



# **PROJETO DE GRADUAÇÃO**

**Caracterização de zeólitas SAPO-34  
sintetizadas por micro-ondas.**

Por,

**Felipe Pereira de Almeida**

**Brasília, 2 de janeiro de 2024**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**Caracterização de zeólitas SAPO-34  
sintetizadas por micro-ondas.**

Por,  
**Felipe Pereira de Almeida**

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro Mecânico

**Banca Examinadora**

Prof. Alysson Martins Almeida Silva (Dr.), UnB/ENM  
(Orientador) \_\_\_\_\_

Prof. Daniel Monteiro Rosa (Dr.), UnB/ENM \_\_\_\_\_

Prof. Edson Paulo da Silva, (Dr.), UnB/ENM \_\_\_\_\_

Brasília 2 de janeiro de 2024

# Agradecimentos

Agradecimentos à minha família, meus pais Sebastião e Heloisa por todo o apoio durante minha vida. Aos meus irmãos Leandro e Matheus por me apoiarem durante a realização deste projeto.

Agradecimentos ao professor Dr. Alysson Martins Almeida Silva e ao doutorando Saulo Lucas Pereira da Silva pela orientação, conhecimento e experiência compartilhados.

Agradecimentos aos membros e técnicos do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados (LMCNano) pelo apoio durante a realização deste projeto.

# Resumo

O Projeto de graduação teve como objetivo realizar um estudo em relação à influência de variações nas formas de obtenção da zeólita SAPO-34 utilizando micro-ondas, o projeto constatou a eficiência na síntese da zeólita SAPO-34 por micro-ondas através de quatro técnicas de caracterização, Difratomia de raios-X (DRX), onde foi verificado a obtenção de padrão cristalino semelhante ao padrão esperado para zeólita SAPO-34 em todas as amostras estudadas, tendo apresentado melhor padrão as amostras com fonte de silício o LUDOX AS-40. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), onde foi verificado no espectrograma a presença das bandas de  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramentos assimétricos que ocorrem nas ligações O-T-O, assim como os comprimentos de onda de  $1120$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  associadas com ligações alongadas simétricas ou assimétricas de  $Si-O-Si$ ,  $Si-O$  e  $Al$  e bandas de  $1650$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a vibrações de moleculares e  $H_2O$  características da zeólita SAPO-34 para todas as amostras estudadas. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), onde a análise qualitativa da morfologia das amostras estudadas apontou para baixa cristalização das amostras sendo as amostras com fontes de silício LUDOX AS-40 apresentando maior número e morfologia de cristais esperados para a zeólita SAPO-34 do que as amostras com fonte de silício Tetraetilortossilicato (TEOS). Os tamanhos médios de partículas das amostras poderão ser obtidos por análise quantitativa, demonstraram que a fonte de silício LUDOX AS-40 a temperatura de 4 horas foi a amostra com melhor resultado de síntese, com confirmação pela análise de (EDS) de melhor distribuição de silício na superfície. Análise de Adsorção Gasosa (BET), apresentando a forma da isoterma do tipo II esperada para zeólita SAPO-34 e tamanho de poros caracterizados como mesoporosos, resultado indesejado para as amostras. As análises resultantes das caracterizações, demonstraram ser eficiente a síntese por micro-ondas para zeólitas do tipo chabazita (CHA) como a SAPO-34, através da análise dos resultados das caracterizações, pode ser constatado há superioridade das amostras sintetizadas com LUDOX AS-40 em relação as amostras sintetizadas com Tetraetilortossilicato (TEOS), apontando para preferência desta fonte de silício para há síntese de zeólitas SAPO-34 por micro-ondas.



# Abstract

The objective of the graduation project was to carry out a study in relation to the influence of variations in the ways of obtaining SAPO-34 zeolite using microwaves, the project verified the efficiency in the synthesis of SAPO-34 zeolite by microwaves through four techniques characterization, X-ray diffraction (XRD), where it was verified that a chrysalis pattern similar to the expected pattern for zeolite SAPO-34 was obtained in all the samples studied, with the samples presenting the best pattern as a source of silicon, the LUDOX AS-40 . Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), where the presence of  $1250\text{ cm}^{-1}$  and  $950\text{ cm}^{-1}$  bands related to asymmetric stretching that occurs in O-T-O bonds was verified in the spectrogram, as well as wavelengths from  $1120$  to  $500\text{ cm}^{-1}$  associated with symmetric or asymmetric elongated bonds of  $Si - O - Si$ ,  $Si - O$  and  $Al$  and bands from  $1650$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$  corresponding to molecular vibrations and  $H_2O$  characteristics of SAPO-34 zeolite for all samples studied. Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis, where the qualitative analysis of the morphology of the studied samples pointed to low crystallization of the samples, with the samples with LUDOX AS-40 silicon sources showing a greater number and morphology of crystals expected for SAPO-34 zeolite than samples with Tetraethylorthosilicate (TEOS) silicon source. The average particle sizes of the samples can be obtained by quantitative analysis, demonstrating that the LUDOX AS-40 silicon source at a temperature of 4 hours was the sample with the best synthesis result, with confirmation by (EDS) analysis of the best distribution of silicon on the surface. Gaseous Adsorption Analysis (BET), showing the shape of the type II isotherm expected for SAPO-34 zeolite and pore size characterized as mesoporous, an undesirable result for the samples. The analyzes resulting from the characterizations demonstrated that microwave synthesis for zeolites of the chabazite type (CHA) such as SAPO-34 is efficient. Through the analysis of the characterization results, it can be seen that the samples synthesized with LUDOX AS-40 are superior. in relation to samples synthesized with Tetraethylorthosilicate (TEOS), pointing to the preference of this silicon source for the synthesis of SAPO-34 zeolites by microwaves.

# Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura zeólita tipo chabazita (ASIA.IZA, 2021) . . . . .	5
Figura 2 – Imagens Zeólita SAPO-34 em ampliações de 2500 e 11000 vezes . . . . .	7
Figura 3 – Espectro eletromagnético. . . . .	10
Figura 4 – Interferências construtiva e destrutiva . . . . .	10
Figura 5 – Equipamentos que compoem um difratometro comercial . . . . .	11
Figura 6 – Representação do movimento realizado pelo goniômetro do difratometro. . . . .	11
Figura 7 – Representação da distância adicional entre os feixes em fase se provocados pela difração dos raios-x . . . . .	12
Figura 8 – Picos característicos no difratograma padrão de raios-X . . . . .	12
Figura 9 – Difratograma padrão de raios-X do zeólito CHA Fonte: (ASIA.IZA, 2021) . . . . .	13
Figura 10 – Esquematização da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourie . . . . .	15
Figura 11 – Esquematização do mecanismo de absorção da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourie . . . . .	15
Figura 12 – Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura comercial. . . . .	18
Figura 13 – Imagem do feixe de elétrons padrão de um microscopio eletrônico de varredura . . . . .	18
Figura 14 – Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido segundo a IUPAC. . . . .	19
Figura 15 – Imagem do microondas CEM Dyscover 2.0 . . . . .	21
Figura 16 – Imagem de tubo de ensaio 35mL com Liner . . . . .	22
Figura 17 – Imagem de béquer graduado de 50 <i>ml</i> . . . . .	24
Figura 18 – Imagem do agitador magnético KARV1 . . . . .	24
Figura 19 – Histograma do procedimento de preparo das amostras . . . . .	25
Figura 20 – Imagem das amostras após os procedimentos de preparo e síntese. . . . .	26
Figura 21 – Difratometro de raios-X XDR-6000 shimadzu . . . . .	26
Figura 22 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7100F . . . . .	27
Figura 23 – Imagem JED-2300 analysis station . . . . .	28
Figura 24 – Espectrômetro modelo Nicolet iS50 FT-IR . . . . .	28
Figura 25 – Autosorb iQ Gas Sorption System Model 7 ASiQWin . . . . .	29
Figura 26 – Gráfico difração de raio-X de todas as amostras . . . . .	30

Figura 27 – Gráfico Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	31
Figura 28 – Micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 2h em apiação de 15000 e 20000 vezes. . . . .	33
Figura 29 – Micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 4h em ampliação de 20000 e 25000 vezes. . . . .	33
Figura 30 – SAPO-34 LUDOX 2h em ampliação de 20000 e 30000 vezes. . . . .	34
Figura 31 – SAPO-34 LUDOX 4h em ampliação de 20000 e 30000 vezes. . . . .	34
Figura 32 – EDS da amostra SAPO-34 LUDOX 4h . . . . .	36
Figura 33 – Painel EDS da amostra SAPO-34 LUDOX 4h . . . . .	36
Figura 34 – Isotermas de adsorção de $N_2$ das amostras SAPO-34 TEOS 4h e SAPO-34 LUDOX 4h. . . . .	38

# Sumário

	<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>2</b>
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos	2
	<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Tecnologia de peneiras moleculares</b>	<b>3</b>
2.1.1	Zeólitas	4
2.1.1.1	Zeólitas tipo CHA	5
<b>2.2</b>	<b>Zeólita SAPO-34</b>	<b>6</b>
<b>2.3</b>	<b>Tecnologias de aplicação de Zeólitas</b>	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>Caracterizações material poroso</b>	<b>9</b>
2.4.1	Difratometria de raios-X (DRX)	9
2.4.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	14
2.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	17
2.4.4	Análise de Adsorção (BET)	19
	<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Metodologia de síntese da zeólita SAPO-34</b>	<b>21</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparação das amostras de SAPO-34</b>	<b>23</b>
3.2.1	Reagentes utilizados nas sínteses das amostras fornecidas	23
3.2.1.1	Sínteses das amostras de SAPO-34	23
<b>3.3</b>	<b>Caracterização</b>	<b>26</b>
3.3.1	Difração de raios X (DRX)	26
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.3.2.1	Análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	27
3.3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.3.4	Análise de Adsorção Gasosa (BET)	29
	<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>30</b>

<b>4.1</b>	<b>Introdução.</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultado da caracterização das amostras.</b>	<b>30</b>
4.2.1	Difração de raios X (DRX)	30
4.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.2.3.1	Resultado da análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	35
4.2.4	Análise de Adsorção Gasosa (BET)	37
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>42</b>

# 1 Introdução

Dentre os materiais inorgânicos microporosos, as zeólitas do tipo chabazita (CHA) SAPO-34 utilizadas em membranas zeolíticas com seletividade de misturas gasosas, se apresentam como uma tecnologia promissora para processos de reatores catalíticos com grande potencial de separação de gás.

A zeólita SAPO-34 é um silicoaluminofosfato com estrutura molecular do tipo zeólita chabazita (CHA). Possui poros com diâmetro de aproximadamente  $0.4 \text{ nm}$ , sendo considerada uma peneira molecular microporosa, com acidez moderada. O processo de conversão do metanol em olefinas (MTO) é um processo particularmente interessante utilizando-se esse tipo de material.

Nos últimos anos, a obtenção de novos materiais com aplicações diversas, tem demandado o uso de catalisadores mais eficientes e versáteis na indústria petroquímica. Nessas aplicações os sólidos ácidos são particularmente vantajosos, por facilitarem a separação do catalisador do produto, permitindo a sua regeneração e reutilização. Além disso, esses materiais diminuem a corrosão nos reatores, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos. Devido a essas razões, a substituição de ácidos líquidos por sólidos ácidos vem sendo uma política cada vez mais adotada pelo setor industrial, em atendimento a legislação ambiental, cada vez mais restritiva, visando desenvolver catalisadores, com acidez igual ou maior que aquelas dos ácidos líquidos (CHELLAPPA, 2013).

A integração da separação com a reação catalítica pode melhorar a conversão da reação ou a seletividade. Também são uma tecnologia promissora em aplicações de micro reatores, sensores, eletrodos, entre outros. As zeólitas têm vantagens pelas suas propriedades únicas como (alta cristalinidade, estrutura bem ordenada, poros com tamanhos moleculares, estabilidade térmica e alta resistência ao meio corrosivo. Isto torna seu uso na composição de membranas zeolíticas alternativas atrativas para a separação de misturas, cujos componentes apresentam adsorção ou diferenças de tamanho, mas são difíceis de realizar usando membranas poliméricas ou outras técnicas de separação convencionais. Nos últimos anos o desenvolvimento no campo de membranas zeolíticas tem sido bastante intenso, como pode ser observado pelo aumento do número de patentes e artigos científicos relacionados a estes tipos de membranas (CARO, 2008).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar a peneira molecular SAPO-34 em escala de laboratório utilizando a técnica de síntese em micro-ondas, com variação da fonte de silício entre Tetraetilortosilicato (TEOS) e LUDOX AS-40 e o tempo de cristalização no micro-ondas entre duas horas e quatro horas para o estudo dos efeitos no crescimento e qualidade dos cristais da zeólita SAPO-34 sintetizados.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Fazer a caracterização das amostras de peneira molecular SAPO-34 sintetizadas em laboratório com as variações de fonte de silício entre Tetraetilortosilicato (TEOS) e LUDOX AS-40 e tempo de cristalização em micro-ondas de duas e quatro horas, através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ensaio de adsorção (BET) para comprovação da qualidade dos cristais nesses parâmetros e eficiência das amostra caracterizadas.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Tecnologia de peneiras moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas em suas estruturas cristalinas. As peneiras moleculares são sólidos capazes de separar seletivamente moléculas através de seus diâmetros de partícula (BRAGA, 2011), apresentando porosidade definida pelas suas geometrias e dimensões. Atualmente as peneiras moleculares estudadas possuem variações de 0.3 a 10 *nm* (BRAGA, 2011). De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os poros podem ser classificados pela sua faixa de tamanho, conforme representado na Tabela 1.

Classificação	Diâmetro
Microporoso	< 2 <i>nm</i>
Mesoporoso	> 2 <i>nm</i>
Mesoporoso	< 50 <i>nm</i>
Macroporoso	> 50 <i>nm</i>

Tabela 1 – classificação das zeólitas de acordo como tamanho de diâmetro de poro Fonte: (IUPAC, 2023)

Dentre as peneiras moleculares existentes, um tipo que se destaca são os silicoaluminofosfatos (SAPO's), devido a suas propriedades de acidez média, o que as classificam entre o grupo de peneiras com propriedades ideais para processos com grandes interesses industriais. A estrutura das peneiras moleculares microporosas é formada por tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, P$  etc.) e estes arranjos tridimensionais das unidades básicas, resultam em estruturas cristalinas, com canais e cavidades de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares podendo ser obtidas com várias composições.

A utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes, é devida a algumas das propriedades importantes como:

\* A sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não;



\* A sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação;

\* A sua acidez, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas;

\* Ao caráter bifuncional, devido a sua utilização como catalisadores suportados, utilizando partículas metálicas com sítios cataliticamente ativos com diversas forças ácidas / básicas, distribuindo-se uniformemente por todo o cristal;

\* A sua grande estabilidade térmica. Esta estabilidade depende do teor de alumínio. As zeólitas mais ricas em silício são as mais estáveis (NAGY I. HANNUS, 1998).

O aumento da demanda por olefinas leves, incentivaram o desenvolvimento de novas rotas para obtenção de catalisadores mais seletivos. Uma das possíveis rotas é a conversão de metanol em olefinas utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dentre os catalisadores que se mostraram mais ativos, seletivos e resistentes a desativação encontram-se os silicoaluminofosfatos com diâmetro de poros menor que os das zeólitas, mais isoestruturais a algumas estruturas como a do tipo CHA, chamada de Chabazita, a exemplo do SAPO-34 (BORDIGA. REGLI, 1985).

