 25: Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo MR da amostra Z12_S2_n-But_144h



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 8 apresenta os índices de confiabilidade das amostras obtidos ao final do refinamento.

Observa-se que os índices de confiabilidade R_{wp} e R_{Bragg} não foram tão satisfatórios, se levarmos em conta que ficaram acima dos 10 %. Apesar disso, o índice χ^2 ficou bem próximo de 1.

Tabela 8: Índices de confiabilidade das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld

Amostra	Índices		
	χ^2	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)
Z12_S1_96h	1,23	21,70	15,89
Z12_S1_144h	1,23	21,40	15,43
Z12_S2_n-But_96h	1,57	27,73	21,18
Z12_S2_n-But_144h	1,62	29,08	21,62

Fonte: Autor, 2022.

Verifica-se também que os melhores índices de confiabilidade de refinamento foram da amostra Z12_S1_144h, visto que mais se aproximaram dos limites estabelecidos, sendo essa amostra a qual apresentou maior cristalinidade relativa, e com isso, uma estrutura mais bem formada. Os valores dos índices de confiabilidade se aproximam mais dos valores ideais à medida que aumenta a cristalinidade, ou seja, as amostras sem adição de n-butilamina apresentaram os índices de confiabilidade melhores que as amostras com a adição do co-direcionador,

Contudo, os parâmetros de rede da célula unitária obtidos através do MR, Tabela 9, foram muito próximos dos valores dos parâmetros de rede da ZSM-12.

Tabela 9: Parâmetros de rede das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld

Amostra	Parâmetro de Rede					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Z12_S1_96h	25,0861	5,03869	12,2536	90	107,8232	90
Z12_S1_144h	25,0654	5,03408	12,2452	90	107,8098	90
Z12_S2_n-But_96h	25,8873	5,2356	12,3998	90	109,4157	90
Z12_S2_n-But_144h	25,4947	5,3011	12,1110	90	106,6529	90
Padrão MTW	25,5520	5,2560	12,1170	90	109,3120	90

Fonte: Autor, 2022.

Pela análise da tabela, pode-se verificar que os valores são bastante próximos dos parâmetros da fase MTW, também apresentados. Os erros percentuais entre os parâmetros de

cada amostra e os de referência se encontram na Tabela 10. Destaca-se a amostra Z12_S2_n-But_144h, que apresentou o menor erro percentual em relação aos parâmetros de rede.

Tabela 10: Erros percentuais dos parâmetros de rede

Amostra	Erro percentual (%)			
	a	b	c	β
Z12_S1_96h	1,82	4,13	1,13	1,36
Z12_S1_144h	1,90	4,22	1,06	1,37
Z12_S2_n-But_96h	1,31	0,39	2,33	0,09
Z12_S2_n-But_144h	0,22	0,85	0,05	2,43

Fonte: Autor, 2022.

Com isso, pode-se concluir que houve a formação de uma única fase para todas as amostras apresentadas, mesmo para aquelas com menor tempo de síntese, visto que também apresentaram os valores dos parâmetros de rede satisfatórios. No geral, esses resultados indicam um refinamento satisfatório e confirmam a pureza da fase MTW.

6. CONCLUSÕES

A síntese das zeólitas pelo método hidrotérmico, utilizando-se o direcionador de estrutura MTEACl (cloreto de metiltriethylamônio), obteve amostras com características inerentes das zeólitas ZSM-12.

Através da difratometria de raios X foi possível comparar os gráficos (difratômetros), das amostras com o padrão de difração de referência, podendo assim concluir que não houve formação de fases contaminantes, tendo a obtenção da estrutura MTW, com alto grau de pureza. Além disso, a análise de DRX permitiu calcular o grau de cristalinidade das amostras através da soma dos picos característicos do material cristalino e definir a amostra padrão, de maior cristalinidade. A amostra com maior cristalinidade relativa, a amostra padrão, foi a Z12_S1_144h, isto é, a zeólita ZSM-12 sintetizada na primeira síntese, sem adição da n-butilamina, em um período de 144 horas.

