

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LEILAYNNE PASCOAL PEDRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO MFI
PARA SEPARAÇÃO DE GASES**

**BELO HORIZONTE - MG
2021**

LEILAYNNE PASCOAL PEDRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO MFI PARA
SEPARAÇÃO DE GASES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Energia e Materiais.

Orientador (a): Wander Luiz Vasconcelos.

**BELO HORIZONTE – MG
2021**

| | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P372s | <p>Pedro, Leilayne Pascoal. Síntese e caracterização de zeólita tipo MFI para separação de gases [recurso eletrônico] / Leilayne Pascoal Pedro. - 2021. 1 recurso online (xviii, 64 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 60-64. Bibliografia: f. 56-58.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Zeólitos – Teses. 3. Silicatos – Teses. 4. Dióxido de carbono – Teses. 5. Processo sol-gel – Teses. I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p> |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO MFI PARA SEPARAÇÃO DE GASES"

Leilayne Pascoal Pedro

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

279ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Jessica de Oliveira Notorio Ribeiro, Membro**, em 26/02/2021, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos, Usuário Externo**, em 26/02/2021, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wander Luiz Vasconcelos, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 10:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0586857** e o código CRC **DFA5C49B**.

À A'ngela, minha mãe; alicerce.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Wander Luiz Vasconcelos, pela confiança e oportunidade em trabalhar no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LMC.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos professores do DEQ e DEMET, pelos ensinamentos.

Aos funcionários da UFMG, pelo apoio e “conversas de corredor”.

Aos colegas de laboratório, de sala, à Daniela Vasconcelos, Jéssica Ribeiro e Letícia Geigner, pela parceria, troca e aprendizado.

Ao Samuel Barbosa, pela boa vontade e grande ajuda na realização das análises de DRX.

À Fernanda Abreu, pela dedicação, atenção e gentilezas... Sem sombra de dúvidas, você faz a diferença!

Aos amigos, pelo suporte, alegrias e tristezas compartilhadas.

À minha família, pelo carinho, estímulo e torcida.

À minha mãe, minha gratidão! Seu amor, fé, paciência, cuidado, suporte e incentivo me deram força e esperança para seguir e a certeza de que eu não estava só.

A todos que contribuíram nessa travessia, meu muito obrigada!

“Aprender é, de longe, a maior recompensa”.
William Hazlitt

RESUMO

O avanço das produções científicas e tecnológicas pós era industrial proporciona, a cada dia, melhorias no padrão de vida da sociedade. Em contrapartida, tal crescimento, direta e indiretamente, vem contribuindo para o aumento da emissão de gases poluentes atmosféricos, a exemplo dos gases de efeito estufa (GEE). Logo, observa-se a relevância do desenvolvimento de tecnologias eficazes como tentativa de mitigar os efeitos colaterais desses. O objetivo do presente estudo foi desenvolver pós de zeólita tipo MFI, silicalite-1 e ZSM-5, com e sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura, via rota sol-gel, para adsorção de dióxido de carbono. Três metodologias foram aplicadas para a síntese dos pós; uma para a silicalite-1, com variações de tempo e temperatura de cristalização, e duas para a zeólita ZSM-5, com diferentes direcionadores de estrutura. As análises de difração de raios X (DRX) confirmaram a presença de estruturas cristalinas da zeólita MFI em todas as amostras. À luz das obtidas na síntese de ZSM-5 com direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), notou-se a influência do tempo de cristalização na estrutura formada, sendo o tempo de 120h o mais satisfatório. O resultado da DRX foi ratificado pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), através da identificação das bandas de 550 e 450 cm^{-1} , características ao material. Apesar das capacidades adsorptivas dos materiais comerciais ainda serem superiores às sintetizadas nesse trabalho, as zeólitas submetidas ao teste de adsorção de CO_2 apresentaram resultados promissores.

Palavras-chave: zeólita MFI; sol-gel; hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH); brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB); dióxido de carbono.

ABSTRACT

The advancement of scientific and technological productions after the industrial era provides, every day, improvements in the standard of living of society. On the other hand, such growth, directly and indirectly, has contributed to the increase in the emission of atmospheric polluting gases, such as greenhouse gases (GHG). Therefore, the relevance of the development of effective technologies is observed in an attempt to mitigate the side effects of these gases. The objective of the present study was to develop zeolite powders type MFI, silicalite-1 and ZSM-5, with and without the use of organic structure drivers, via sol-gel route, for carbon dioxide adsorption. Three methodologies were applied for the synthesis of powders; one for silicalite-1, with variations in crystallization time and temperature, and two for zeolite ZSM-5, with different structure directing agents (SDA). X-ray diffraction (XRD) analyzes confirmed the presence of crystalline structures of the MFI zeolite in all samples. In light of those obtained in the synthesis of ZSM-5 with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), the influence of the crystallization time on the formed structure was noted, with the 120h-time being the most satisfactory. The XRD result was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), through the identification of the 550 and 450 cm^{-1} bands, which are characteristic of the material. Although the adsorptive capacities of commercial materials are still superior to those synthesized in this work, the zeolites submitted to the CO₂ adsorption test showed considerable and promising results.

Keywords: zeolite MFI; sol-gel route; tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH); cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), carbon dioxide.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Exemplos de materiais cerâmicos aplicados à separação de CO ₂ . | 16 |
| Figura 2 – Unidade básica de construção. (a) tetraedro de TO ₄ ; (b) compensação de cargas a partir do cátion M. | 17 |
| Figura 3 - Estrutura típica de uma zeólita MFI em 3D. | 19 |
| Figura 4 – Estruturas da zeólita tipo MFI e dimensão dos canais. | 19 |
| Figura 5 – Produtos obtidos via rota sol-gel. | 21 |
| Figura 6 – Tipos de catalisadores aplicados em hidrólises de alcóxidos de silício. | 22 |
| Figura 7 – Esquemática da rota sol-gel. | 23 |
| Figura 8 – Nucleação e crescimento de cristais de zeólita MFI. | 24 |
| Figura 9 – Fluxograma da síntese da zeólita silicalite-1. | 28 |
| Figura 10 – Fluxograma da síntese de zeólita ZSM-5 com direcionador orgânico TPAOH. | 30 |
| Figura 11 – Fluxograma da síntese de ZSM-5 com CTAB. | 32 |
| Figura 12 – Amostras de zeólitas sintetizadas. (a) silicalite-1; (b) ZSM-5 com TPAOH; (c) ZSM-5 com CTAB. | 34 |
| Figura 13 – Vazamento observado durante a etapa de cristalização em autoclave adaptada revestida de Teflon, a partir das manchas cor âmbar no béquer. | 35 |
| Figura 14 – Padrão de DRX de uma amostra de ZSM-5 com TPAOH calcinada. | 36 |
| Figura 15 – Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita ZSM-5 com TPAOH. | 36 |
| Figura 16 – Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita silicalite-1. (a) tratamento hidrotérmico a 100°C por 72h; (b) tratamento hidrotérmico a 165°C por 22h; (c) tratamento hidrotérmico a 165°C por 22h. | 37 |
| Figura 17 – Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita ZSM-5 com direcionador CTAB, a 150°C. (a) 72h; (b) 96h; (c) 120h. | 37 |
| Figura 18 – Comparativo de padrões de DRX das amostras obtidas na síntese de zeólita MFI: (preto) ZSM-5 com direcionador orgânico TPAOH; (vermelho) silicalite-1; (azul) ZSM-5 com direcionador CTAB. | 38 |
| Figura 19 – Espectro FTIR de amostras sintetizadas. (preto) silicalite-1; (vermelho) ZSM-5 com direcionador TPAOH. | 40 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20 – Curva de TG/DTG para amostra de ZSM-5 com TPAOH. | 41 |
| Figura 21 – Curva de TG/DTG para amostra de ZSM-5 com CTAB. | 41 |
| Figura 22 – Adsorção de CO ₂ de amostras obtidas na síntese de zeólita MFI. (preto) ZSM-5 com direcionador CTAB; (vermelho) silicalite-1; (azul) ZSM-5 com direcionador TPAOH. | 42 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese da zeólita silicalite-1 com direcionador TPAOH. | 27 |
| Tabela 2 – Reagentes utilizados para a síntese de zeólita ZSM-5 com TPAOH. | 29 |
| Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese de zeólita ZSM-5 sem direcionador orgânico. | 31 |
| Tabela 4 - Vibrações características da zeólita tipo MFI. | 39 |