### 2.1.1 Zeólitas.

As zeólitas são um grande grupo de minerais que pertence à classe dos silicatos que apresentam composição química, estrutura e propriedades diferentes. O termo "zeólita" foi introduzido em 1765 pelo mineralogista sueco Axel Frederic Cronstedt, o nome vem do grego e significa pedras de ebulição. As zeólitas têm a capacidade de acumular a chamada "water zeolite" nos canais internos. Esta água pode ser removida em decorrência de um aquecimento e, em seguida, reabsorvida ou substituída por outras substâncias. As zeólitas são divididas em natural, por exemplo mordenita, clinoptilolita, chabazita, analcima ou sintéticas. São conhecidos mais de 40 zeólitas naturais, e mais de 100 zeólitas sintéticas. Ao longo das últimas décadas, um grande número de estruturas de zeólitas foram sintetizadas. As zeólitas sintéticas mais conhecidas são do tipo A, X e Y (STRZEMIECKA, 2010). As membranas de zeólita ganharam muito interesse recentemente. Zeólitas são aluminosilicatos microporosos cristalinos. São construídas por uma rede tridimensional tetraédrica de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  (MULDER, 1998). Algumas propriedades, tais como elevado potencial de troca iônica, elevada área de superfície, estabilidade térmica, e acidez permitem que as zeólitas sejam materiais com um grande potencial para muitas aplicações importantes. Além disso, elas têm mostrado destaque como adsorventes na purificação de gases, como trocadores de íons em detergentes e na catálise de petróleo (LOIOLA et al., 2012). São estruturas microporosas, com micro poros com diâmetros na faixa de 0,3 a 1 nm; estes são semelhantes aos tamanhos moleculares de gases e hidrocarbonetos inorgânicos leves. Portanto, uma camada de zeólita policristalina sem grandes defeitos, como

furos e rachaduras pode separar misturas gasosas e líquidas (HASEGAWA et al., 2010). A Estrutura básica da zeólita pode seguir a Equação 2.1. Onde  $M_w$  é o peso molecular,  $x + y$  é o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica,  $\frac{y}{m}$  é a razão silício/alumínio e  $z$  representa o número de moléculas de água presentes no vazio da zeólita.

$$A_{\frac{y}{m}} = [(SiO_2)_x(AlO_2)_y] \cdot zH_2O \quad (2.1)$$

Moléculas com tamanhos diferentes podem ser discriminadas ou separadas por zeólitas através de seus canais, como a maioria dos silicatos, as zeólitas são baseadas em tetraedros  $TO_4$ , onde  $T$  é um alumínio ou átomo de silício (fósforo em aluminofosfatos). As vastas redes tridimensionais são o resultado de todos os quatro cantos dos tetraedros serem compartilhados, produzindo materiais microporosos de baixa densidade. Estruturas de zeólita são feitas de unidades de componentes infinitos ou finitos (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

#### 2.1.1.1 Zeólitas tipo CHA.

A estrutura CHA pode ser concebida como uma sequência composta por uma estrutura central que inclui anéis de seis membros dispostos em duplas, juntamente com tetraedros conectados através de um anel de quatro membros. Essa organização culmina em uma estrutura que se destaca por sua configuração tridimensional, na qual se encontram canais que são delimitados por anéis de oito membros, como ilustrado na Figura 1. A área de intersecção desses canais é responsável pela criação da chamada gaiola chabazítica, que serve como alojamento para os cátions externos à estrutura, além de atuar como um local de adsorção para moléculas de água (LEARDINI L., 2010).

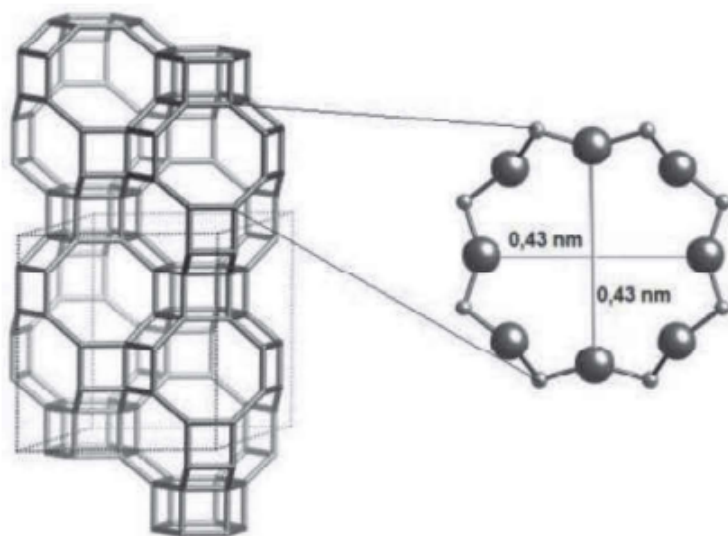


Figura 1 – Estrutura zeólita tipo chabazita (ASIA.IZA, 2021)

As zeólitas do tipo CHA são promissoras para a separação de  $CO_2$ , de moléculas maiores, como  $N_2$  (relevante para captura de carbono pós-combustão) e  $CH_4$  (relevante para gás natural e biogás atualmente). Em particular, o tamanho dos poros das zeólitas CHA ( $0,37 \times 0,42 \text{ nm}$ ) podem reconhecer pequenas diferenças de tamanho molecular entre  $CO_2$  ( $0,33 \text{ nm}$ ) e as moléculas maiores de  $N_2$  ( $0,364 \text{ nm}$ ) ou  $CH_4$  ( $0,38 \text{ nm}$ ), permitindo assim separação em favor de  $CO_2$  através de membranas do tipo CHA. Além disso, os constituintes siliciosos nas zeólitas CHA podem reduzir a capacidade de adsorção em direção à molécula menor de  $H_2O$  ( $0,265 \text{ nm}$ ) e, assim, avaliar a permeação de  $H_2O$ . Isso é altamente desejável para garantir uma boa capacidade de peneiramento molecular com permeseletividade de  $CO_2$  na presença de vapor de  $H_2O$ . Um filme CHA silicioso obtido com uma razão nominal de mostrando alto desempenho de separação de  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$  (LEE et al., 2019). Geralmente, as condições de preparação de membranas de pura zeólita de sílica CHA, são agressivas e muitas vezes a síntese hidrotérmica é necessária para a preparação de membrana de alto desempenho. Técnicas de pós-tratamento de membrana zeolítica são consideradas eficazes para melhorar seu desempenho, o que inclui deposição de produtos químicos, deposição de coque, revestimento de superfície, tratamento com ácido, e tratamento alcalino (ZHU et al., 2019).

## 2.2 Zeólita SAPO-34.

A SAPO-34 é uma peneira molecular da família SAPO isomórfica do zeólito chabazita (CHA) e tem atraído muita atenção devido ao tamanho de seus poros, força de sítios ácidos média, boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Essa nova classe de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos foi sintetizada primeiramente em 1982 por pesquisadores da Companhia Union Carbide (LOK et al., 1984).

As zeólitas, por terem tamanho de poros de dimensões moleculares, têm o potencial de continuamente separar misturas de moléculas por peneiramento molecular se poderem ser preparadas como membranas contínuas. Elas têm as vantagens adicionais de poderem ser usadas em altas temperaturas e são resistentes a produtos químicos degradantes. A maioria dos estudos relatados até agora para as separações de gás com membranas zeolíticas usaram o tipo MFI de zeólitas, tais como silicalite-1 e zeólitas ZSM-5, que têm dimensões de poro de  $0,53 \times 0,56 \text{ nm}$ , como determinado por sua estrutura cristalina (POSHUSTA et al., 1998).

A zeólita SAPO-34, foi descoberta em 1984 na Union Carbide agora UOP, foi, de fato, comercializado para uso em reações MTO (The Methanol To Olefin), com seletividades de olefinas leves (etileno e propileno) de 80 – 90 % (DEIMUND et al., 2015). A estrutura cristalina da SAPO-34, mostra que é uma zeólita micro porosa semelhante à da chabazita e tem uma capacidade especial de absorção de água e acidez bronsted. A zeólita SAPO-34 pode ser observada nas Figura 2 em ampliação de 2500 e 1100 vezes. Ela

pode ser usada como um catalisador adsorvente e suporte de catalisador em aplicações com transferência de olefina de baixo carbono, purificação automática de gás e reações MTO. As olefinas leves são produtos intermediários importantes na indústria petroquímica usada para a produção de muitos produtos químicos úteis (SALMASI M; HASHEMI, 2012), como etileno que pode ser usado para a preparação de polietileno, óxido de etileno, estireno, etilenoglicol e cloreto de polivinila (SALMASI M; HASHEMI, 2012). A fórmula linear da zeólita SAPO-34 está apresentada na Equação 2.2.

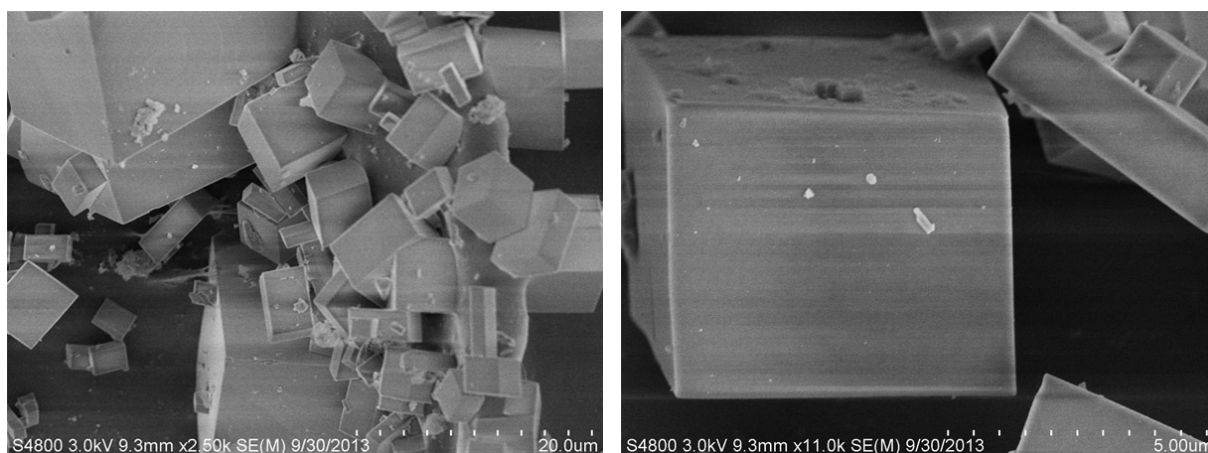


Figura 2 – Imagens Zeólita SAPO-34 em ampliações de 2500 e 11000 vezes

A maior parte do trabalho relevante realizado nas zeólitas SAPO-34 para separação de  $CO_2$  foram relatados por grupos de pesquisa de Falconer e Noble (VENNA; CARREON, 2011).

Experimentos de adsorção têm mostrado que os poros da SAPO-34 estão entre 0,43 e 0,50  $nm$  de diâmetro. A SAPO-34 foi encontrada para ser um catalisador seletivo para a conversão de metanol em olefinas leves, e é um possível catalisador de escapamento automotivo. Também, é eficaz para separação de  $CO_2$  de misturas gasosas de  $CO_2/N_2$  por adsorção com oscilação de pressão. (POSHUSTA et al., 1998). Hoje membranas de peneira molecular de zeólita com tamanho de poro menor que 0.6  $nm$ , e com resistência mecânica suficiente são de grande interesse. As peneiras molecular de membranas compostas SAPO-34 de cerâmica, com tamanho de poro de cerca de 0.4  $nm$ , são estudadas, o foco está em uma nova abordagem para a preparação de membranas livres de defeitos e para confirmar a propriedade de peneiramento molecular das membranas (LIXIONG; MENG DONG; ENZE, 1997). Os diâmetros cinéticos de  $CO_2$  e  $N_2$  são 0,33 e 0,364  $nm$ , respectivamente, assim, para obter um alto fluxo de  $CO_2$  e uma alta seletividade de  $CO_2/N_2$  por meio de diferenças nas difusividades responsáveis pela separação, as membranas zeólitas teriam diâmetros de poros de aproximadamente 0,35-0,55  $nm$  (LI; FAN, 2010). As membranas SAPO-34, que têm tamanhos de poros de 0,38  $nm$ , têm mostrado serem eficazes para

a remoção de  $CO_2$  do gás natural. Elas tinham seletividades de separação de  $CO_2/CH_4$  superiores a  $\alpha = 170$ , com permeações de  $CO_2$  tão altas quanto  $\sim 2 \times 10^{-6} mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$  a  $22^\circ C$  e uma pressão de alimentação de 224 kPa. A SAPO-34 é um silicoaluminofosfato tendo a composição  $Si_xAl_yP_zO_2$  onde  $x = 0,01 - 0,98$ ,  $y = 0,01 - 0,60$  e  $z = 0,01 - 0,52, 16$ . A estrutura da SAPO-34 é formada substituindo o fósforo por silício no  $AlPO_4$ , que tem uma estrutura neutra e não exibe capacidade de troca de íons (LI; FAN, 2010).

As olefinas leves, incluindo etileno e propileno, são as matérias-primas químicas mais importantes. Normalmente, o nível industrial de um país é medido em termos de sua produção de etileno. O propileno é um dos mais importantes produtos químicos a granel para a produção de polipropileno, acrilonitrila e óxido de propileno. A demanda por olefinas leves cresceu rapidamente nos últimos anos. Atualmente, as olefinas leves são produzida principalmente pelo craqueamento a vapor da nafta (JIANG et al., 2015).

O catalisador SAPO-34, em particular, demonstra sucesso no desempenho catalítico devido à sua alta atividade e seletividade para as olefinas leves. No início de 2000, o processo de MTO era demonstrado comercialmente pelo Instituto Dalian de Física Química (DICP) na China (LEE et al., 2019). Para as reações de MTO altamente exotérmicas baseadas na SAPO-34 em reator de leito fixo, a limitação de transferência intraparticular poderia ser negligenciada com segurança devido às pequenas partículas de catalisador com diâmetro  $\leq 100 \mu m$  (JIANG et al., 2015).

Teoricamente, reações altamente exotérmicas e catalíticas podem ser implementadas em diversos tipos de reatores, como o autoclave, o reator de leito fixo ou o reator de leito fluidizado (FBR). Entre eles, o FBR demonstrou excelente capacidade de transferência de calor e massa com uma estrutura relativamente simples e foi aplicado com sucesso para o processo de MTO na indústria química (CHEN et al., 2013).

## 2.3 Tecnologias de aplicação de Zeólitas.

A principal aplicação das zeólitas, e na composição de membranas zeolíticas.