Por fim, a amostra padrão, foi submetida ao método de Rietveld, que confirmou a formação da fase MTW, através da determinação dos parâmetros de rede, os quais apresentaram muito próximos quando comparados com o padrão estrutura MTW, determinando que a estrutura cristalina é monoclinica, além dos fatores de confiabilidade de refinamento. As outras amostras selecionadas para o refinamento de estrutura apresentaram resultados similares.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n.6b, p. 1145–1154, 2002.
- 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.
- AUERBACH, S.M. CARRADO, K.A. DUTTA, P.K **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**, London: Academic Press, p. 360, 1982.
- BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, v. 1, p. 130-140, 1981.
- BATISTA, A. C. Caracterização Química e Estrutural de Quartzos. Dissertação de Mestrado em Física-Cuiabá - MT: Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT, 2008.
- BISH, D.L.; HOWARD, S.A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 86-91, 1988.
- BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. Introdução à difração de raios-x em cristais. Ceará: UFC, 2000.
- BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography**, 2 Ed., New York, Springer, 1996.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**. N.1, v 30, p. 178-188, 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.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1974, 771p.

CALDEIRA, V. P. S. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 14, 2011.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 5ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CULLITY, B. D.; STOCK S. R. **Elements of ray X ray diffraction**. 3 ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **American Chemical Society: reviews**, v.103, n. 3, 2003.

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.

DAÍ, F. Y.; SUZUKI, M.; TAKAHASHI, H.; SAITO, Y. New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th IZC, Tokyo, Japan, 1986. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 28, MURAAMI, Y.; IJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 223, 1986.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.

FERRI, E. A. V. Óxidos Magnetoelétricos de Bi^{3+} e Fe^{3+} Preparados Pelo Método Sol-Gel. Dissertação de Mestrado em Química-Maringá - PR: Universidade Estadual De Maringá - UEM, 2007.

FLETCHER, R.E; LING, S.; SLATER, B. Violations of Löwenstein's rule in zeolites. **Chemical Science**, v. 8, p. 7483-7491, 2017.

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

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOBBO, L. A. Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2009.

GOMES, C. B.; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J J; DUTRA, C V. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. [S.l: s.n.], 1984.

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

GOUVEIA, E.G.C. Avaliação Catalítica de Zeólitas ZSM-12 Sintetizadas com Diferentes Concentrações de Agentes Orgânicos Direcionadores de Estrutura. TCC (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

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

GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. Londres: ISTE, 2007.

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

HANNICKEL, A. Estudo De Nanopartículas De Magnetita Obtidas Pelos Métodos De Coprecipitação, Biossíntese E Moagem. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais- Rio de Janeiro - RJ: Instituto Militar de Engenharia - IME, 2011.

HUMPHFUES, A.; HARRIS, D. H.; O’CONNOR, P. The Nature of Active Sites In Zeolites: Influence On Catalyst Performance, p. 41-82 in: Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 76, p. 1-605, 1993.

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.

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 68–79, 2005.

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

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons. 1996.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

LOPES, J. T. B. Estrutura e propriedades dos materiais (apostila). Belém: UFPA-ITEC-FEM, 2011.

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

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

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, UK, 32, 36-50, 1999.

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

MESSLER, G. L. F. Paul. J; Tarr, Donald A. **A, Inorganic Chemistry**, Pearson Education, Inc, United States of America, 2014.

MONTÉGUT, G.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. **Journal of Environmental Management**, v. 167, p. 147-155, 2016.

MOREIRA, J. Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 42. 2013.

NETO, S. M. Caracterização Cristalográfica da Incorporação de Íons Cobre (II) e Goethita (α -FeOOH) Sintética. Tese (Doutorado em Ciências) - Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.