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 15 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 ZEÓLITAS..... | 16 |
| 3.2 ZEÓLITA MFI: ZSM-5 E SILICALITE-1..... | 18 |
| 3.3 ROTAS DE SÍNTESE | 19 |
| 3.3.1 Sol-gel..... | 20 |
| 3.3.1.1. Cristalização: nucleação e crescimento..... | 23 |
| 4 METODOLOGIAS | 27 |
| 4.1. SILICALITE-1..... | 27 |
| 4.2. ZSM-5 COM TPAOH..... | 29 |
| 4.3. ZSM-5 COM CTAB | 31 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO..... | 33 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 35 |
| 5.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER MODO DE REFLEXÃO ATENUADA (FTIR- ATR)..... | 39 |
| 5.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG)..... | 40 |
| 5.4. ADSORÇÃO DE CO ₂ | 42 |
| 6 CONCLUSÕES | 43 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 44 |
| Referências..... | 45 |
| Anexos..... | 48 |

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial trouxe, além do crescimento econômico, da melhoria de qualidade de vida e do avanço de produções tecnológicas e científicas, direta e indiretamente, o aumento da emissão de gases poluentes atmosféricos, a exemplo do dióxido de carbono (CO₂). Esse crescente tornou-se objeto de discussão mundial e, cada vez mais, percebe-se a necessidade de tecnologias eficazes para mitigar os efeitos colaterais dos mesmos.

É significativa a parcela de emissão de CO₂, e outros gases de efeito estufa (GEE), gerada no mundo. Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC), 37,1 bilhões de toneladas desse gás foram lançadas na atmosfera (Manaenkova, 2018). No Brasil, o perfil de emissão de dióxido de carbono equivalente (CO₂e), divulgado no 5º Relatório do IPCC, mostra que, em 1990, as emissões GWP (do inglês, Global Warming Potential) correspondiam a 2,09 bilhões de toneladas de CO₂e, atingindo seu valor máximo em 2004, com 3,80 bilhões de t CO₂e. Esse acréscimo foi relacionado, principalmente, ao processo de desmatamento na Amazônia. Desde então, e graças às políticas públicas relacionadas a tal conjuntura, observou-se um declínio no perfil de emissão, atingindo, em 2017, um valor aproximado de 2,07 bilhões de toneladas de CO₂e. Vale ressaltar que, para o mesmo ano, os setores de Energia e de Processos Industriais contribuíram, respectivamente, em 20,8% e 4,8% desse valor (SEEG Brasil, 2021).

A captura e o armazenamento de CO₂ apresenta um alto valor agregado, político e econômico. Com a assinatura, em 1997, do Protocolo de Quioto, acordo internacional firmado entre os países integrantes da Organização das Nações Unidas, um mercado de créditos de carbono¹ foi criado. Nesse, as reduções de emissão de GGE, certificada pelo Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, dão aos respectivos países o direito de comercializar seus créditos com os que ainda não atingiram a meta estabelecida.

É notável a busca por materiais e técnicas adequados de captura, separação e possível armazenamento desses gases, a fim de se mitigar efeitos colaterais e,

¹ Uma tonelada de dióxido de carbono equivalente, t CO₂e, equivale a um crédito de carbono.

paralelamente, estimular a criação de ciclos produtivos mais amigáveis ambientalmente.

Em face ao exposto, o presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar pós de zeólitas para adsorção de dióxido de carbono.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo a síntese e a caracterização de pós de zeólita tipo MFI, silicalite-1 e ZSM-5, com e sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura, via rota sol-gel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a variação de temperatura e de tempo de síntese para a formação da zeólita MFI via rota sol-gel;
- Comparar o desempenho das zeólitas sem e com alumínio (silicalite-1 e ZSM-5, respectivamente).
- Comparar o desempenho das zeólitas obtidas pela síntese com os direcionadores hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB);
- Avaliar a capacidade adsortiva de CO₂ dos mesmos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São inúmeros os tipos de materiais pesquisados e aplicado à área de Energia e Meio Ambiente. De naturais a sintéticos, sendo os principais tipos são os materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos – e a combinação desses, os chamados materiais compósitos (CGEE, 2010). No que diz respeito aos materiais empregados à separação de gases, nota-se uma posição de destaque dos materiais cerâmicos, em virtude de suas propriedades de altas resistências térmica e química, altas capacidades adsorptiva e seletiva, e longa vida útil (Pera-Titus, 2014). A seguir – Figura 1 – alguns exemplos de materiais cerâmicos aplicados em processos de separação de CO₂.

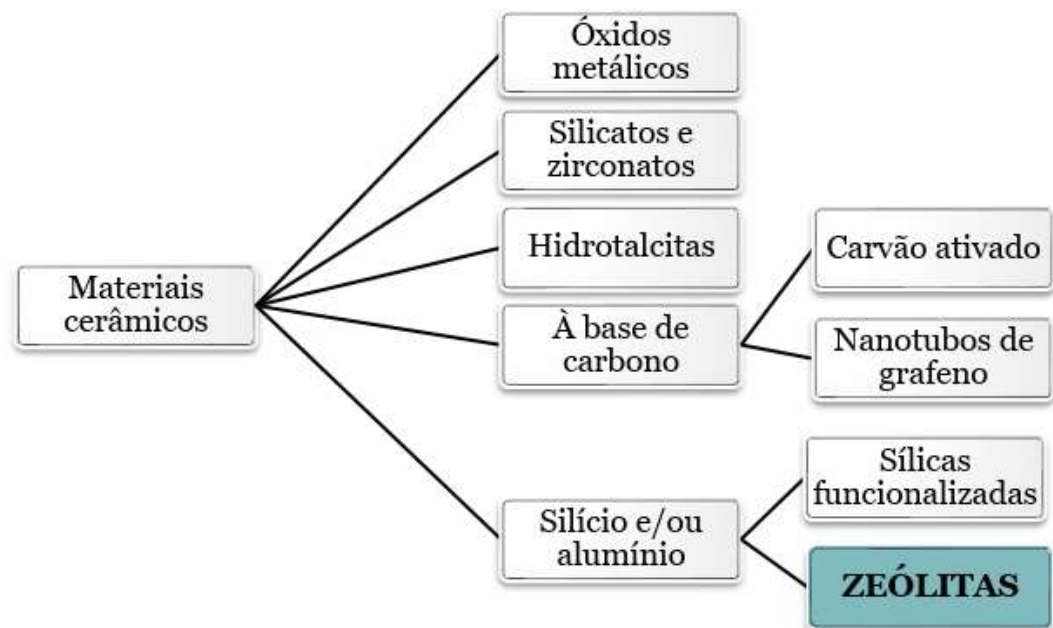


Figura 1 – Exemplos de materiais cerâmicos aplicados à separação de CO₂.
Fonte: adaptado de Ribeiro (2016).

3.1 ZEÓLITAS

A existência das zeólitas na natureza data de milhares de anos. São, via de regra, aluminossilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional baseada em tetraedros de TO₄ (T = Si⁴⁺, Al³⁺, etc.) que se encontram posicionados no centro,

envoltos por íons de oxigênio. O desenvolvimento de sua unidade básica de construção (u.b.c.), isto é, a célula unitária, se dá a partir das interações entre tais tetraedros e átomos de oxigênio (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018) – Figura 2.