As zeólitas foram o próximo grande avanço na ciência e arte da tecnologia de membrana, pois suas propriedades distintas, abriram muitas novas áreas de aplicações que anteriormente não podiam ser suportadas por membranas poliméricas (CHERYAN, 1998). Uma membrana zeolítica ideal consiste de uma camada contínua microporosa se-meadada sobre um suporte poroso (SEBASTIAN et al., 2010). Em particular, membranas inorgânicas, tais como zeolítica e sílica são adequados para a separação de gás de dióxido de carbono do gás natural ou misturas gasosas em alta temperatura e alta pressão, devido à sua superioridade térmica, mecânica e química, estabilidade, boa resistência à erosão e estabilidade sob alta pressão em comparação com membranas poliméricas de polímero convencional (LI et al., 2005). As membranas de sílica microporosas têm se mostrado promissoras para aplicações de peneiramento molecular. Membranas de sílica tem um

preciso controle do tamanho de poro de 0,3 a 0,4 nm de diâmetro para permitir a separação com base no tamanho por filtração molecular ou "peneiramento", no entanto, ainda não foi alcançada esse controle de poro para membranas amorfas inorgânicas e também são química, mecânica e termicamente menos robustas do que as membranas zeolíticas (ISMAIL, 2015). Uma das primeiras aplicações de membranas inorgânicas suportadas foi desenvolvida há mais de 60 (LI et al., 2008). Essas membranas consistiam em uma camada fina de membranas de  $Al_2O_3-\gamma$  parcialmente sintetizadas com 4 nm de tamanho de poros conectados em um suporte de multicamadas de  $Al_2O_3-\alpha$  porosa grossa.

As membranas de zeólita são materiais multicristalinos sintetizados como uma camada densa em uma superfície de suporte poroso de  $Al_2O_3-R$ ,  $Al_2O_3-\gamma$ , ou aço inoxidável ou também dentro dos poros do suporte. Os suportes porosos podem ser espessos, mas com poros grandes de 0,1 a 5  $\mu m$ . Eles fornecem resistência mecânica sem introduzir resistência à transferência de massa, pois a membrana zeolítica é um óxido inorgânico e o suporte subjacente é de cerâmica ou metal, essas membranas são muito mais robustas do que as membranas de polímeros convencionais e são utilizáveis em ambientes de alta pressão. Além disso, essas membranas são estáveis a pelo menos 400 ° C, bem como em condições quimicamente corrosivas (LI; FAN, 2010).

Parâmetros de transporte de gás de membrana são obtidos para camadas individuais ou como um todo para pilhas multicamadas. O fluxo molar ( $j$ ) é geralmente usado para gases, e expresso como mols por segundo por unidade de área (LI et al., 2008). Há uma distinção clara entre zeólitas cristalinas e sílica amorfa com uma ordem de alcance muito curta. As membranas de zeólita podem consistir em um mosaico tridimensional de cristalitos que podem ser orientados aleatoriamente com respeito uns aos outros ou possuem uma certa orientação ou textura preferida (LAI et al., 2003).

O gás natural é a principal matéria-prima da indústria química, o gás natural bruto contém uma grande quantidade de  $CO_2$ . Capturar e separar  $CO_2$  tornou-se um ponto importante de pesquisa no século 21. A tecnologia de separação por membrana é considerada uma forma verde de economia de energia para a captura e separação de  $CO_2$ . Membranas poliméricas, zeólita T, DDR, MFI, SAPO-34, AIPO-18, SSZ-13 e estruturas metálicas orgânicas (MOF), são bastante estudadas para separação de  $CO_2$  e  $N_2$  (ZHU et al., 2019).

## 2.4 Caracterizações material poroso

### 2.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Difração de raios x é um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material.

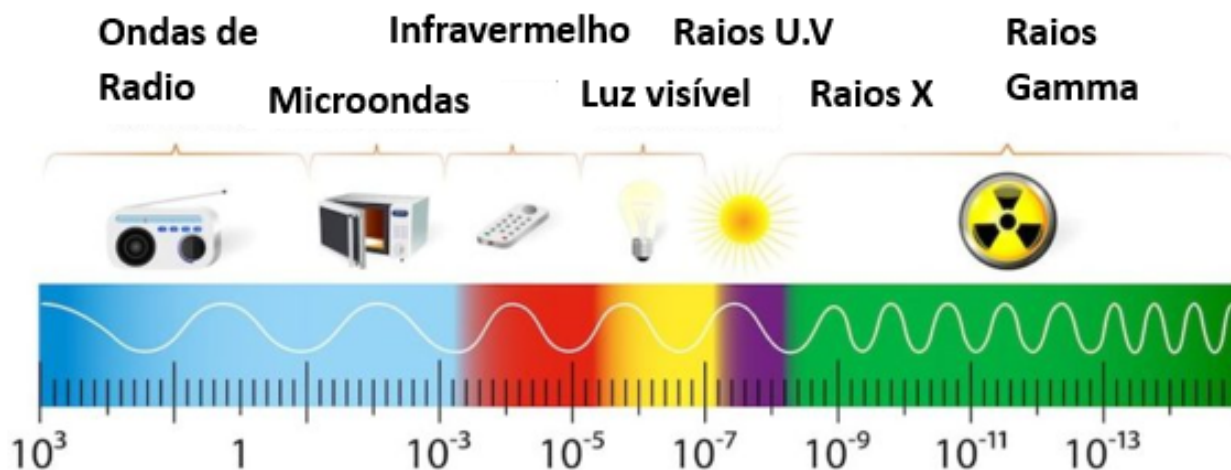


Figura 3 – Espectro eletromagnético.

O comprimento de onda da região dos raios-X esta entre 0,05 até centenas de  $\text{\AA}$  ( $10^{-10}m$ ) como pode ser visto na Figura 3, a radiação e um fenômeno de natureza ondulatória, sofrendo interferência, polarização, refração, difração e reflexão. As iterações produzem dois tipos de interferência, contrutiva e destrutiva apresentadas na Figura 4.

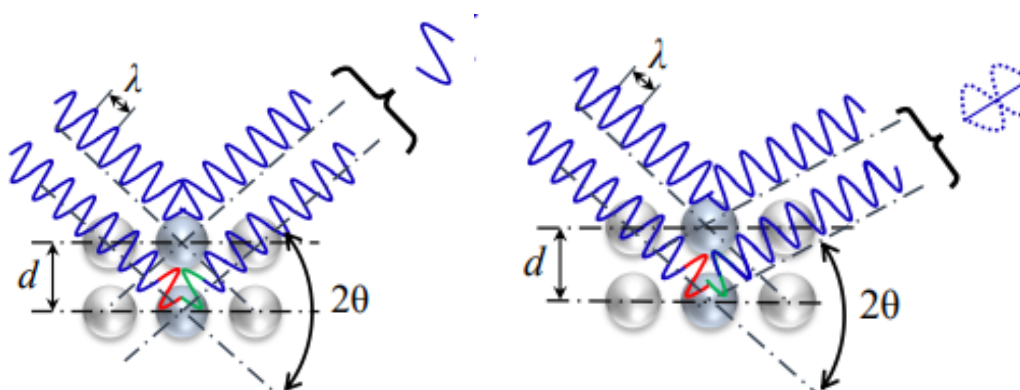


Figura 4 – Interferências contrutiva e destrutiva

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta muito importante para a determinação e investigação da estrutura de cristais (CULLITY, 1956). A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, os planos cristalinos e suas distancias interplanares juntamente com as densidades atômicas ao longo do plano cristalino geram características individuais para cada fase da estrutura cristalina.

Os raios X na técnica de difração de raios X (DRX), são produzidos quando elétrons acelerados colidem com um elemento metálico (Co, Cr, Fe, Mo etc.), são produzidos dentro de um tubo que contém; uma fonte de elétrons, um amplificador de voltagem e um material metálico. A técnica de difração de raios X parte do principio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, que podem atuar como centros de difração, e que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distancia interatômica dos cristais (GUIMARAES, 1991).

A figura 5 apresenta a montagem dos equipamentos ao goniômetro presentes no interior de um Difratorômetro de raios x.

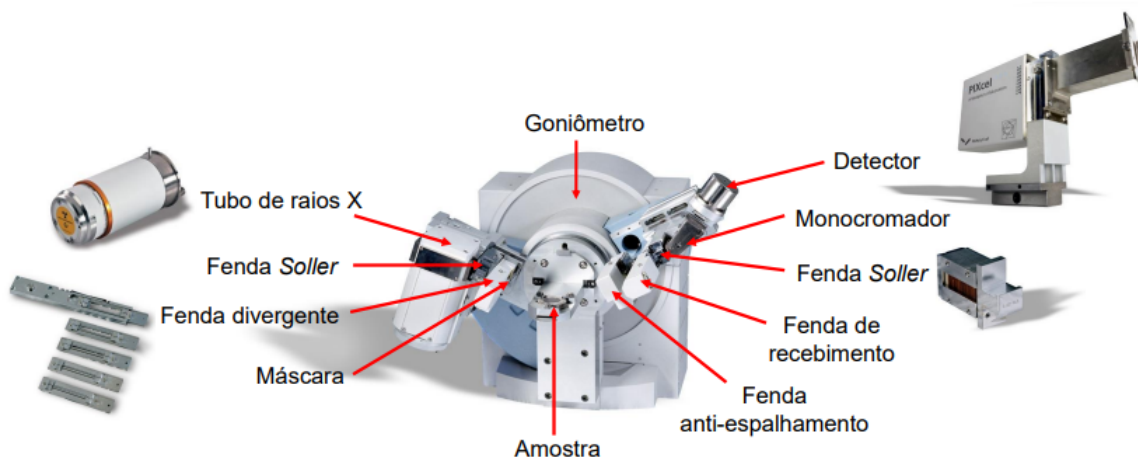


Figura 5 – Equipamentos que compoem um difratometro comercial

Através da variação de movimento entre o círculo do goniômetro e o círculo focal apresentados na figura 6, a amostra é submetida a uma série de ângulos de incidência de raios-x, fazendo com que a distância adicional entre os feixes em fase se provocados pela difração dos raios-x possam ser medidas como pode ser visto na Figura 7 utilizando a lei de Bragg

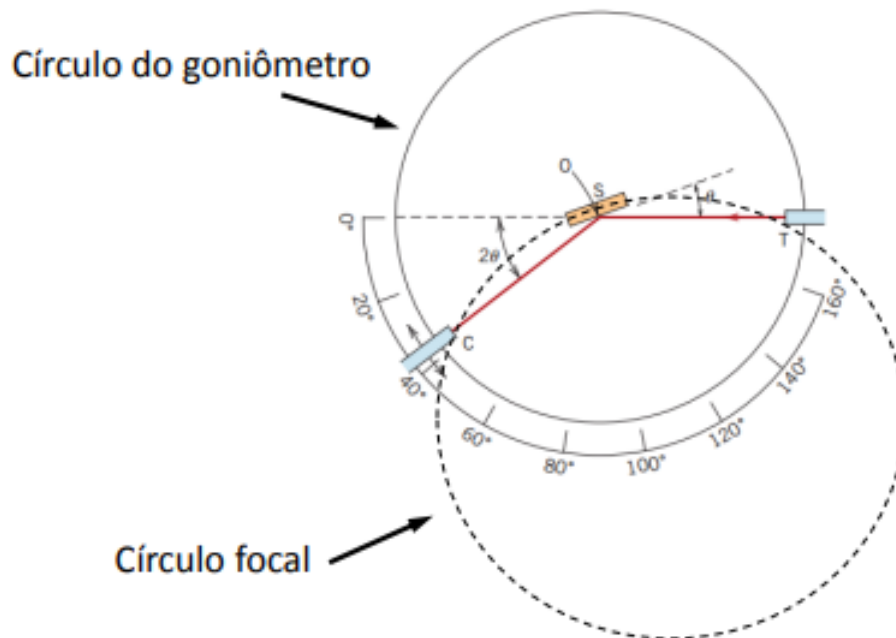


Figura 6 – Representação do movimento realizado pelo goniômetro do difratometro.



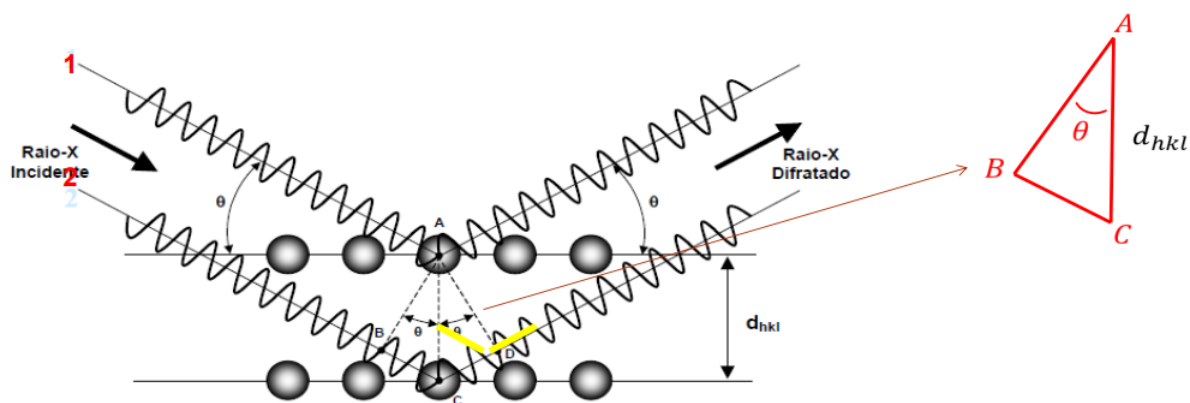


Figura 7 – Representação da distância adicional entre os feixes em fase se provocados pela difração dos raios-x

A lei de Bragg mostra que um menor comprimento de onda proporciona um menor ângulo de Bragg para um determinado espaçamento de plano, ou seja, a diminuição do comprimento de onda provoca mudanças nas linhas no filme, enquanto o aumento do comprimento de onda provoca um efeito contrário.

A lei de Bragg pode ser vista na equação 2.3, onde  $n$  é a ordem de difração;  $\theta$  é a orientação do plano em relação ao feixe;  $\lambda$  é o Comprimento de onda do feixe de raios X incidente e  $d$  é a distância entre os planos cristalinos;

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (2.3)$$

A DRX permite obter informações sobre a estrutura dos cristais, grau de cristalinidade e tamanho dos cristais através da análise dos picos característicos da amostra analisada como demonstrado na figura 8.

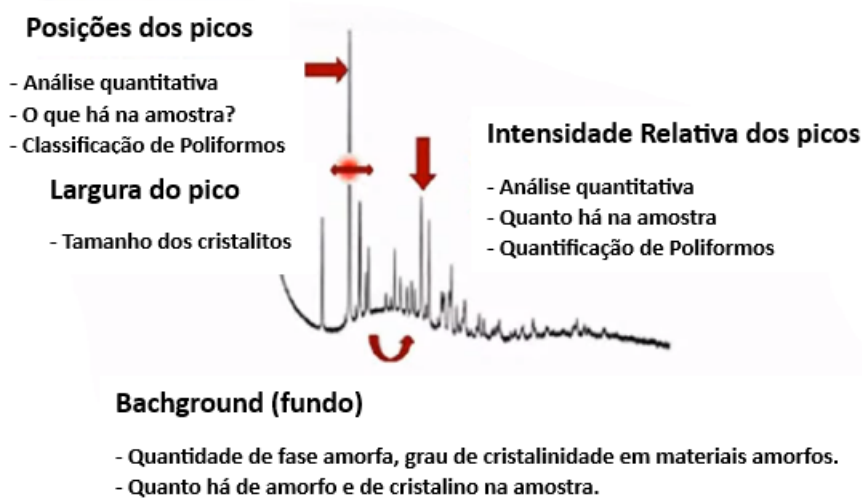


Figura 8 – Picos característicos no difratograma padrão de raios-X

A peneira molecular SAPO-34 possui estrutura isomórfica da zeólita CHA, que possui sinais (picos) característicos padrões de sua estrutura Figura 9.