PABALAN, R.T.; BERTETTI, F.P. Cation-exchange properties of natural zeolites. In: Bish D.L. & Ming D.W. (eds.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **Mineralogical Society of America**, v. 45, p. 453-518, 2001.

PATTERSON, J.; BAILEY, B. **Solid-State Physics: Introduction to the Theory**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2007. (SpringerLink: Springer e-Books). ISBN 9783540349334.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer, In: AUERBOCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**, New York: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 1.

PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. USA: Springer, 2005.

PEREIRA, L.G.G. Difração de Raios X. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade Estadual de São Paulo (USP). Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4139679/mod_resource/content/1/Aula%204_Difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20Raios%20X.pdf>. Acesso em: Mar. 2022.

RIETVELD, H. M. Research Report RCN-104. Reactor Centrum Nederland, 1969a.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. Reactor Centrum Nederland, Petten (NH.), The Netherlands, p. 65-71, 1969b.

SANTOS, C.O.P. Aplicações do método De Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. São Paulo: UNESP, 2009.

SOUZA, A. A.; BITTENCOURT, M. A. A Contribuição da Difração de Raios-X para Configuração Molecular. **Ensino e Pesquisa**, v. 1, n. 5, 2008.

SOUZA, M.; SILVA, A.O.S.; FERNANDES JR, V.J.; ARAUJO, A.S. Craqueamento catalítico de uma fração de C5+ do GN utilizando a zeólita HZSM-5. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Natal, RN: Departamento de Química da UFRN, 2003.

SZOSTAK, R., **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**, New York: Van Nostrand Reinhold, p. 60, 1998.

VALDÉS, M.G., PÉREZ-CORDOVES, A.I., DÍAZ-GARCÍA, M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, 25(1):24, 2006.

VANSANT, E. F. **Pore size engineering in zeolites**. John Wiley & Sons, Nova York, 1990, 145p.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, 131(1-2): 175, 2000 apud.

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.

YONG, R.A. **Introduction to the Rietveld method**. The Rietveld Method. International Union of Crystallography, cap. 1, p. 1-38, 1995.

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



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO, TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

1 Identificação do material bibliográfico

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico

Autor:	Welton da Silva Lima		
Lattes			
Lattes Atualizado:	<input type="checkbox"/>	Sim	<input type="checkbox"/>
Orientador(a):	Soraya Lira Alencar		
Coorientador(a):	Elisa Gabriela Costa Gouveia		

Membros da Banca:

1º Membro	Soraya Lira Alencar
2º Membro	Lívia Maria de Oliveira Ribeiro
3º Membro	Maritza Montoya Urbina
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	24/03/2022
Titulação: Doutor / Mestre em:	Bacharel em Engenharia Química

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:

Obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária da zeólita ZSM-12 pelo método de Rietveld



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL
BIBLIOTECA CENTRAL



Palavras-chave no idioma original:

Zeólitas – Síntese; Difração de raios x; Análise dos mínimos quadrados

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Obtainment of network parameters of the zeolite ZSM-12 unit cell by Rietveld method (inglês)

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

Zeolites – Synthesis; X-ray Diffraction; least squares analysis (inglês)

Programa de Defesa:

Área de conhecimento - CNPq:

Cinética química e catálise

3 Agência de Fomento:

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação	X	Total	Parcial
---------------------------	---	-------	---------

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL
BIBLIOTECA CENTRAL



5 Endereço do Autor para contato:

Logradouro:	Conj. Hab. Teotônio B. Vilela, quadra L	
Nº: 10	Compl.: Mata do rolo	CEP: 57100000
Cidade: Rio Largo	Estado: Alagoas	
Tel.(s): (82) 9 94093387		
E-mail: welton_lima_2010@hotmail.com		
Data: 01/04/2022		

Welton da Silva Lima

Assinatura do Autor



RIUFAL
Repositório Institucional da Ufal