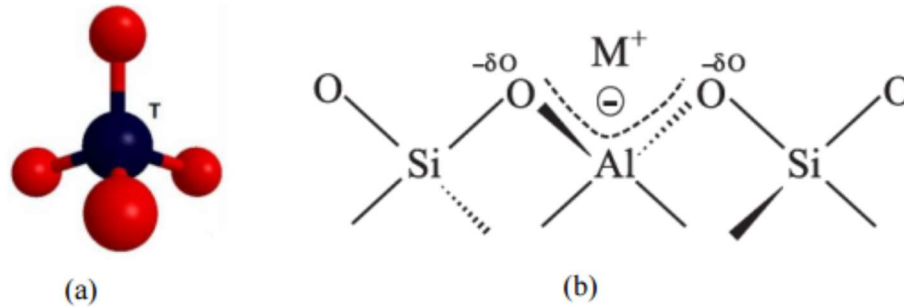
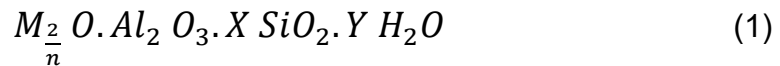


Figura 2 – Unidade básica de construção. (a) tetraedro de TO_4 ; (b) compensação de cargas a partir do cátion M.

Fonte: Vieira (2014).

A estrutura de uma zeólita é, comumente, descrita pela Equação 1,



onde M é o cátion de compensação – geralmente, metais alcalinos ou alcalinos terrosos – n é a sua respectiva valência, X é a razão SiO_2/Al_2O_3 presente na estrutura e Y, o grau de hidratação (i.e. a quantidade de água presente nos vazios da zeólita).

Manafia (2008) traz a preparação da levinita, em 1862, pelo cientista St. Claire Deville, como o precursor das zeólitas sintéticas. Entretanto, os trabalhos de Barrer e Milton, no fim da década de 1940, são reconhecidos como os pioneiros.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), essas estruturas são identificadas a partir de um código de três letras. Até o presente, a Comissão Estrutural da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) já catalogou 245 estruturas diferentes (IZA Structure Commission, 2019), sendo a composição química, o tempo e a temperatura de síntese alguns dos parâmetros responsáveis pela diversidade.

Também conhecidas como peneiras moleculares, apresentam uma estrutura bem definida de poros. Esses são classificados, segundo a IUPAC, em microporo, mesoporo e macroporo, sendo os tamanhos, respectivamente, menor que 2nm, de 2 a 50 nm, e maior que 50nm.

Kosinov et. al. (2016) considera que a presença de mesoporos, na separação de gases, é um aspecto a ser considerado, por haver mais sítios de transporte e separação das moléculas para a difusão dos gases, uma vez que os microporos, comuns às zeólitas, são mais susceptíveis ao bloqueio e/ou entupimento.

As zeólitas apresentam uma vasta aplicabilidade, sendo encontradas desde processos de reações catalíticas, craqueamento de petróleo, células combustíveis, separação e purificação de gases, conversão de biomassa, armazenamento de energia térmica à síntese de materiais aplicados à bioengenharia (Li et al., 2017). A seleção das características estruturais corretas é de suma importância para a aplicação em questão, pois o sucesso ocorrerá se as condições físico-químicas oferecidas pelo material forem satisfatórias. À luz da separação de gases, as principais variáveis que influenciam o tamanho de poro, a área superficial, a estabilidade química e térmica, e capacidade adsortiva são: as características dos precursores, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a alcalinidade da solução, a quantidade de água presente no meio, os cátions de compensação e a temperatura de síntese, os quais serão explanados à diante.

3.2 ZEÓLITA MFI: ZSM-5 E SILICALITE-1

Do inglês Mordenite Framework Inverted, a zeólita do tipo MFI teve seu primeiro registro em 1978, após pesquisas realizadas por Robert Argauer e George Landolt, do grupo Mobil Oil. Até hoje, é uma das estruturas zeolíticas mais estudadas (Singh; Dutta, 2003).

Caracterizada por apresentar uma elevada razão Si/Al, de 10% a infinito (i.e. Silicate-1; Al-free), a zeólita MFI é uma estrutura cristalina ortorrômbica, com canais bidirecionais que se interceptam. Um canal é linear e paralelo ao plano [010], com dimensões de 0,56 x 0,53 nm, e o outro, sinusoidal em direção ao plano [100], de 0,55 x 0,51 nm (Figuras 3 e 4). Tal rede tridimensional propicia a esse material propriedades específicas como elevadas seletividade e área superficial, estabilidade térmica e hidrofobicidade (Singh; Dutta, 2003).

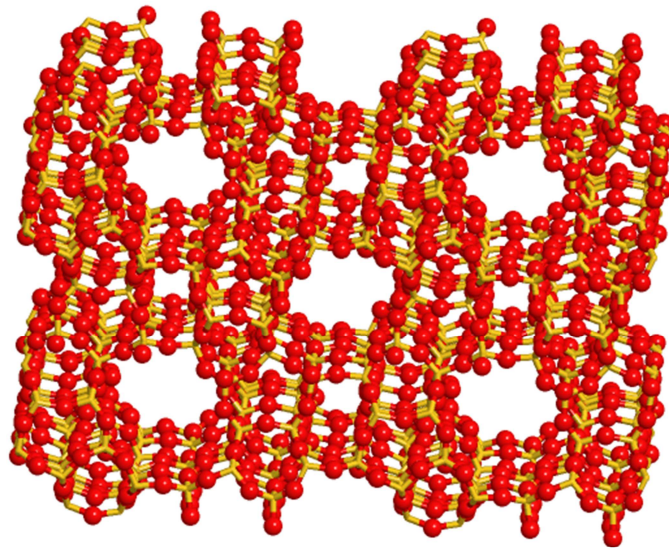


Figura 3 - Estrutura típica de uma zeólita MFI em 3D.
Fonte: IZA (2021)

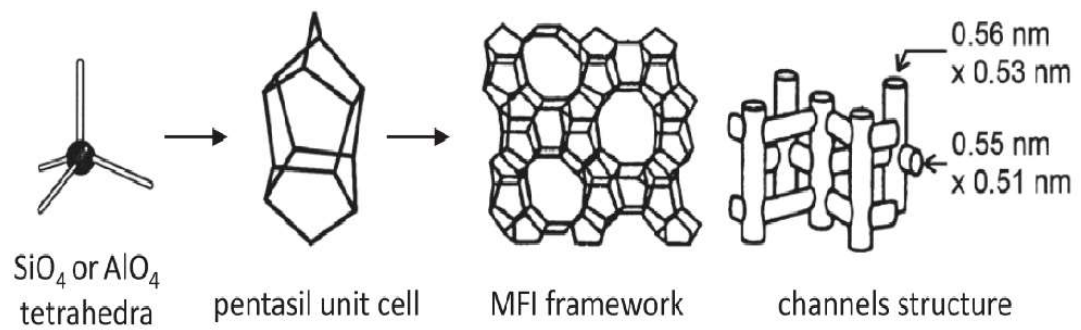


Figura 4 – Estruturas da zeólita tipo MFI e dimensão dos canais.
Fonte: Laprune (2018).

3.3 ROTAS DE SÍNTESE

Uma gama de métodos é utilizada para o processamento de zeólitas MFI, sendo as rotas hidrotérmica clássica, solvotérmica e sol-gel, as mais aplicadas (Cundy; Cox, 2003). Essa última, objeto de estudo nesse trabalho, será explicada a seguir.

3.3.1 Sol-gel

Entende-se por sol-gel a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas a partir da solução por meio de uma transformação de precursores líquidos em um sol e, finalmente, em uma estrutura de rede chamada de 'gel' (Danks; Hall; Schnepf; 2016).

O processamento de materiais cerâmicos via rota sol-gel iniciou em meados da década de 1880, quando os pesquisadores Ebelman e Graham estudaram a hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato (TEOS), sob condições ácidas e temperatura e pressão ambientes, para a obtenção de um material vítreo (Hench; West, 1990; Esposito, 2019). Até os anos 1920, observou-se um crescimento de pesquisas sobre a técnica, mas, ainda assim, havia uma carência de resultados físico-químicos aprofundados. Somente em 1950, em decorrência de estudos realizados por Roy e colaboradores, o método ganhou destaque, sendo aplicado para a síntese de vários óxidos cerâmicos. Paralelamente, e em âmbito comercial, Iller desenvolveu um dos produtos mais conhecidos nos dias de hoje, as esferas coloidais Ludox, da DuPont (Hench; West, 1990).