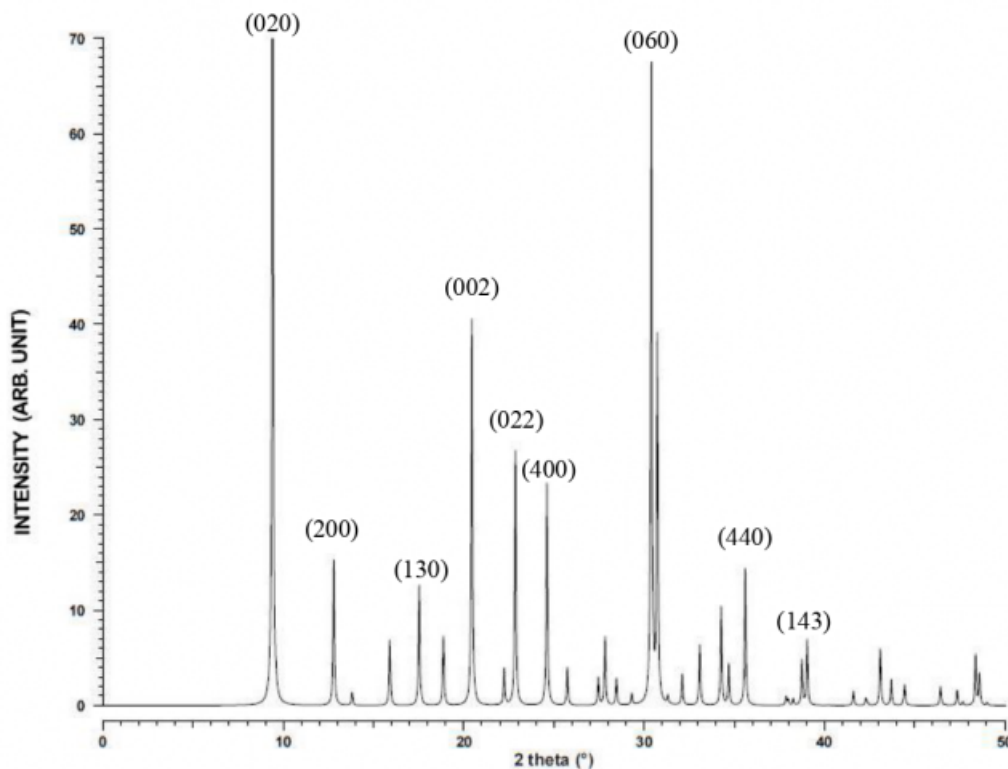


Figura 9 – Difratograma padrão de raios-X do zeólito CHA Fonte: (ASIA.IZA, 2021)

As radiações características geralmente empregadas na difração de raios-X, são apresentadas na tabela 2. Em cada caso, o filtro apropriado é utilizado para suprimir o componente  $K\beta$  da radiação.

Tipo de radiação	Tamanho de banda
Mo $k\alpha$	0,711Å
Cu $k\alpha$	1,5418Å
Co $k\alpha$	1,790Å
Fe $k\alpha$	1,937Å
Cr $k\alpha$	2,291Å

Tabela 2 – Principais tipos de radiação utilizados na análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para a estimativa do tamanho dos cristalitos pode ser utilizado o método da equação de Scherrer, é uma ferramenta amplamente utilizada para determinar o tamanho de cristalito em amostras policristalinas. No entanto, não é inteiramente clara confiabilidade de sua aplicação para cristalitos de tamanhos grandes porque a sua dedução é baseada na teoria cinemática de difração de raios X

## 2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação na região do infravermelho corresponde a parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas como mostra a Figura 3. Foi descoberta por Herschel, em 1800, e por volta de 1900 Coblenz obteve espectros de absorção no infravermelho de vários compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor (SILVERSTEIN, 1980).

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier é uma metodologia de análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para investigar sua composição química. Para as amostras de zeólita SAPO-34 sintetizadas neste trabalho o tipo de amostra gerado está classificada como material cerâmico poroso, esse estado pode ter sua estrutura muito bem investigada através de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (ATR): o princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A técnica de ATR é principalmente utilizada para a análise de superfície em polímeros em forma de filmes ou pó (ADITIVA, 2023).

O princípio do método típico de uma análise espectroscópica na região do infravermelho consiste em um feixe de luz infravermelha que é produzido e dividido em dois raios separados. Um passa pela amostra, e o outro por uma referência que é, normalmente, a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por um divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados como apresentado na Figura 10.

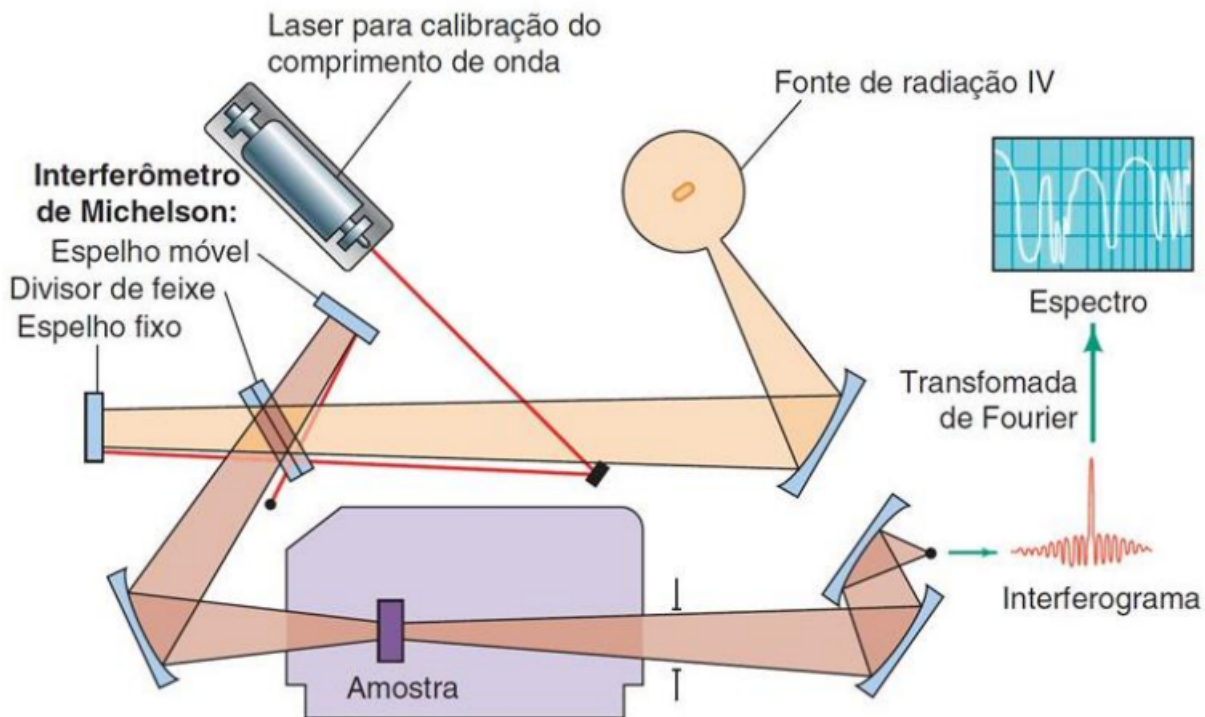


Figura 10 – Esquemática da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

O processo de absorção mostrado na Figura 10 é quantificado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Quando a radiação infravermelha está compreendida na faixa de 10000 a 100  $\text{cm}^{-1}$ , converte-se em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. Esse processo pode ser visto na Figura 11 onde fica localizada a amostra analisada.

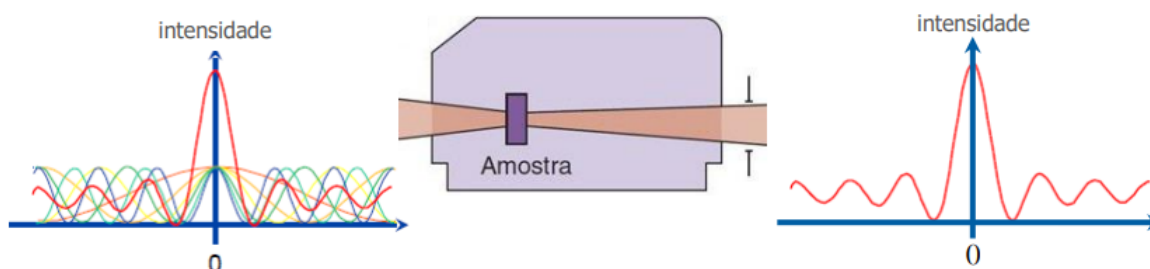


Figura 11 – Esquemática do mecanismo de absorção da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ( $T$ ) ou absorvância ( $A$ ). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância como pode ser visto na Equação 2.4.

$$A = \log 10(1/T) \quad (2.4)$$

Existem diversos dados na literatura utilizando a relação entre a estrutura e o espectro de infravermelho de sílica e aluminossilicatos para a solução de uma variedade de problemas estruturais.

Na Tabela 3 estão indicadas às atribuições para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho que podem ser aplicadas para zeólitas e outras peneiras moleculares.

Vibrações	Número de onda
Internas aos Tetraédros	
Estiramento Assimétrico	1250-950,5418
Estiramento Simétrico	420-500
Flexão (T-O)	1,937Å
Externo aos Tetraédros	
Estiramento Assimétrico	1050-1150
Estiramento Simétrico	750-820
Anel Duplo	650-500
Abertura dos Poros	300-420

Tabela 3 – Atribuições para as principais bandas de absorção dos espectros de infravermelho que pode ser aplicadas para zeólitas e outras peneiras moleculares (MORTIER, 1978)

Desse modo, podem ser obtidas algumas informações dos espectros de infravermelho de peneiras moleculares:

1. Informações relacionadas à estrutura das peneiras moleculares:

\* Quanto à natureza da rede cristalina: o tipo de estrutura, a razão Si/Al, tipo de cátion e sua localização, mudanças estruturais devido a tratamento térmico, acompanhamento de cristalização.

\* Quanto à natureza dos grupos estruturais superficiais: os quais são freqüentemente centros de adsorção e catálise (grupos OH superficiais).

2. Informações relacionadas às interações da peneira molecular - Adsorbato:

\* A identidade das espécies adsorvidas fisicamente ou quimicamente sobre a peneira molecular.

\* O tipo e a natureza das interações que estão ocorrendo entre o adsorbato e a peneira molecular.

\* A identificação dos sítios superficiais no qual a adsorção esta ocorrendo.

\* Mudanças na natureza das moléculas adsorvidas e suas interações com a superfície como uma função do tempo, temperatura, pressão, interações com espécies adicionais, etc.

\* Reações Catalíticas que estão ocorrendo sobre a superfície da peneira molecular.

A obtenção das informações indicadas acima são objetivos ideais, e sua realização é frequentemente limitada por outras considerações. As observações são frequentemente confinadas a uma limitada região espectral, primeiramente, devido à forte absorção de radiação pelo sólido adsorvente. Desse modo, as bandas de absorção detalhadas do suporte sólido nem sempre são observadas, e nem todas as bandas de absorção das moléculas adsorvidas podem ser obtidas.

### 2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de caracterização por MEV permite a avaliação de superfície e da topologia com alta resolução e microanálise elementar semi-quantitativa. Os componentes principais são o sistema de geração de feixes de elétrons, o sistema de lentes, os detectores dos sinais secundários, sistema eletrônico de controle e processamento de imagens. Os raios atravessam a amostra, passam por lentes e formam uma imagem real em uma tela. A imagem no MEV é o mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra.

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação até 300.000 vezes de resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. O funcionamento desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar como eletrodo negativo, durante a aplicação de uma diferença de potencial. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento, a Figura 12 apresenta o esquema de funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura.

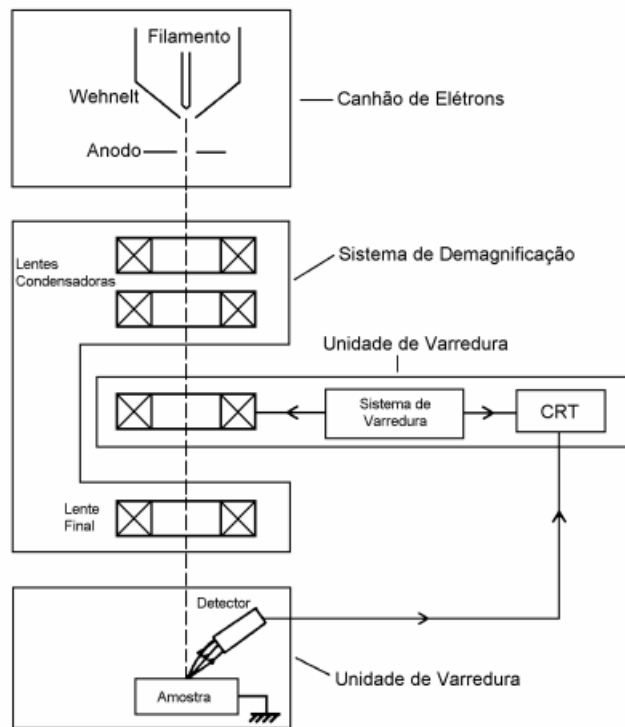


Figura 12 – Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura comercial.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de aproximadamente  $1\mu m$  a  $6\mu m$ , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

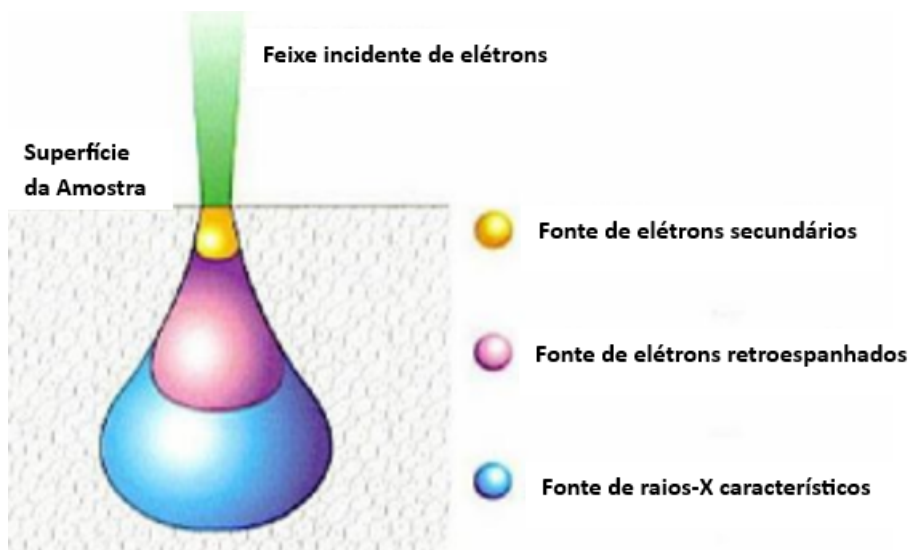


Figura 13 – Imagem do feixe de elétrons padrão de um microscópio eletrônico de varredura

Para fazer a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x, y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo.

Quando a amostra é varrida, a tela do display é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto

#### 2.4.4 Análise de Adsorção (BET)

O tamanho de Partícula, a área superfície e o volume dos poros são características importantes para a compreensão de uma variedade de materiais. Esse conhecimento é essencial para o desenvolvimento de novos produtos e para o entendimento de fenômenos naturais diversos. O estudo dessas propriedades texturais são bastante utilizadas na farmacologia, na cosmetologia, na nanotecnologia, nos trabalhos com cerâmicas; enfim, nas ciências de materiais em geral (IQ, 2023).