Uma vantagem fundamental do método sol-gel é permitir um maior controle e homogeneidade dos produtos obtidos. As escolhas dos reagentes utilizados, bem como as condições de síntese, podem ter um impacto significativo sobre a morfologia, a composição e o tamanho do produto (Alipour; Halladj; Askari, 2014). Logo, os mesmos reagentes podem resultar em materiais bem distintos, manipulando-se, apenas, as condições experimentais.

Vários produtos – Figura 5 – podem ser obtidos a partir da rota sol-gel, segundo a conformação necessária e aplicação destinada.

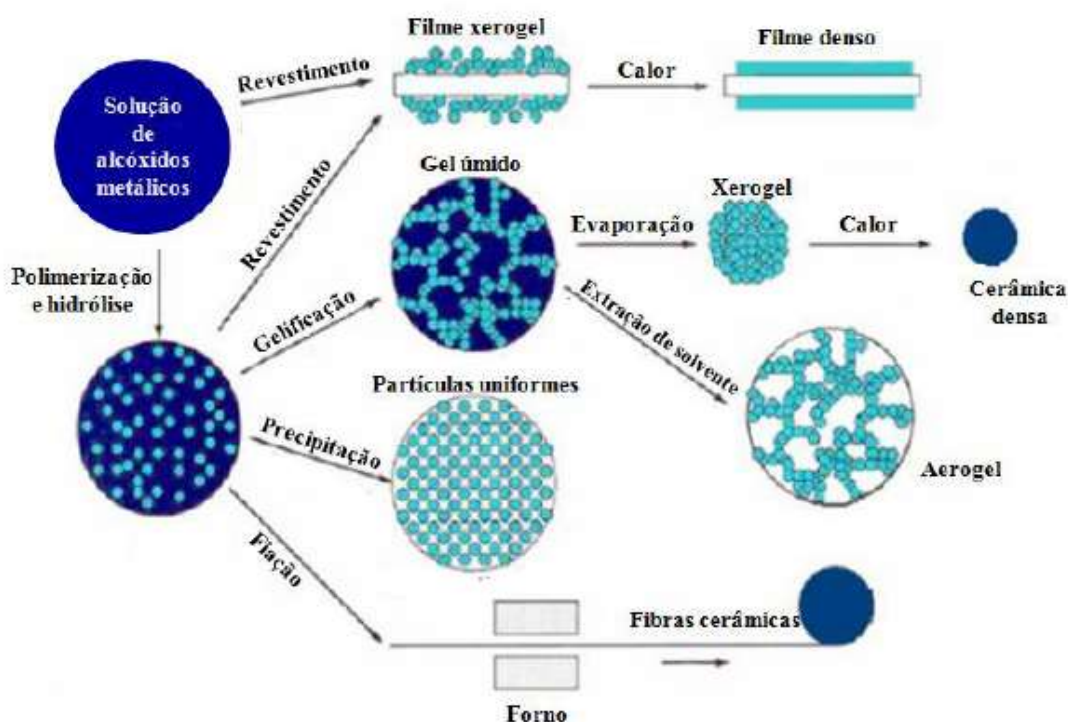


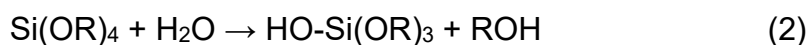
Figura 5 – Produtos obtidos via rota sol-gel.

Fonte: adaptado de Santos (2014).

Inicialmente, a solução se apresenta como uma suspensão coloidal de partículas sólidas com tamanhos entre 1 e 100 nm, em um líquido, solvente. Destacam-se, entre os precursores sólidos, os alcóxidos metálicos, tais como o silício, alumínio, titânio e zircônio, por oferecerem melhor pureza e homogeneidade ao produto final (Brinker; Scherer, 1990).

A síntese do sol é dada pela hidrólise e condensação parcial dos alcóxidos. A cinética dessas reações é fortemente afetada pela natureza do grupo R, proporção água/alcóxido e presença de catalisadores.

- Natureza do grupo R: quanto mais longa e volumosa for a cadeia, mais lento será o processo de hidrólise (Hench; West, 1990).
- Razão água/alcóxido: para que a hidrólise seja completa (i.e., substituição de todos os grupos alcóxi OR por grupos OH, como na Equação 2 abaixo), a razão deve ser igual a 4 (Zayat; Marcos, 2015).



- Presença de catalisadores: uma vez que a reação neutra é lenta, o uso de catalisadores, ácidos ou básicos, é bastante empregado. Vale ressaltar que os catalisadores interferem significativamente na estrutura do gel resultante: os ácidos constituem uma rede linear com baixa densidade de ligações cruzadas. Já as soluções básicas, clusters altamente ramificados (Esposito, 2019).

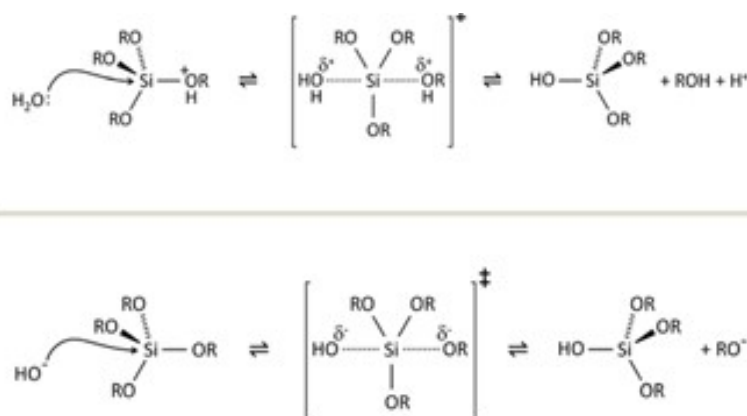


Figura 6 – Tipos de catalisadores aplicados em hidrólises de alcóxidos de silício.
Fonte: Esposito (2019)

Esse produto parcial é submetido ao envelhecimento; características de espessura, porosidade e resistência do material estão intrinsecamente ligadas à essa etapa. Caso a solução inicial ofereça condições favoráveis (e.g.: quantidade suficiente de reagentes), as cadeias formadas se precipitam e, progressivamente, reações de polimerização ocorrem, aumentando a viscosidade da solução. Agora, um gel úmido, com uma rede tridimensional definida; amorfa, é gerado.

Quanto à secagem desse novo gel, e conseqüente remoção de água e/ou álcoois presentes na rede dos poros interconectados, aplicam-se temperaturas próximas de 100°C, com formação de um “xerogel” denso e poros desordenados, ou temperaturas supercríticas. Nesse cenário, gera-se uma estrutura mais aberta, com poros mais largos, o aerogel. Para sua cristalização e a remoção de possíveis compostos orgânicos residuais, tratamentos térmicos tornam-se necessários, como a sinterização (Hench; West, 1990; Zayat, 2015).

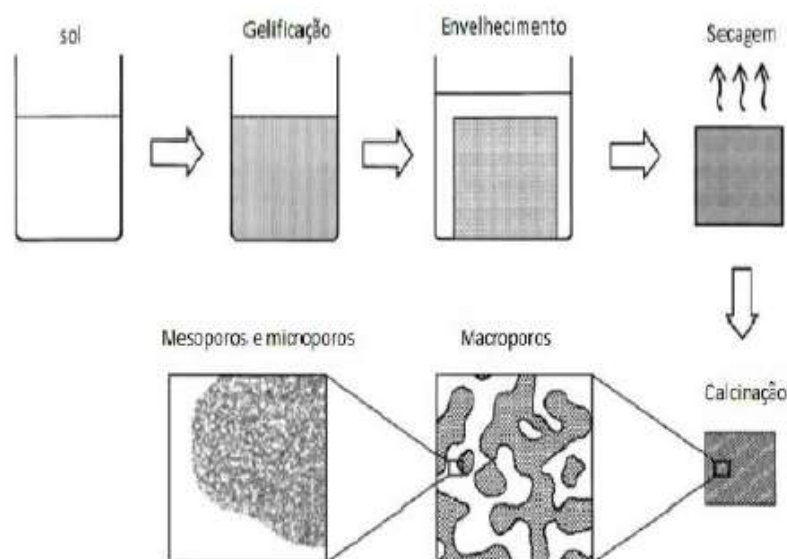


Figura 7 – Esquemática da rota sol-gel.
 Fonte: adaptado de Otálora (2015).

3.3.1.1. Cristalização: nucleação e crescimento

A cristalização consiste em um processo de duas etapas, nucleação e crescimento de cristal. A partir de uma solução homogênea saturada, pode-se obter um produto na forma de partículas sólidas, tipicamente cristalino, por meio da perda de solubilidade, ao atingir seu ponto de supersaturação. Em outras palavras, é uma transformação de uma substância ou várias substâncias do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo para o estado cristalino pelo transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo. Os mecanismos da cristalização da zeólita MFI podem ser observados abaixo, na Figura 8.

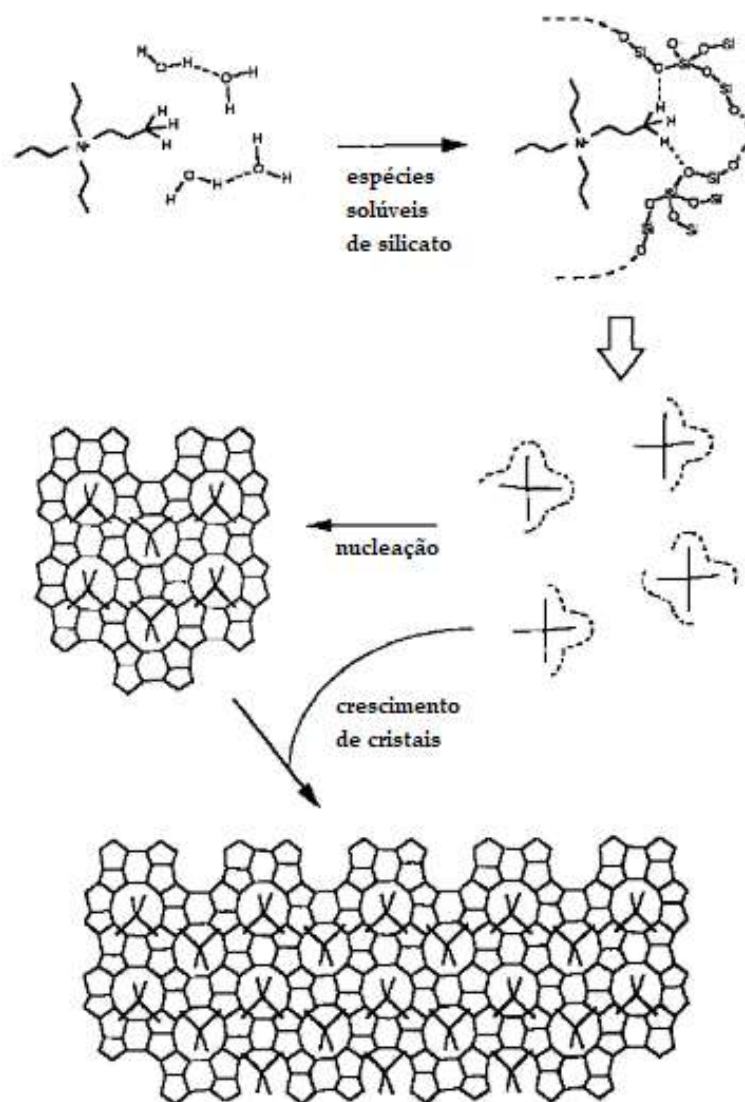


Figura 8 – Nucleação e crescimento de cristais de zeólita MFI. Fonte: adaptado de Helmkamp (1995).

A etapa de cristalização é crucial para a formação da zeólita. Conforme supracitado, algumas estruturas apresentam a mesma composição química, mas alterações nos parâmetros de síntese podem resultar em materiais completamente diferentes. Sendo assim, um controle efetivo é de extrema importância para a obtenção da zeólita desejada. As variáveis que mais influenciam nesse processo são:

- Precursores: a natureza e a pureza dos precursores de silício e alumínio, compostos iniciadores da reação, determinam as propriedades dos materiais formados. Hench e West (1990) relataram os alcóxidos metálicos são os mais indicados.
- Relação SiO₂/Al₂O₃: a quantidade de íons Si⁴⁺ e Al³⁺ presentes na solução inicial, basicamente, determinará a espécie e a quantidade de zeólita a ser

formada. Essa relação interfere, em adição, na hidrofiliidade do material formado, já que o alumínio apresenta um comportamento hidrofílico, o oposto do silício, que é hidrofóbico (Yan et. al., 1995). Em outras palavras, maiores concentrações de Si resultam em um material hidrofóbico, e vice-versa. Flaningen et al (2010) apontaram que uma concentração maior de íons de alumínio favorece o desenvolvimento de poros cada vez menores, uma vez que o raio atômico desse elemento é menor, favorecendo uma maior taxa de nucleação de cristais. Já o aumento dessa razão tende a favorecer a estabilidade térmica da zeólita.

- Alcalinidade: meios alcalinos, de pHs acima de 10, favorecem o desenvolvimento das zeólitas. O aumento da alcalinidade da solução, mensurada a partir da concentração de íons OH^- , melhora a etapa de crescimento dos cristais e o controle da polimerização dos silicatos. Outra característica afetada por essa variável é o tamanho e a forma dos poros formados. Nesse caso, quanto maior a razão, maior a taxa de nucleação e menor será o tamanho de poro formado (Fouladvand, 2016).
- Cátions de compensação: além de balancear as cargas resultantes do “agrupamento” de tetraedros de Si e Al, os cátions de compensação atuam como agentes direcionadores estruturais (do inglês, Structure Directing Agent, SDA), influenciando na morfologia da zeólita obtida. As fontes de cátions de compensação mais usadas são os metais alcalinos, alcalino-terrosos ou derivados de aminas e íons amônios.
- Agentes direcionadores estruturais orgânicos (OSDA): uma vez que esses reagentes induzem a formação da zeólita desejada, em sua ausência, há maior possibilidade de polimorfismos. O direcionador mais aplicado para sínteses de MFI é o TPAOH. Algumas desvantagens de sua aplicação são o alto custo e o potencial nocivo. Também, há a necessidade de sinterização do material formado para sua eliminação da estrutura da zeólita. Isso, além de gerar poluentes durante a queima, pode fragilizar a estrutura, com a formação de trincas etc., o que compromete sua performance (Lok; Cannan; Messina, 1983).
- Adição de sementes: a adição de cristais da zeólita de interesse na solução inicial, além de diminuir o tempo de reação, funciona como um direcionador de estrutura, evitando, assim, o polimorfismo.

- Temperatura de síntese: as zeólitas são comumente sintetizadas em uma faixa de temperatura entre 80 e 200°C. As taxas de nucleação e cristalização são significativamente afetadas pela temperatura do processo. Observa-se que a etapa de cristalização é mais sensível às variações de temperatura, sendo essa favorecida pelo aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico (Chaves, 2014).
- Tempo de síntese: a reação necessita de um tempo para ser concluída e esse período varia para cada tipo de zeólita. O aumento do tempo de cristalização leva ao gradativo crescimento das partículas (Mohamed et.al., 2005).
- Envelhecimento da solução: a resistência do reticulado é diretamente proporcional ao aumento do tempo, já que a cinética das reações é favorecida. Nesse caso, as redes formadas apresentam poros cada vez menores. A etapa de nucleação é favorecida pelo aumento do tempo de envelhecimento; por conseguinte, formação de nanocristais (ou diminuição de tamanho) (Hench; West, 1990).
- Velocidade de mistura: para a promoção de homogeneidade da mistura gel. Uma velocidade muito rápida pode impedir que ocorra uma reação completa entre os alcóxidos, dando origem a materiais diferentes. O mesmo pode acontecer para velocidades muito lentas.

4 METODOLOGIAS

4.1. SILICALITE-1

As zeólitas silicalite-1 foram sintetizadas conforme modificação de metodologia descrita por Garofalo et al. (2014). Os reagentes utilizados estão listados na Tabela abaixo.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese da zeólita silicalite-1 com direcionador TPAOH.

| Reagente | Abreviação | Fórmula Molecular | Pureza (%) |
|-------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|------------|
| Tetraetilortossilicato | TEOS | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | 98 |
| Hidróxido de Propilamônio, 25% em água | TPAOH | C ₁₂ H ₂₉ NO | - |
| Hidróxido de sódio | NaOH | NaOH | > 99 |
| Água deionizada | H ₂ O | H ₂ O | - |

Obs.: a utilização dos reagentes deu-se sem posterior purificação. Fonte: elaborado pelo autor.