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra se denomina adsorção. Esta pode ser classificada como adsorção química ou física. A adsorção física ou de Wan der Waals é um processo reversível, em virtude da magnitude das interações que ocorrem entre as espécies imiscíveis, nela ocorre uma deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie química, a qual interage com o adsorvente) sobre a superfície do adsorvente (sólido onde ocorre o processo de adsorção). As energias liberadas são relativamente baixas, devido ao calor de adsorção proveniente das interações de Wan der Waals. As propriedades como área superficial, volume e distribuição de poros são baseadas neste fenômeno.

Segundo a IUPAC, a maior parte dos sólidos segue uma sequência de seis tipos de isotermas de adsorção. Apenas quatro tipos dessas isotermas (I, II, IV e VI) são frequentemente encontrados na caracterização de materiais cerâmicos porosos Figura 14.

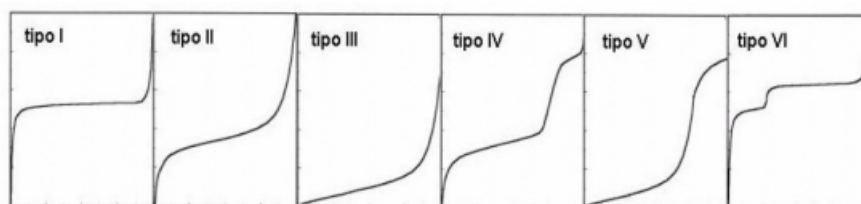


Figura 14 – Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido segundo a IUPAC.

As isotermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, segundo a classificação da IUPAC, podem ser descritas como:

\* As isotermas de tipo I são características de sistemas compostos por materiais microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato. Ocorre à formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes que fazem parte destes sistemas.



\* A isoterma de tipo II é tipicamente de adsorventes macroporosos ou não porosos, onde o ponto de inflexão mostra a região em que a monocamada está completa. Desta região inicia-se a adsorção em multicamadas com a elevação da pressão relativa.

\* As isotermas de tipo III são caracterizadas, principalmente por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato, com a camada adsorvida maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

\* As isotermas de tipo IV são comuns em materiais mesoporosos. Para este caso, ocorre no início a cobertura de uma monocamada. O segundo estágio de adsorção indica uma adsorção na faixa de mesoporosos. A isoterma para este caso apresenta

Para os materiais microporosos do tipo silicoaluminofosfatos as isotermas de adsorção mostram comportamento igual à isoterma do tipo I, ao adsorverem nitrogênio a 77K. Para obtenção da área superficial total de sólidos porosos, emprega-se o método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET). Esse método nos permite determinar a massa de gás a cobrir uma monocamada (BRUNAUER, 1945).

Pode-se, alternativamente, adsorver outros gases como Argônio, Kriptônio e Hélio para que possa substituir o nitrogênio. Quando se pretende determinar áreas superficiais inferiores a  $1m^2.g^{-1}$ , o método BET assume algumas hipóteses:

\* O calor de adsorção da primeira camada é constante e igual ao calor de condensação.

\* A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada.

\* As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas. (BRUNAUER, 1945)

Existem outros métodos que podem ser utilizados para estimar as propriedades superficiais de materiais micro, meso e macroporosos são encontrados na literatura, a adsorção BET tem é bastante difundida para análise de materiais microporosos como zeólitas SAPO-34.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Metodologia de síntese da zeólita SAPO-34

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo. Os sólidos foram preparados no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados (LMCNano) da Faculdade de tecnologia da Universidade de Brasília UnB. Todos os reagentes utilizados na síntese são de pureza analítica.

A metodologia de síntese utilizada no preparo das amostras de SAPO-34 foi a síntese em micro-ondas do modelo CEM Discover 2.0 para as quatro amostras estudadas apresentado na Figura 15.



Figura 15 – Imagem do microondas CEM Discover 2.0

Foram utilizados na síntese por micro-ondas tubos de ensaio de 35mL com Liner apresentado na figura 16.



Figura 16 – Imagem de tubo de ensaio 35mL com Liner

Foram preparadas para a caracterização quatro amostras.

Duas amostras foram sintetizadas com Tetraetilortosilicato (TEOS), sendo uma sintetizada em micro-ondas por duas horas e outra por quatro horas.

Duas amostras foram sintetizadas com LUDOX AS-40, sendo uma sintetizada em micro-ondas por duas horas e outra por quatro horas.

A temperatura utilizada no micro-ondas Figura 15 pra todas as amostras foi 180° C, variando apenas o tempo de cada amostra conforme Tabela 4, que apresenta também a nomenclatura das amostras.

Nomenclatura	Fonte de silício	Tempo no micro-ondas
SAPO-34 TEOS 2h	Tetraetilortosilicato (TEOS)	2 horas
SAPO-34 TEOS 4h	Tetraetilortosilicato (TEOS)	4 horas
SAPO-34 LUDOX 2h	LUDOX AS-40	2 horas
SAPO-34 LUDOX 4h	LUDOX AS-40	4 horas

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras

Para as aquisições dos gráfico de difratometria de raio-x e espectroscopia no infravermelho foi utilizado software especializado OriginPro 2023b. Para a análise dos dados da isoterma obtida foi utilizado o software Quantachrome.

## 3.2 Preparação das amostras de SAPO-34.

### 3.2.1 Reagentes utilizados nas sínteses das amostras fornecidas

Reagentes	Fórmula
Água dionizada	$H_2O$
Isopropóxido de alumínio	$C_9H_21O_3Al$
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$SiC_8H_{20}O_4$
Ludox AS-40	$SiO_2$
Ácido fosfórico	$H_3PO_4$
Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH)	$C_8H_{20}N+$

Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese da SAPO-34

#### 3.2.1.1 Sínteses das amostras de SAPO-34

Os cálculos das proporções reacionais apresentados nas Tabelas 7 e 8 foram baseados nos trabalhos de produção da zeólita SAPO-34 de (ZHAOWANG et al., 2015) e (ZHENG et al., 2023), além de (ASKARI et al., 2016) resultando nas quantidades de reagentes apresentadas, essas quantidades foram calculadas para 30 ml de reação.

Os cálculos foram efetuados com base na proporção reacional apresentadas na Tabela 6 para a sintetização da zeólita SAPO-34 com a finalidade de utilização em tecnologia de membranas zeolíticas para aumento de desempenho em reações de metanol em olefinas (ASKARI et al., 2016)

$1Al_2O_3 : 2P_2O_5 : 0.6SiO_2 : 4R : 150H_2O$
--

Tabela 6 – Proporções reacionais pra zeólita SAPO-34 Fonte:(ASKARI et al., 2016)

Reagente	Quantidade
$H_3PO_4$	2,062924 ml
$TEOS$	0,919976 ml
$TEAOH$	12,39987 ml
$H_2O$	11,58175 ml

Tabela 7 – Quantidades de reagentes utilizados na síntese da amostra SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h

Reagente	Quantidade
$H_3PO_4$	2,118412 ml
$SiO_2$	0,536563 ml
$TEAOH$	12,7334 ml
$H_2O$	11,4945 ml

Tabela 8 – Quantidade de Reagentes utilizados na síntese das amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h

As preparações das quatro amostras foram realizadas em um béquer de 50 ml modelo PHOX apresentado na Figura 17.



Figura 17 – Imagem de béquer graduado de 50 ml

O preparo das amostras foi auxiliado por um agitador magnético modelo KARVI 110v apresentado na figura 18.



Figura 18 – Imagem do agitador magnético KARV1

A figura 19 apresenta um histograma com os principais passos realizados durante a síntese das amostras.

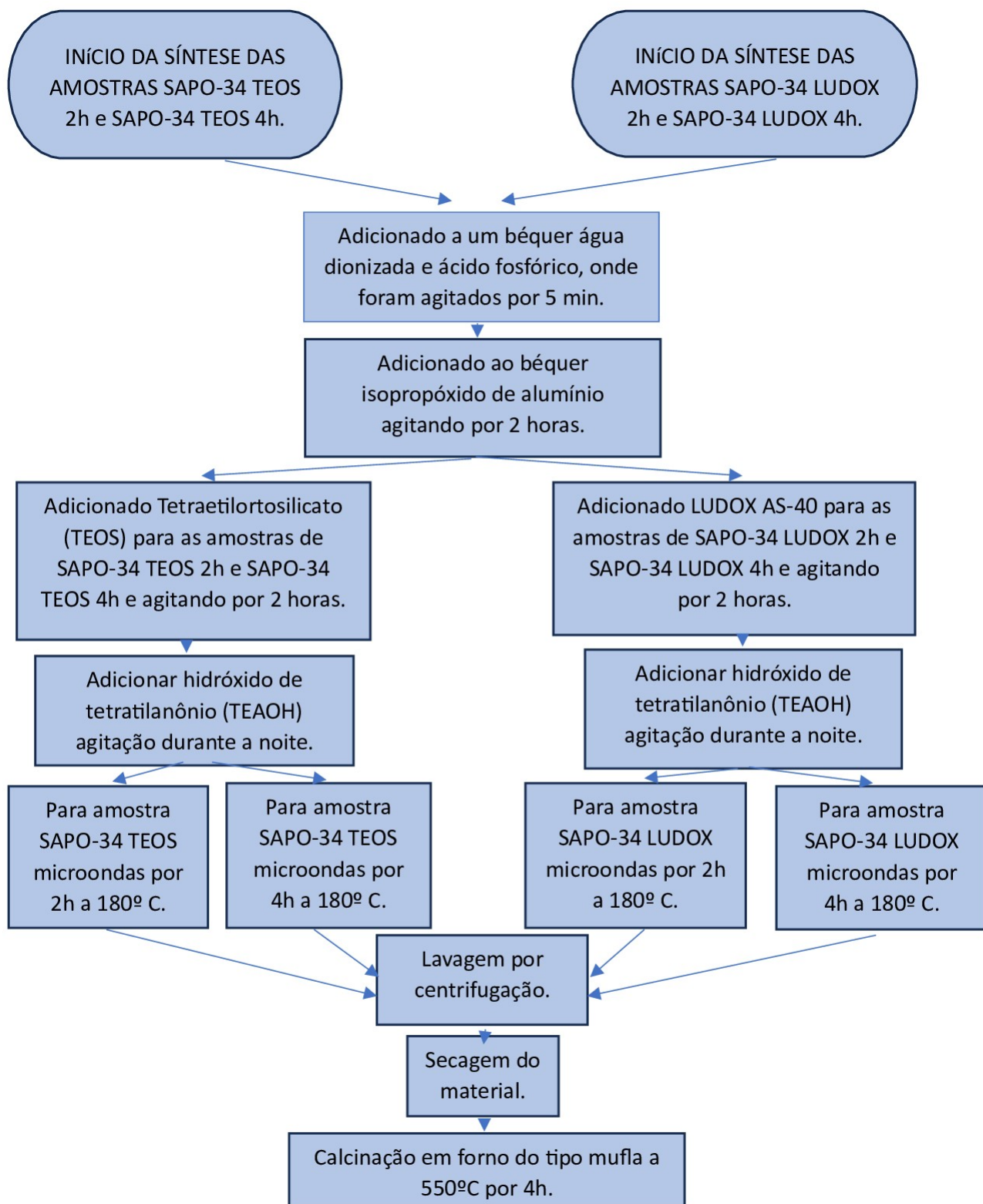


Figura 19 – Histograma do procedimento de preparo das amostras

Após todos os procedimentos as amostras adquiriram a aparência de pó branco podendo ser vista na Figura 20 esperado das zeólitas SAPO-34.

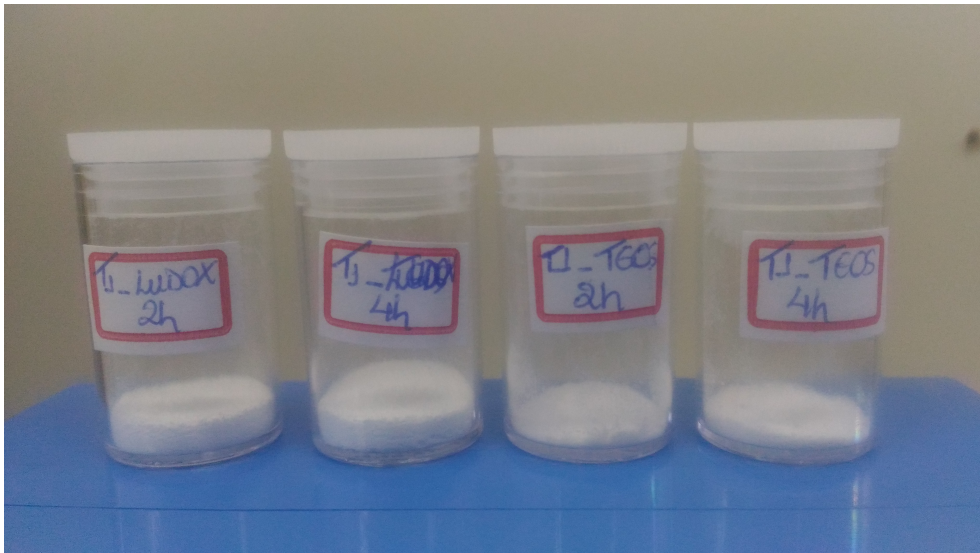


Figura 20 – Imagem das amostras após os procedimentos de preparo e síntese.

As amostras sintetizadas com LUDOX AS-40 também apresentam visualmente maior volume de cristais.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras, foram coletados em um difratômetro do modelo RDX-6000 Shimadzu apresentado na Figura 21, utilizando-se radiação  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40kV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas na faixa de  $2^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) com intervalos de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 2.4s por passo.



Figura 21 – Difratometro de raios-X XDR-6000 shimadzu

O tamanho médio de partícula foi estimado utilizando-se software ImageJ de medição de imagens.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho de partícula das amostras foram determinadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7100F do laboratório de ciências mecânicas da Universidade de Brasília apresentado na Figura 22. Cada amostra foi fixada em uma superfície adesiva de carbono presa em um suporte metálico e recoberta com uma fina camada de metalização para a condução de elétrons. Foram obtidas micrografias com ampliação de 1000, 15000, 15000 , 20000 , 25000 e 30000 vezes. O tamanho das partículas foi obtido através de uma ferramenta de medição no próprio software do equipamento.



Figura 22 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7100F

#### 3.3.2.1 Análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

As análises químicas foram feitas Utilizando o acessório Detector de Energia Dispersiva (EDS) e possível fazer análises da composição química das amostras que foram realizadas por um sistema JOEL JED-2300 analysis station Figura 23.





Figura 23 – Imagem JED-2300 analysis station

O sistema JOEL JED-2300 analysis station, foi utilizado para fazer dois tipos de aquisições, a geração dos gráficos de perfil químico das quatro amostras e gráfico de painel químico das amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h, que apresentaram condições de melhor resolução para a segunda modalidade.

### 3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a realização da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foi utilizado, um Espectrômetro modelo Nicolet iS50 FT-IR. Figura 24.

As aquisições foram feitas no modo ATR, com resolução 4 e número de scans igual a 32.



Figura 24 – Espectrômetro modelo Nicolet iS50 FT-IR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR, foi realizada em todas as quatro amostras de zeolita SAPO-34, o equipamento foi configurado para operar em modo de transmitância, gerando os dados para a imagem das transmitâncias em simultâneo da Figura 27.