Os reagentes foram utilizados na composição molar de 25 SiO₂: 0,2 NaOH: 3 TPAOH: 480 H₂O.

0,024g de hidróxido de sódio, 7,278mL de TPAOH e 25,887mL de água destilada foram misturados a 16,823mL de TEOS, sob agitação magnética, por um dia.

A solução foi transferida para autoclaves revestidas com Teflon para tratamento hidrotérmico, por tempos de 22h e 72h, e temperaturas de 100°C e 165°C.

Em seguida, foram calcinadas *overnight* a 500°C, com rampa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min.

As amostras obtidas foram vedadas e armazenadas em dissecador para posterior análises.

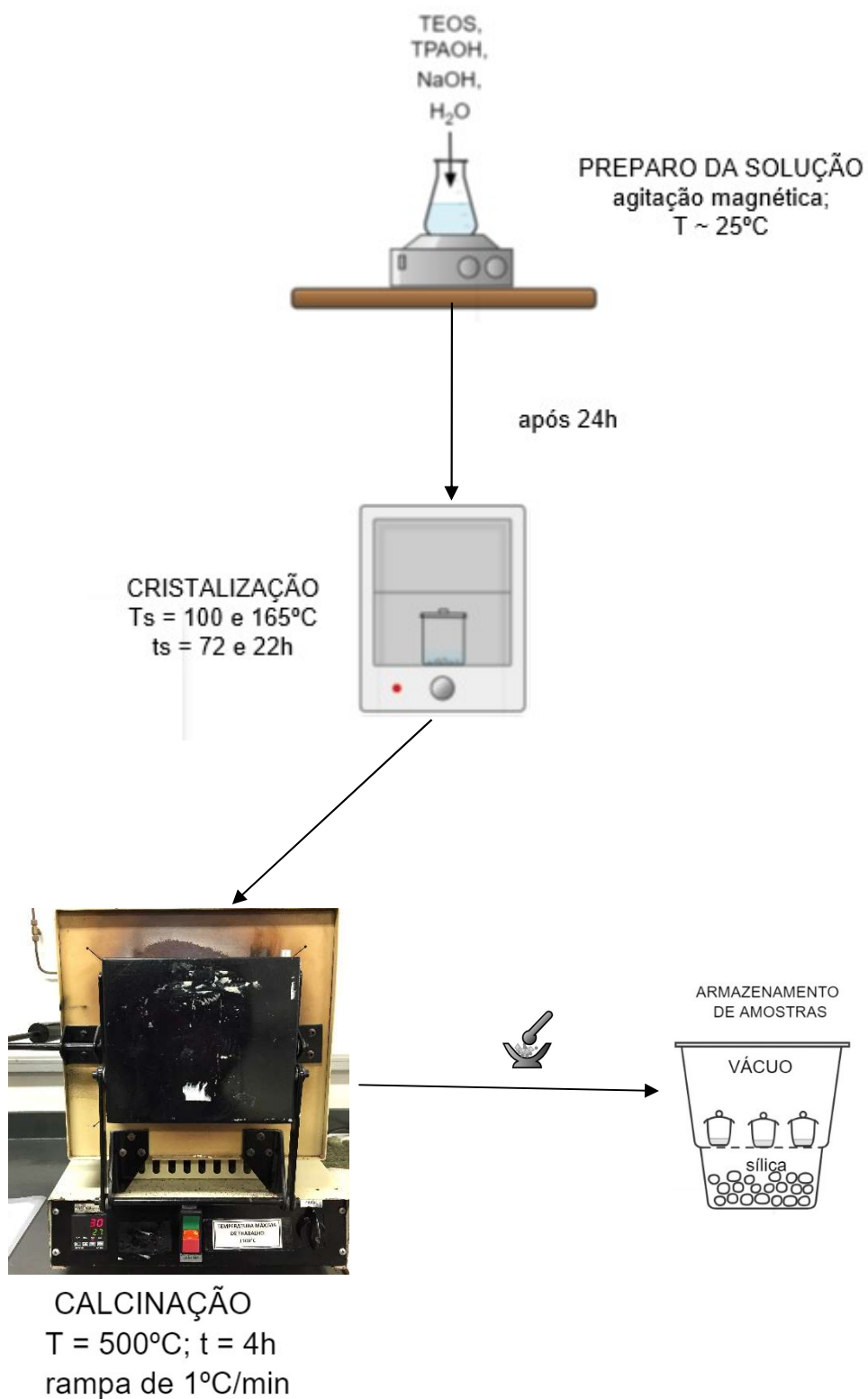


Figura 9 - Fluxograma da síntese da zeólita silicalite-1.
Fonte: elaborado pelo autor.

4.2. ZSM-5 COM TPAOH

As zeólitas ZSM-5 com direcionador orgânico de estrutura TPAOH foram sintetizadas conforme metodologia descrita por Mortola et al. (2010). Os reagentes utilizados estão listados na Tabela .

Tabela 2 – Reagentes utilizados para a síntese de zeólita ZSM-5 com TPAOH.

| Reagente | Abreviação | Fórmula Molecular | Pureza (%) |
|---------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------|------------|
| Tetraetilortossilicato | TEOS | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 98 |
| Hidróxido de Propilamônio, 25% em água | TPAOH | $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$ | - |
| Isopropóxido de alumínio | AIP | $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ | - |
| Cloreto de sódio | NaCl | NaCl | > 99 |
| Água deionizada | H_2O | H_2O | - |

Obs.: a utilização dos reagentes deu-se sem posterior purificação. Fonte: elaborado pelo autor.

A solução foi definida de acordo com a razão molar de 1Al: 50Si: 9TPAOH: 1Na: 302 H_2O . Sob agitação magnética e em temperatura ambiente, 9,29mL de TEOS, 6,03mL de TPAOH, 0,17g de AIP e H_2O foram misturados; 20 minutos depois, adicionou-se 0,048g de NaCl.

O processo de envelhecimento ocorreu em repouso e temperatura ambiente, por 24h, para a formação do gel.

A completa remoção dos álcoois formados pela hidrólise dos alcóxidos metálicos foi realizada em estufa a 80°C. As amostras foram transferidas para autoclaves revestidas com Teflon para tratamento hidrotérmico, por 22h, a 165°C.

Posteriormente, foram lavadas com água destilada, repetidamente, para a remoção do TPAOH superficial, filtradas e secas em estufa a 60°C.

A etapa de calcinação se deu a 500°C por 4h, com rampa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min.

As amostras obtidas foram vedadas e armazenadas em dissecador para posterior análises.

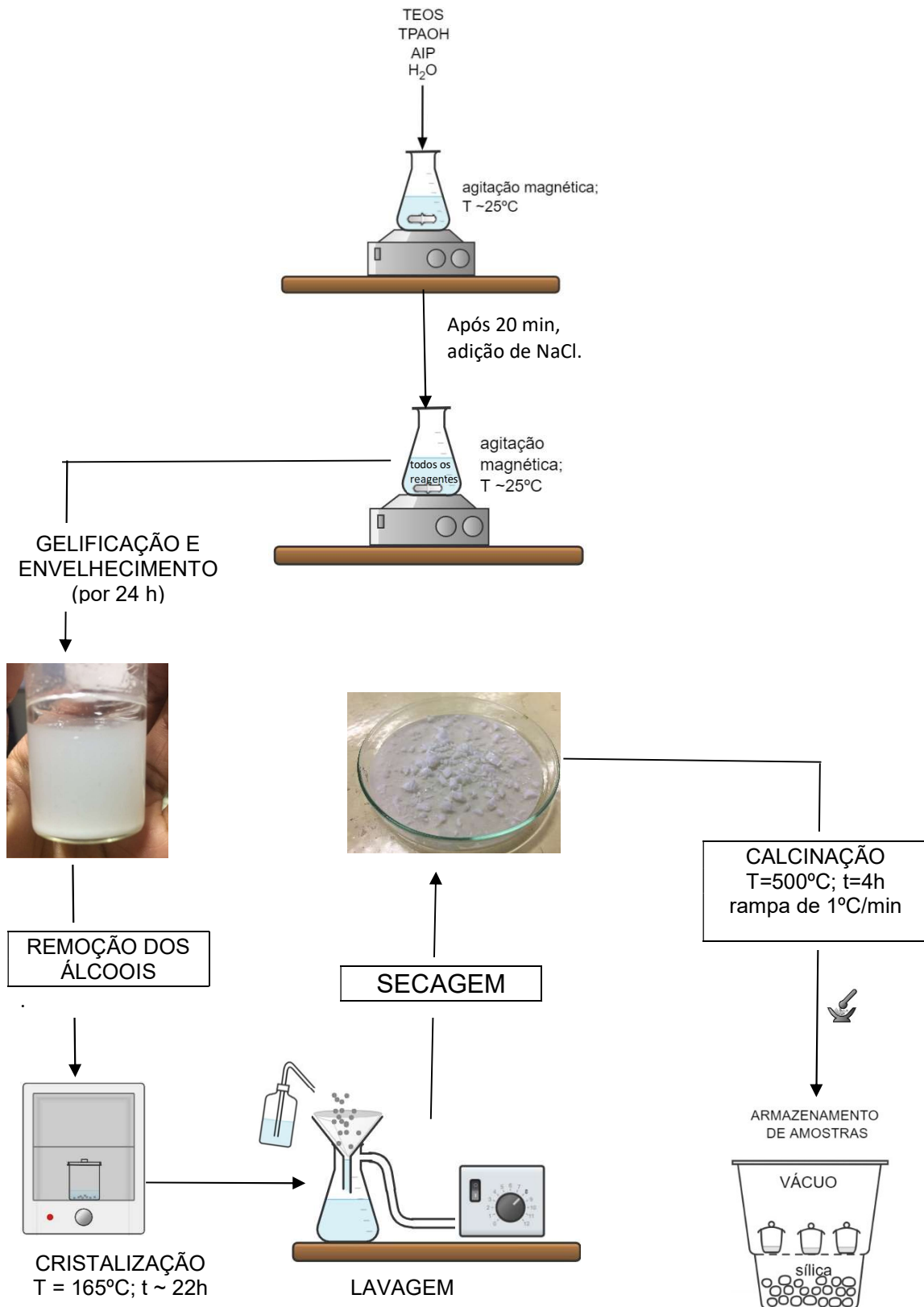


Figura 10 – Fluxograma da síntese de zeólita ZSM-5 com direcionador orgânico TPAOH.
Fonte: elaborado pelo autor.

4.3. ZSM-5 COM CTAB

As zeólitas ZSM-5 com CTAB foram sintetizadas conforme modificação de metodologia descrita por Xu et al. (2014). Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese de zeólita ZSM-5 sem direcionador orgânico.

| Reagente | Abreviação | Fórmula Molecular | Pureza (%) |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|------------|
| Tetraetilortossilicato | TEOS | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | 98 |
| Brometo de cetiltrimetilamônio | CTAB | C ₁₉ H ₄₂ BrN | - |
| Aluminato de sódio | NaAlO ₂ | NaAlO ₂ | - |
| Hidróxido de sódio | NaOH | NaOH | - |
| Água deionizada | H ₂ O | H ₂ O | - |

Obs.: a utilização dos reagentes deu-se sem posterior purificação. Fonte: elaborado pelo autor.

Para uma composição molar de 1CTAB: 20SiO₂: 2,5Na₂O: 0,2Al₂O₃: 800H₂O, 9,029mL de tetraetilortossilicato, 0,774g de CTAB, 0,204g de hidróxido de sódio, 0,0328g de aluminato de sódio e 28,945mL de água destilada foram misturados, sob agitação magnética, por 2h.

A cristalização foi realizada em autoclaves revestidas com Teflon, estáticas, a 150 °C, em uma faixa de tempo de 72 a 120h. Os produtos foram lavados com água destilada, filtrados, lavados com água destilada e secos a 60°C.

As amostras foram calcinadas a 550 °C por 6h, com rampa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. Logo após, vedadas e armazenadas em dissecador para posterior análises.

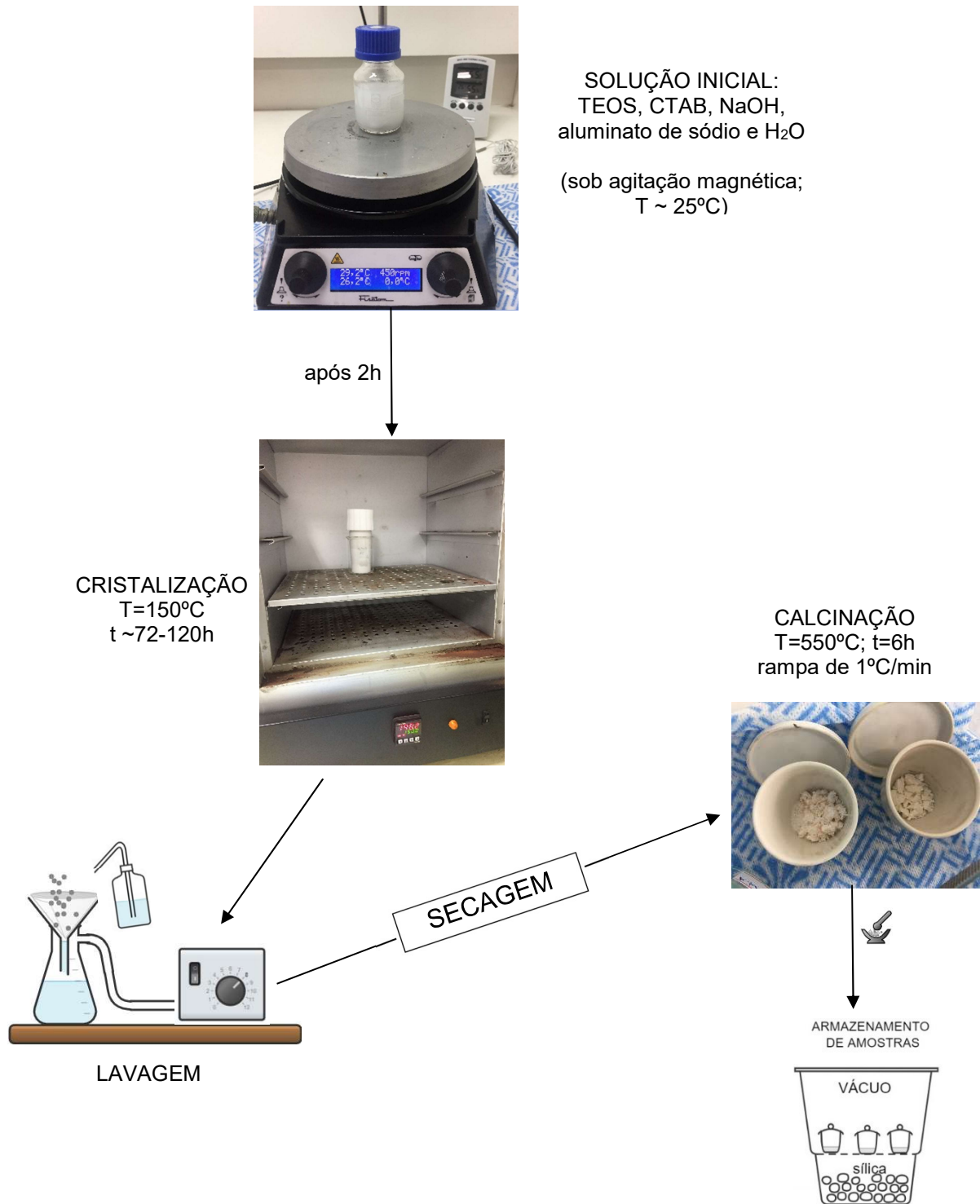


Figura 11 - Fluxograma da síntese de ZSM-5 com CTAB.
Fonte: elaborado pela autora.