### 3.3.4 Análise de Adsorção Gasosa (BET)

A caracterização textural foi realizada por adsorção de  $N_2$  a  $-196\text{ C}^\circ$ . O equipamento utilizado foi um analisador ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo Autosorb iQ Gas Sorption System Model 7 ASiQWin da Anton Paar apresentado na Figura 25. Esse equipamento fornece a área específica pelo método B.E.T.

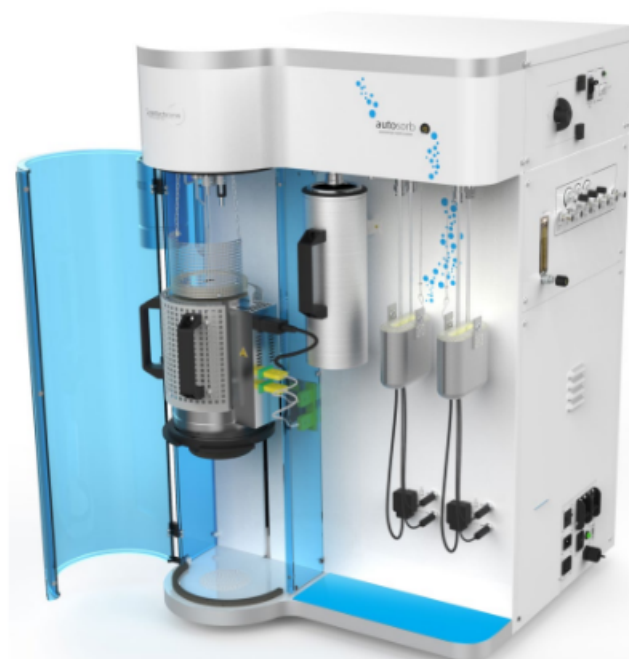


Figura 25 – Autosorb iQ Gas Sorption System Model 7 ASiQWin

Antes de dar início ao ensaio de adsorção de  $N_2$ , o equipamento Gas Sorption System Model 7 ASiQWin da Anton Paar, e as amostras passaram por um pré-tratamento que consistia em exposição da amostra sob pré aquecimento por 12 minutos a  $77^\circ\text{K}$  para evitar choque térmico na amostra e mudança morfológica ou química durante o ensaio.

# 4 Resultados e Discussões

## 4.1 Introdução.

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

## 4.2 Resultado da caracterização das amostras.

### 4.2.1 Difração de raios X (DRX)

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões de Bragg da estrutura CHA foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, apresentados na Figura 26.

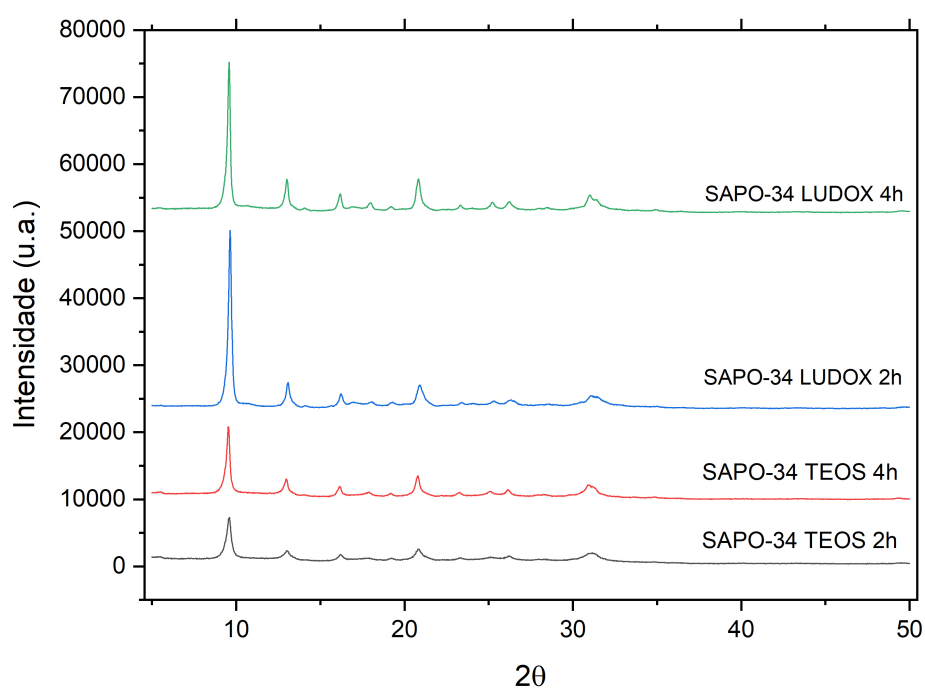


Figura 26 – Gráfico difração de raio-X de todas as amostras

Analisando o difratograma de raios-X das amostras SAPO-34, foi possível verificar que a amostra apresentou um padrão de difração típico de uma estrutura do tipo SAPO-34 observados na literatura, os picos característicos dessa estrutura, são claramente observados os picos característicos da estrutura que correspondem as reflexões dos índices de Miller (ASKARI et al., 2016) para as quatro amostras.

No difratograma pode ser visto que os picos apresentam uma intensidade considerável, isto é, um indicio de bom nível de cristalinidade das amostras, sendo observado um ótimo fator de empacotamento (ZHENG et al., 2022)

Um dos parâmetros mais significativos para análise da cristalinidade de uma amostra de material cristalino e a cristalinidade relativa, no qual a zeólita SAPO-34 possui 0,89% de cristalinidade relativa, tornando-a uma zeólita com tendência a cristalizar baixo, comparado com outras zeólitas (CHELLAPPA, 2013)

As amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h apresentam maior intensidade em todos os picos característicos do padrão CHA comparadas as amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h.

#### 4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais no Infravermelho das amostras SAPO-34 TEOS 2h, SAPO-34 TEOS 4h, SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h estão representados na Figura 27 são bastante similares a resultados da literatura científica, demonstrando desta forma sua consistência.

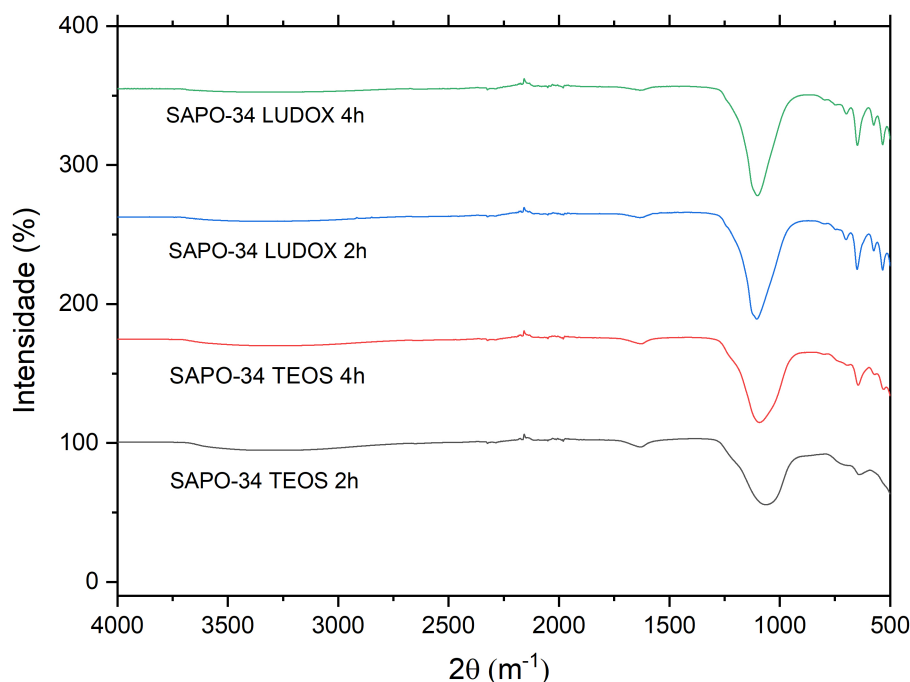


Figura 27 – Gráfico Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A partir do espectrograma gerado, as amostras SAPO-34 TEOS 2h, SAPO-34 TEOS 4h, mostraram bandas com intensidade de grupos vibracionais significativamente menores do que as amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h, isso mostra que a fonte de silício possui uma influência significativa na vibração molecular (ALVES et al., 2017).

As principais bandas observadas de  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  são características da estrutura das zeólitas, estas bandas tem uma correlação com estiramentos assimétricos que ocorrem nas ligações O-T-O (MALEK; MALEK, 2012). segundo (MALEK; MALEK, 2012) os comprimentos de onda de  $1120$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas com ligações alongadas simétricas ou assimétricas de  $Si - O - Si$ ,  $Si - O$  e  $Al$ .

As bandas de  $1650$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$  correspondem em sua grande maioria em vibrações de moleculares de  $H_2O$ .

O tempo de exposição ao micro-ondas na análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier mostrou pouca influência sobre as vibrações moleculares das amostras estudadas.

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho das partículas das amostras estudadas foram estimados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias das amostras SAPO-34 TEOS 2h, SAPO-34 TEOS 4h, SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h foram avaliados através da análise das micrografias capturadas.

As Figuras 28 e 29 correspondem as amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h em diferentes ampliações, elas mostram que as duas amostras não possuem morfologia de cristais consideráveis, ao sintetizar amostras de SAPO-34 por micro-ondas utilizando-se tetratilemonio (TEOS) com as proporções de reagentes apresentados na Tabela 5, seria esperado a formação de morfologia em forma cúbica, pois esta é a morfologia típica da estrutura da CHA, (WILSON; BARGER, 1999), Os cristais devem apresentar tamanho de aresta entre  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  e  $50\text{ }\mu\text{m}$  para ter uma boa cristalinidade (MCVICKER et al., 2002).

A baixa cristalinidade das quatro amostras também pode ser explicada pelo fato da zeólita SAPO-34 ter a cristalinidade relativa de  $0,89\%$  que é considerada baixa comparado com outras zeólitas como a zeólita SAPO-5 que tem um grau de cristalinidade auto com  $0,97\%$  de cristalinidade relativa (CHELLAPPA, 2013)

A análise do difratograma gerado pela técnica de difração de raios-x Figura 28, mostra claramente que as amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h apresentam intensidade de picos bem inferior as intensidade de picos das amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h. demonstra um grau de cristalinidade bem menor para formação de morfologia típica CHA para SAPO-34 (LIU et al., 2008)

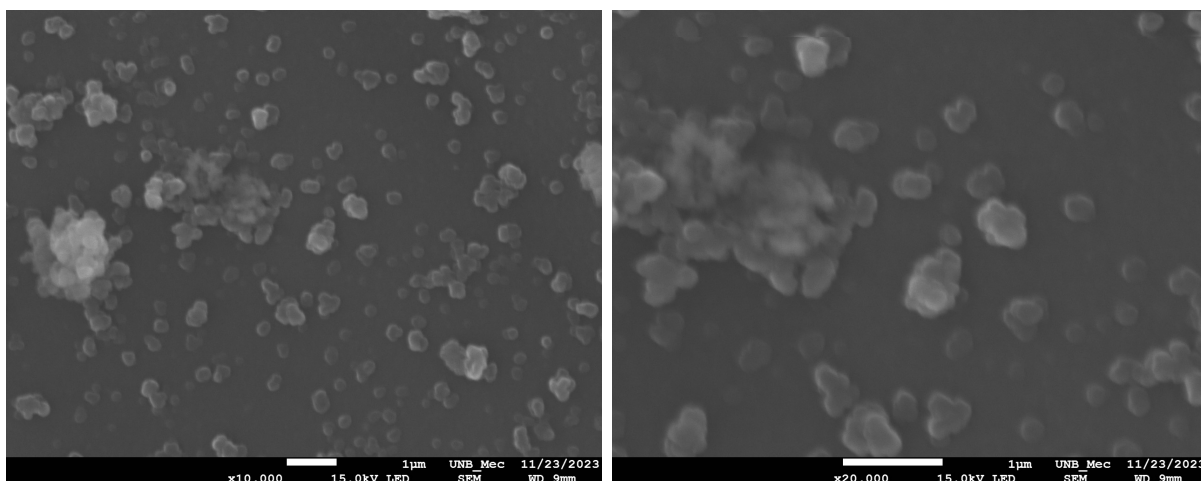


Figura 28 – Micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 2h em aplicação de 15000 e 20000 vezes.

Através da análise da micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 2h apresentada na Figura 31, é possível notar que não foi possível a formação de morfologia de cristais típicos da zeólita SAPO-34. Ao Analisar a micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 4h apresentada na Figura 32 é possível notar uma formação muito maior de aglomerados com morfologia ainda não correspondente a morfologia típica esperada de uma zeólita SAPO-34, porem e notável a influência do maior tempo de exposição ao micro-ondas para uma maior energia de ativação produzir morfologia mais cristalina.(SHALMANI; HALLADJ; ASKARI, 2012)

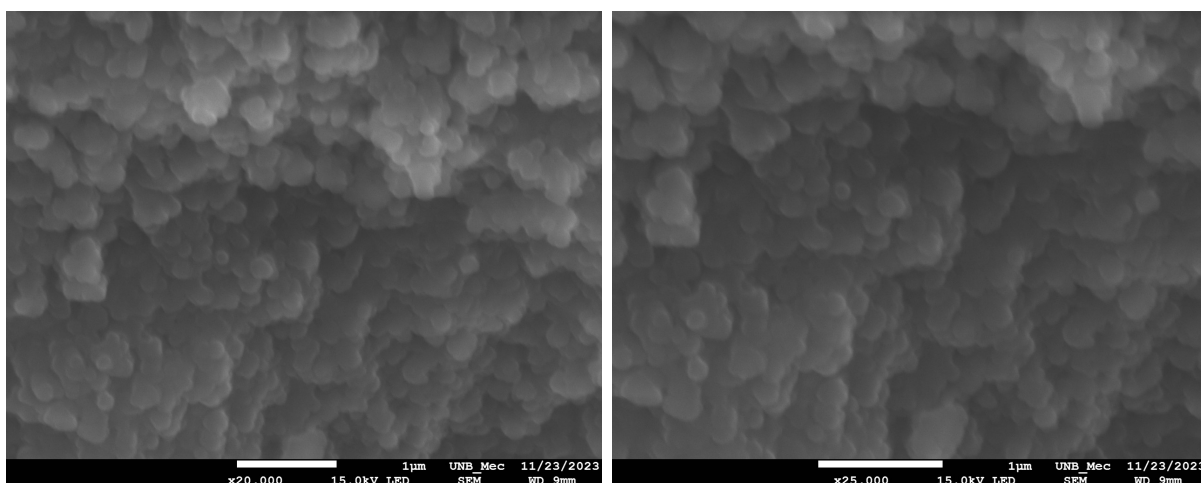


Figura 29 – Micrografia da amostra SAPO-34 TEOS 4h em ampliação de 20000 e 25000 vezes.

As amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h, por terem a mesma fonte de silício permitem uma análise da influência do tempo de exposição a temperatura do micro-ondas. Fica claro a grande diferença de formação de estruturas na direção do esperado teórico, com um maior tempo de exposição a temperatura, isso implica em uma maior energia de ativação, produzindo melhor resultado.

O tamanho médio das partículas para as amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h pode ser medido apresentando resultado de 22341,32 e 108677,23  $\mu\text{m}$  respectivamente. Esse resultado demonstra a influência do tempo no micro-ondas em uma proporção inversamente proporcional, com o tamanho médio de partícula reduzindo com o aumento de tempo no micro-ondas (FORTUNY et al., 2008). Esse Resultado foi observado por (FORTUNY et al., 2008) em seu trabalho.

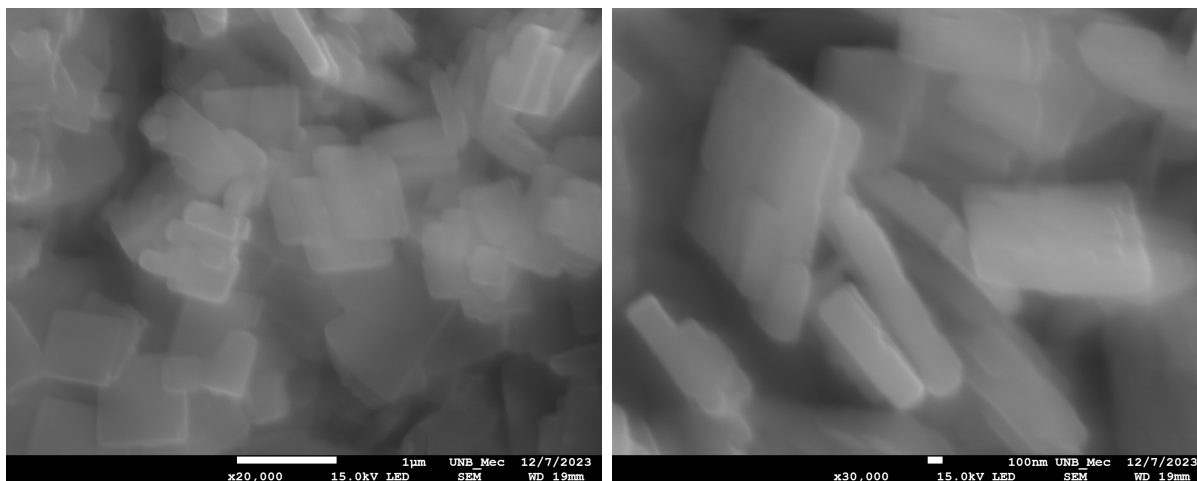


Figura 30 – SAPO-34 LUDOX 2h em ampliação de 20000 e 30000 vezes.

Ao analisar a micrografia da amostra SAPO-34 LUDOX 2h na Figura 30, é possível notar que houve formação de morfologia semelhante a esperada para uma amostra tipo CHA de zeólita SAPO-34 (TAN et al., 2002), sendo a morfologia dessa amostra com medida de uma aresta superior a outra indicando falta de energia ou fonte de silício para uma formação mais cúbica.

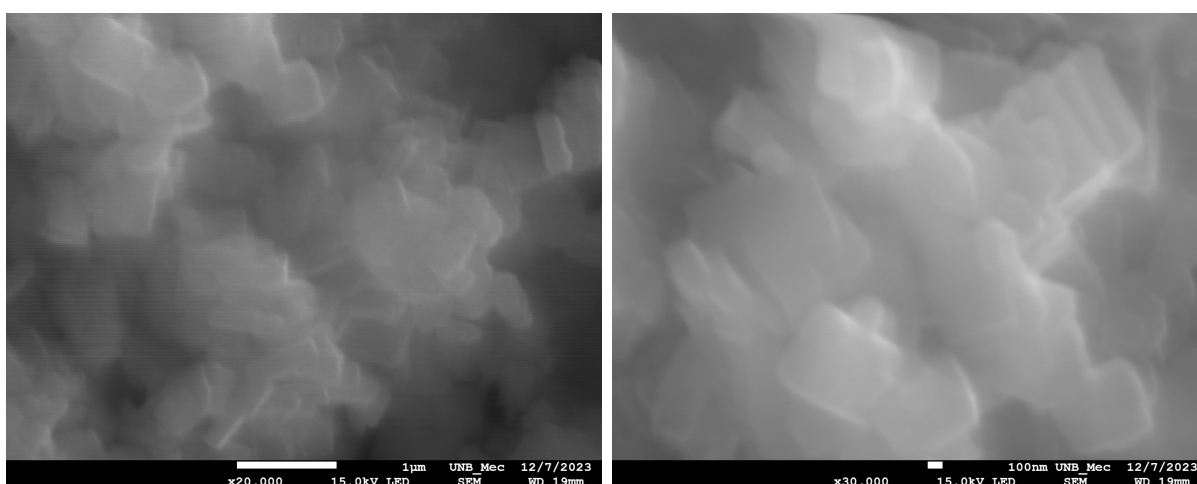


Figura 31 – SAPO-34 LUDOX 4h em ampliação de 20000 e 30000 vezes.

Com a análise da micrografia da amostra SAPO-34 LUDOX 4h na Figura 31 nota-se um crescimento de morfologia cúbica, assim pode-se notar que os fatores de tempo

de exposição ao micro-ondas a mesma temperatura são significativos para a morfologia gerada.

Através da análise morfológica da micrografias os resultados mostram que um tempo maior de exposição ao micro-ondas favoreceu o crescimento de cristais, tendo a fonte de silício LUDOX AS-40 mostrando-se superior ao Tetraetilortosilicato (TEOS).

O tamanho médio das partículas para as amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h também pode ser medido apresentando resultado de 34932,67 e 19429,72  $\mu\text{m}$  respectivamente. Esse resultado demonstra a influência do tempo no micro-ondas na formação das partículas em uma proporção também inversamente proporcional, com o tamanho médio de partícula reduzindo, com o aumento de tempo no micro-ondas (FORTUNY et al., 2008).

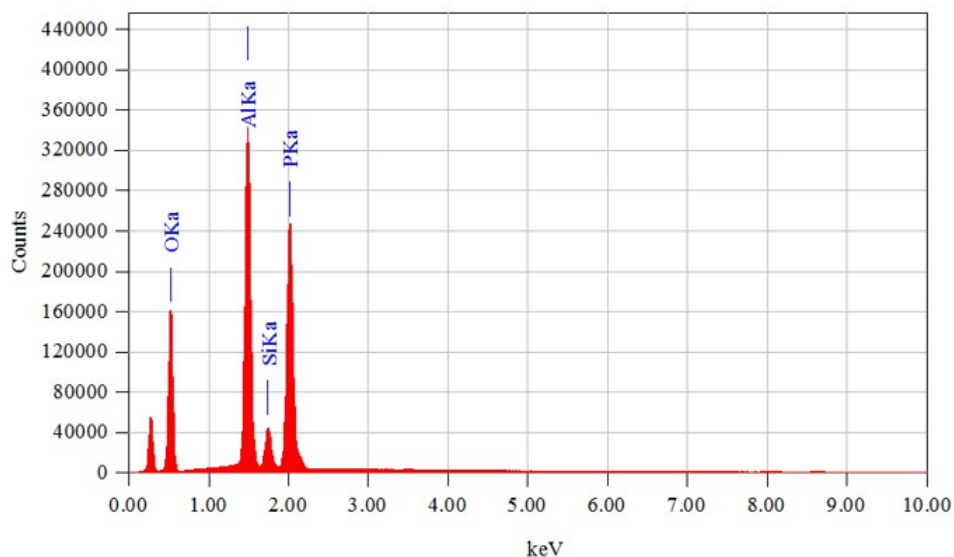
#### 4.2.3.1 Resultado da análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Análise química das amostras foi realizado através da técnica Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), com estação de análise JED-2300 analysis station Figura 23.

As amostras sintetizadas com fonte de silício proveniente do Tetraetilortosilicato (TEOS), através da análise de difração de raios-X (DRX), todas apresentaram no difratograma apresentado na Figura 26, um padrão claro de estrutura cristalina semelhante ao tipo CHA com forma próxima a forma da zeólita SAPO-34, isso é um forte indício de inclusão do silício na zeólita tipo SAPO-34.

Na Figura 32 é apresentado a análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), das amostras SAPO-34 LUDOX 4h com seu respectivo painel Figura 33, por ser a amostra que apresentou os melhores resultados, a interesse em analisar mais a fundo sua constituição química.





Acquisition Parameter  
 Instrument : 7100F  
 Acc. Voltage : 20.0 kV  
 Probe Current: 1.00000 nA  
 PHA mode : T2  
 Real Time : 542.93 sec  
 Live Time : 491.52 sec  
 Dead Time : 9 %  
 Counting Rate: 18864 cps  
 Energy Range : 0 - 20 keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.0853

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
O K	0.525	56.25	0.07	69.85				62.9976
Al K	1.486	19.88	0.02	14.64				16.5261
Si K	1.739	2.99	0.01	2.12				1.9967
P K	2.013	20.87	0.02	13.39				18.4796
Total		100.00		100.00				

Figura 32 – EDS da amostra SAPO-34 LUDOX 4h

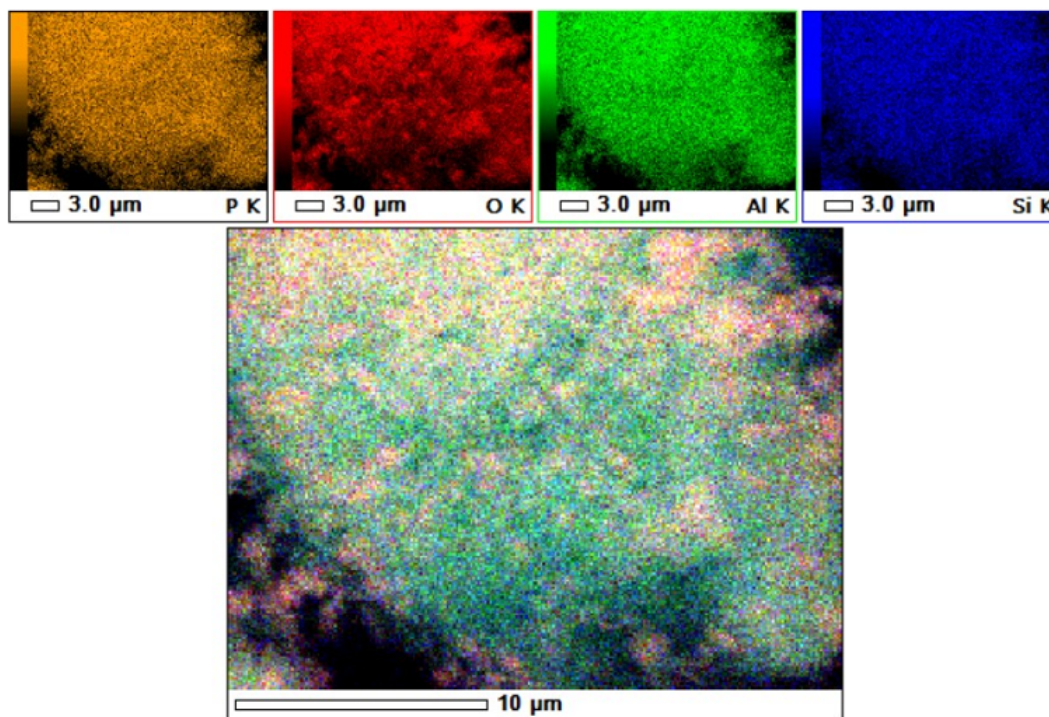


Figura 33 – Painel EDS da amostra SAPO-34 LUDOX 4h

O silício incluso na estrutura durante a sintetização pode ser visto como pico característico a 1,7 *KeV* na Figura 32, assim como pode ser visto com abundância na cor azul da Figura 33, comprovando sua inclusão em toda área amostral. O LUDOX AS-40 utilizado na sintetização nas amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h como

fonte de silício, obteve melhor desempenho no espalhamento superficial, outro fator que explica o maior grau de cristalinidade destas amostras e formação de morfologia mais próxima ao desejado para zeólita SAPO-34.

#### 4.2.4 Análise de Adsorção Gasosa (BET)

A Análise de Adsorção Gasosa (BET) foi realizada do equipamento de ASAP Figura 25.

Zéolita	Tipo de estrutura	Tamanho do Poro (Å)	Diâmetro do Poro (nm)
SAPO-34	CHA	5	0.5

Tabela 9 – Principais parâmetros para análise de porosidade da zeólita SAPO-34  
Fonte:(CHELLAPPA, 2013)

A análise de adsorção BET foi realizada apenas nas amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h, mesmo que as análises das amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h tenham apresentado resultados na análise de difração de raios-X (RDX) apresentando estrutura cristalina e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) apresentando bandas vibracionais coerentes com as faixas esperadas para material cristalino tipo chabazita. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra através das micrografias das Figuras 28 e 29 para as morfologias das amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h que não houve formação de cristais em quantidade significativa e nem morfologia esperada, tornando desinteressante o uso da metodologia de adsorção BET para estas amostras.

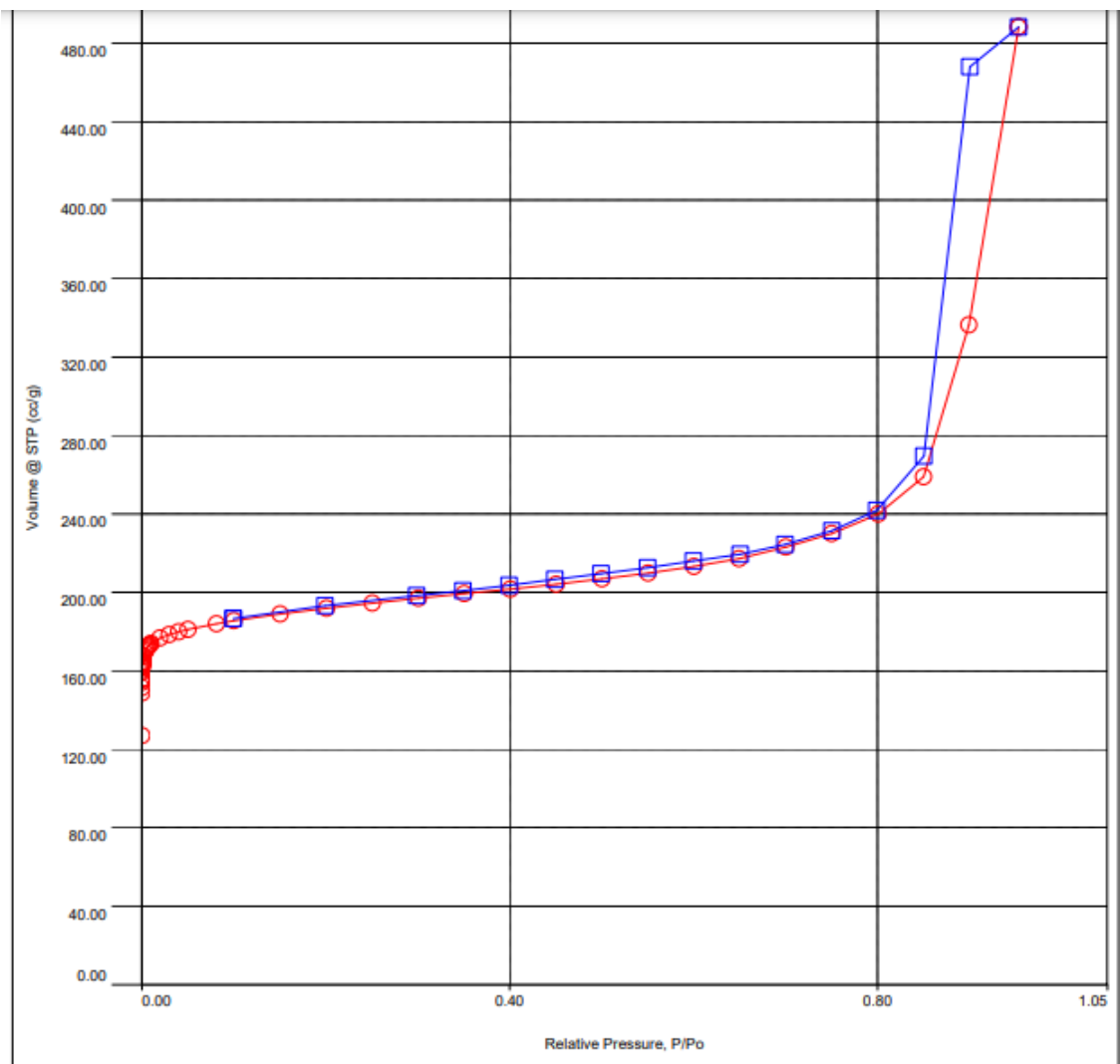


Figura 34 – Isothermas de adsorção de  $N_2$  das amostras SAPO-34 TEOS 4h e SAPO-34 LUDOX 4h.

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma observada na Figura 34, do SAPO-34, pertence ao tipo II.

Segundo a IUPAC, (1985) quanto maior a quantidade de gás adsorvido maior é a presença de micro poros. O volume de poros aumenta com uma baixa variação de pressão de  $N_2$ , esse efeito na curva aponta que a distribuição de poros na superfície é heterogênea.

A área de superfície o volume do poro e a largura dos poros foram calculados pelo método BET, apresentando resultados respectivamente, iguais a  $2072.828 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0.487 \text{ cc/g}$ , como apresentado na Tabela 10.

Propriedade	Valor
Volume de poro:	$0.487 \text{ cc/g}$
Área superficial:	$2072.828 \text{ m}^2/\text{g}$
Largura dos poros	$0.942 \text{ nm}$

Tabela 10 – Resultados do ensaio de adsorção Fonte: Autor.

Observa-se também que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, devido a uma elevação nos pontos da curva de dessorção próxima de  $0,5 P/P_o$ ,

Pode ser observada na Isoterma de adsorção da  $N_2$  Figura 36 um certo grau de cristalinidade, indicando a boa estabilidade da síntese por micro-ondas. O crescimento acentuado das isotermas das amostras SAPO-34 TEOS 4h e SAPO-34 LUDOX 4h a partir do ponto 0,80 de pressão relativa e 240 de volume  $cc/g$ , indicaram uma peneiras moleculares com características microporosas. O Silício pode ser encontrado de maneira abundante na superfície das amostras (CHELLAPPA, 2013).

## 5 Conclusão

No presente trabalho foram realizadas com sucesso as sínteses das amostras propostas, as amostras apresentaram resultados de caracterização dentro de parâmetros que correspondem a síntese da zeólita SAPO-34. Na maioria das caracterizações realizadas, sendo algumas amostras mais bem sucedidas do que outras.

As amostras onde a fonte de silício foi o Tetraetilortosilicato (TEOS), SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h, em geral apresentaram rendimento inferior as amostras que utilizaram como fonte de silício o LUDOX AS-40 SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h. Apesar de apresentarem muitas das características presentes na literatura para zeólitas SAPO-34.

Analisando os difratogramas de raios-X das amostras SAPO-34, foi possível verificar que todas as quatro amostras apresentaram um padrão de difração típico de uma estrutura do tipo SAPO-34, os picos característicos dessa estrutura, são claramente observados nos picos do difratograma. As amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h apresentaram picos mais bem definidos, o que demonstra um grau de cristalização superior através da fonte de silício utilizada.

Os espectros no infravermelho das amostras no espectrograma gerado, as amostras SAPO-34 TEOS 2h, SAPO-34 TEOS 4h, mostraram bandas com intensidade de grupos vibracionais significativamente menores do que as amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h, conclui-se daí a grande influência da fonte de silício nas vibrações moleculares. Foi possível reconhecer as principais bandas observadas como características da estrutura das zeólitas, e correlaciona-las com os típicos modos vibracionais moleculares de uma zeólita SAPO-34. Assim pode-se concluir que as amostras que utilizaram LUDOX AS-40 mais uma vez mostraram ter a espectroscopia mais bem definida com o padrão esperado para zeólita SAPO-34.

A morfologia e o tamanho das partículas das amostras estudadas foram estimados qualitativamente e quantitativamente com o auxílio de micrografias de ampliação até 30000 vezes e software de medição de imagem. As microscopias mostraram que as amostras SAPO-34 LUDOX 2h e SAPO-34 LUDOX 4h foram as amostras que melhor desenvolveram a morfologia esperada para as reações propostas, enquanto as amostras SAPO-34 TEOS 2h e SAPO-34 TEOS 4h, não chegaram a formar uma quantidade de cristais relevante e nem a morfologia esperada, tendo como principal justificativa a falta

de energia para ativar as reações esperadas. Ao analisar a micrografia da amostra SAPO-34 LUDOX 2h, é possível notar, que houve formação de morfologia semelhante a esperada para uma amostra tipo CHA de zeólita SAPO-34, com um alto grau de irregularidade entre as arestas, já que a morfologia esperada para uma zeólita SAPO-34 é uma estrutura cúbica. Com a análise da micrografia da amostra SAPO LUDOX 4h nota-se um crescimento de morfologia cúbica, sendo a amostra com o melhor resultado, mesmo que não tenha apresentado nem uma boa quantidade de cristais, nem morfologia esperada para a SAPO-34.

Na análise de adsorção de  $N_2$ , pode ser definida de acordo com a classificação da IUPAC, que as isotermas observadas são característica de zeólita tipo SAPO-34, pertencem ao tipo dois de isotermas, tipo esse que é característico de zeólitas. Observou-se também que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, além da observação clara de região da isoterma que indica presença de micro poros, mostrando resultado positivo para a síntese por micro-ondas.

De acordo com os resultados encontrados para as caracterizações feitas nestas amostras, pode-se afirmar que a síntese de zeólitas SAPO-34 por micro-ondas, consiste em uma rota confiável para a sintetização desse tipo de material poroso, obtendo algumas características que os permitem serem aplicados como catalisadores e separadores em diversas reações de interesse industrial, compatíveis com suas propriedades constatadas pelas caracterizações.

Justifica-se a continuação de pesquisas na área de síntese de materiais porosos do tipo CHA como zeólitas SAPO-34 em micro-ondas, para avaliação de novas modificações na estrutura dos materiais. Para trabalhos futuros a utilização de outras suspensões coloidais com propriedades semelhantes as do LUDOX AS-40 podem ser estudadas como reagentes na síntese por micro-ondas.

# Referências

- ADITIVA, U. F. de Santa Catarina Grupo de pesquisa em polímeros e manufatura. *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (ATR)*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2023. Acesso em: 12 de novembro. de 2023. Disponível em: <<https://centraldeanalise.quimica.ufg.br/n/76392-analise-de-adsorcao-e-dessorcao-de-nitrogenio-asap>>. Citado na página 14.
- ALVES, I. d. C. et al. Conversão de metanol em olefinas catalisada por silicoaluminofosfatos do tipo sapo-34 e sapo-5. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017. Citado na página 32.
- ASIA.IZA. *Database of Zeolite Structures*. asia.iza, 2021. Acesso em: 09 de abril. de 2021. Disponível em: <[http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)>. Citado 3 vezes nas páginas v, 5 e 13.
- ASKARI, S. et al. Different techniques and their effective parameters in nano sapo-34 synthesis: A review. *Powder Technology*, Elsevier, v. 301, p. 268–287, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 31.
- BORDIGA. REGLI, L. L. C. Z. A. B. M. . L. K. P. Ftir adsorption studies of h<sub>2</sub>o and ch<sub>3</sub>oh in the isostructural h-ssz-13 and h-sapo-34: Formation of h-bonded adducts and protonated clusters. *The Journal of Physical chemistry B*, v. 109, n. 6, p. 7724–7732, 1985. Citado na página 4.
- BRAGA, P. R. S. *Desenvolvimento de catalisadores para a utilização em química industrial*. Tese de Doutorado — Faculdade de Engenharia Química, 2011. Citado na página 3.
- BRUNAUER, S. *The adsorption of gases and vapors, vil. 1 Princeton*. [S.l.]: NJ: Princeton University Press, 1945. Citado na página 20.
- CARO, J. Catalysis in micro-structured membrane reactors with nano-designed membranes. *Chinese Journal of Catalysis.*, v. 29, n. 11, p. 1169–1177, 2008. Citado na página 1.
- CHELLAPPA, T. *Estudos comparativos do ciclo de regeneração de diferentes tipos de silicoaluminofosfatos*. Tese de Doutorado — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 1, 31, 32, 37 e 39.
- CHEN, X.-M. et al. Intraparticle mass and heat transfer modeling of methanol to olefins process on sapo-34: A single particle model. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 10, p. 3693–3707, 2013. Citado na página 8.
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. 2<sup>a</sup> Ed.* [S.l.]: Taylor Francis Group, 1998. 549 p. Citado na página 8.

- CULLITY, B. D. *X ray diffraction*. [S.l.]: Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 473 p. Citado na página 10.
- DEIMUND, M. A. et al. Effect of heteroatom concentration in ssz-13 on the methanol-to-olefins reaction. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 2, p. 542–550, 2015. Citado na página 6.
- FORTUNY, M. et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 31, p. 1553–1561, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- GUIMARAES, P. R. *A interação metal-suporte em catalisadores de paládio-óxido de lantânio*. Tese de Mestrado — Faculdade de Engenharia Química, 1991. Citado na página 10.
- HASEGAWA, Y. et al. Preparation of novel chabazite (cha)-type zeolite layer on porous  $\alpha$ - $Al_2O_3$  tube using template-free solution. *Journal of Membrane Science*, v. 347, n. 1-2, p. 193–196, 2010. Citado na página 5.
- IQ, U. F. de Goiás Instituto de Q. *Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (Asap)*. Universidade Federal de Goiás, 2023. Acesso em: 12 de novembro. de 2023. Disponível em: <<https://centraldeanalise.quimica.ufg.br/n/76392-analise-de-adsorcao-e-dessorcao-de-nitrogenio-asap>>. Citado na página 19.
- ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. Gas separation membranes. *Switz. Springer*, Springer, v. 10, p. 973–978, 2015. Citado na página 5.
- IUPAC. (*União Internacional de Química Pura e Aplicada*, IUPAC. 2023. Acesso em: 12 de novembro. de 2023. Disponível em: <<https://iupac.org/>>. Citado na página 3.
- JIANG, Z. et al. Enhancement of catalytic performances for the conversion of chloromethane to light olefins over sapo-34 by modification with metal chloride. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 4, p. 12293–12302, 2015. Citado na página 8.
- LAI, Z. et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science, New Series*, v. 300, n. 5618, p. 456–460, 2003. Citado na página 9.
- LEARDINI L., Q. S. V. G. Compressibility of microporous materials with cha topology: 1. natural chabazite and sapo-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 127, n. 3, p. 219–227, 2010. Citado na página 5.
- LEE, M.-K. et al. Modeling of reaction and deactivation kinetics in methanol-to-olefins (mto) reaction on sapo-34. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 29, p. 13227–13238, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 8.
- LI, N. N. et al. *Advanced Membrane Technology and Applications*. [S.l.]: Hoboken, New Jersey: John Wiley Sons, Inc, 2008. 989 p. Citado na página 9.
- LI, S.; FAN, C. Q. High-flux sapo-34 membrane for  $CO_2/N_2$  separation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 9, p. 4399–4404, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 7, 8 e 9.
- LIU, G. et al. Synthesis of sapo-34 templated by diethylamine: Crystallization process and si distribution in the crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 114, n. 1-3, p. 416–423, 2008. Citado na página 32.



- LIXIONG, Z.; MENG Dong, J.; ENZE, M. Synthesis of sapo-34/ceramic composite membranes. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 1997. v. 105, p. 2211–2216. Citado na página 7.
- LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite naa synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 367, n. 1, p. 34–39, 2012. Citado na página 4.
- LOK, B. M. et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 106, n. 20, p. 6092–6093, 1984. Citado na página 6.
- MALEK, N. A. N. N.; MALEK, N. S. Modification of synthetic zeolites by quaternary ammonium compounds and its antibacterial activity against bacillus subtilis. *APCBEE Procedia*, Elsevier, v. 3, p. 134–139, 2012. Citado na página 32.
- MCVICKER, G. et al. Selective ring opening of naphthenic molecules. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 210, n. 1, p. 137–148, 2002. Citado na página 32.
- MORTIER, W. Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 138–145, 1978. Citado na página 16.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1998. 574 p. Citado na página 4.
- NAGY I. HANNUS, I. K. J. B. *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Materials*. [S.l.]: DecaGen Ltd, 1998. 574 p. Citado na página 4.
- POSHUSTA, J. C. et al. Synthesis and permeation properties of sapo-34 tubular membranes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 10, p. 3924–3929, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.
- SALMASI M, F. S.; HASHEMI, S. Mto reaction over sapo-34 catalysts synthesized by combination of teaoh and morpholine templates and different silica sources. *Scientia Iranica*, Elsevier, v. 19, n. 6, p. 1632–1637, 2012. Citado na página 7.
- SEBASTIAN, V. et al. Microwave-assisted hydrothermal rapid synthesis of capillary mfi-type zeolite–ceramic membranes for pervaporation application. *Journal of Membrane Science*, v. 355, n. 1-2, p. 28–35, 2010. Citado na página 8.
- SHALMANI, F. M.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. Effect of contributing factors on microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized sapo-34 molecular sieves. *Powder technology*, Elsevier, v. 221, p. 395–402, 2012. Citado na página 33.
- SILVERSTEIN, R. M. *Spectrometric identification of organic compounds*. [S.l.]: John Wiley sons, inc., 1980. Citado na página 14.
- STRZEMIECKA. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 372, n. 1-3, p. 80–85, 2010. Citado na página 4.
- TAN, J. et al. Crystallization and si incorporation mechanisms of sapo-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 53, n. 1-3, p. 97–108, 2002. Citado na página 34.

- VENNA, S. R.; CARREON, M. A. Amino-functionalized sapo-34 membranes for co<sub>2</sub>/ch<sub>4</sub> and co<sub>2</sub>/n<sub>2</sub> separation. *Langmuir*, v. 27, n. 6, p. 2888–2894, 2011. Citado na página 7.
- WILSON, S.; BARGER, P. The characteristics of sapo-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 29, n. 1-2, p. 117–126, 1999. Citado na página 32.
- ZHAOWANG, S. et al. Sapo-34 membranes for n<sub>2</sub>/ch<sub>4</sub> separation: Preparation, characterization, separation performance and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 487, p. 141–151, 2015. Citado na página 23.
- ZHENG, P. T. et al. Facile synthesis of sapo-34 nanocrystallites with excellent performance for the dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 25, n. 4, p. 1395–1405, 2023. Citado na página 23.
- ZHENG, T. et al. Seed-assisted synthesis of sapo-34 zeolites: Genetic effect of seeds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier, v. 131, p. 104211, 2022. Citado na página 31.
- ZHU, M. et al. Influences of acid post-treatment on high silica ssz-13 zeolite membrane. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 31, p. 14037–14043, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 9.