4.4. CARACTERIZAÇÃO

As análises foram a difração de Raios-X (DRX), a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a termogravimetria (TG) e o ensaio de adsorção de CO₂.

A difração de Raios-X foi realizada em difratômetro Philips-PANalytical PW 1710, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e operando a 35 kV e 50 mA. Os padrões foram obtidos para ângulos de difração 2θ entre 5,01° e 79,99°, com velocidade de varredura de 0,02°/min.

Para a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizou-se o espectrômetro Perkin-Elmer Frontier. Aplicaram-se comprimentos de ondas de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 45 varreduras.

Os ensaios termogravimétricos, bem como de adsorção de CO₂, foram realizados em termobalança Perkin-Elmer STA-6000. Para o primeiro, utilizou-se um intervalo de aquecimento de 30°C a 900°C, com rampa de 10°C/min. Já para o último, as amostras foram aquecidas a 110°C, mantidas por 10 min, sob gás nitrogênio 50ml/min, para limpeza da superfície e resfriadas até 30°C. A adsorção ocorreu nessa última temperatura, por 1h, sob fluxo de gás CO₂ 50 mL/min e pressão atmosférica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 5 abaixo apresenta amostras obtidas durante a síntese de zeólita MFI via sol-gel, realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) – Universidade Federal de Minas Gerais.



Figura 12 – Amostras de zeólitas sintetizadas. (a) silicalite-1; (b) ZSM-5 com TPAOH; (c) ZSM-5 com CTAB. Fonte: Elaborada pela autora.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

De acordo com o limite de detecção do equipamento, verificou-se que as amostras têm um comportamento cristalino (i.e., não apresentou 100% de cristalinidade) para a faixa analisada. Em comparação com o padrão simulado de difratograma para a zeólita MFI (Treacy, Higgins, 2001), todas apresentam estrutura cristalina característica ao padrão DRX de zeólita MFI. Planos característicos desse tipo de zeólita foram identificados nas Figuras 14 a 18, abaixo.

Percebeu-se, durante a etapa de cristalização de algumas amostras, um vazamento na autoclave – Figura 13. Esse pode ter favorecido o aparecimento de ruídos e outras fases cristalinas na estrutura, já que a pressão autógena necessária não foi garantida. Logo, não há como estimar a pressão dentro do sistema. Contudo, e para estabelecer uma pressão menos variável, a quantidade de solução utilizada no tratamento hidrotérmico para cada amostra foi padronizado.



Figura 13 - Vazamento observado durante a etapa de cristalização em autoclave adaptada revestida de Teflon, a partir das manchas cor âmbar no béquer. Fonte: elaborado pela autora.

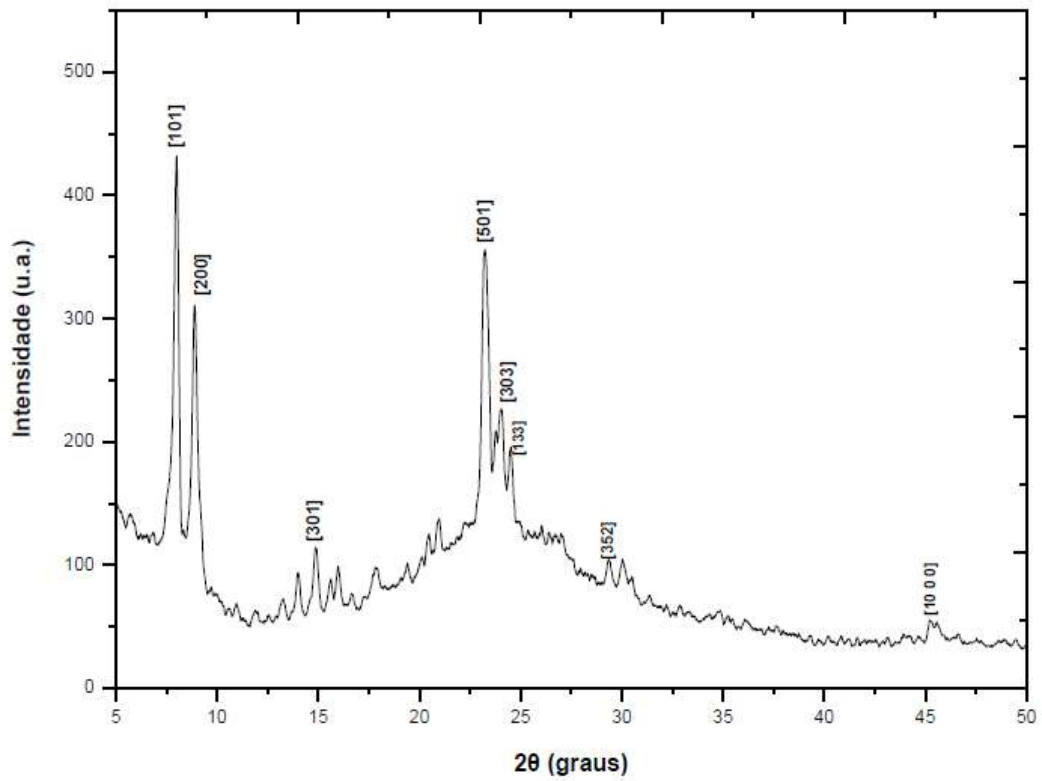


Figura 14 – Padrão de DRX de uma amostra de ZSM-5 com TPAOH calcinada.
Fonte: elaborado pela autora.

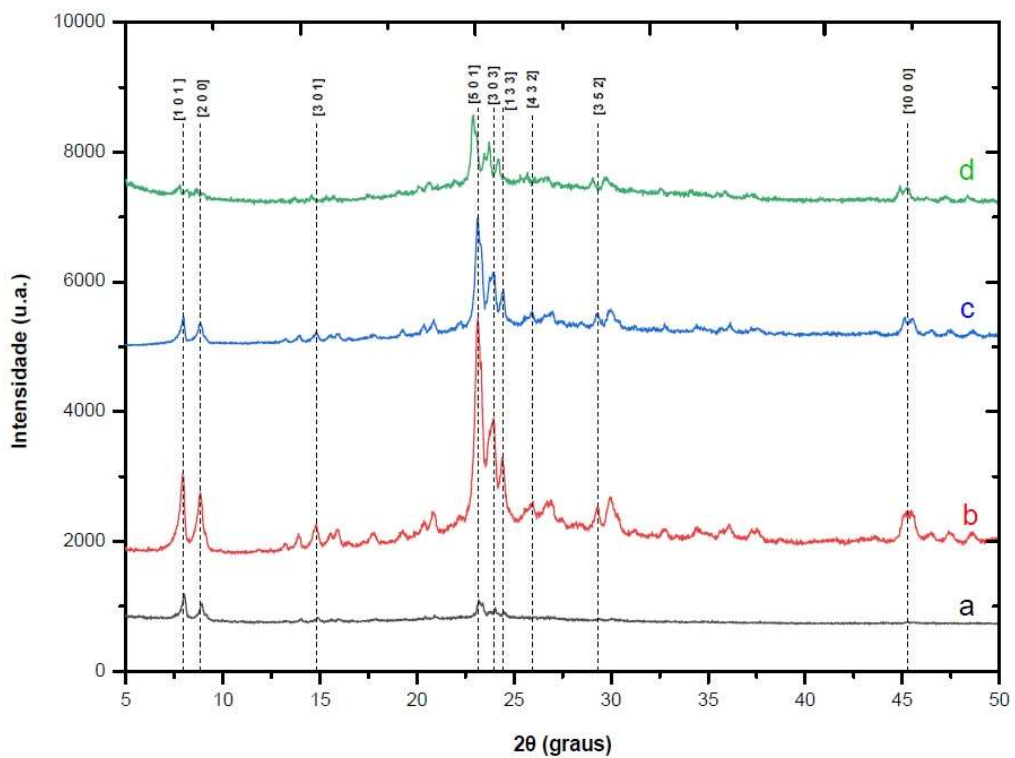


Figura 15 – Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita ZSM-5 com TPAOH.
Obs.: a temperatura da amostra d (170°C) difere do restante (165°C). Fonte: elaborado pela autora.

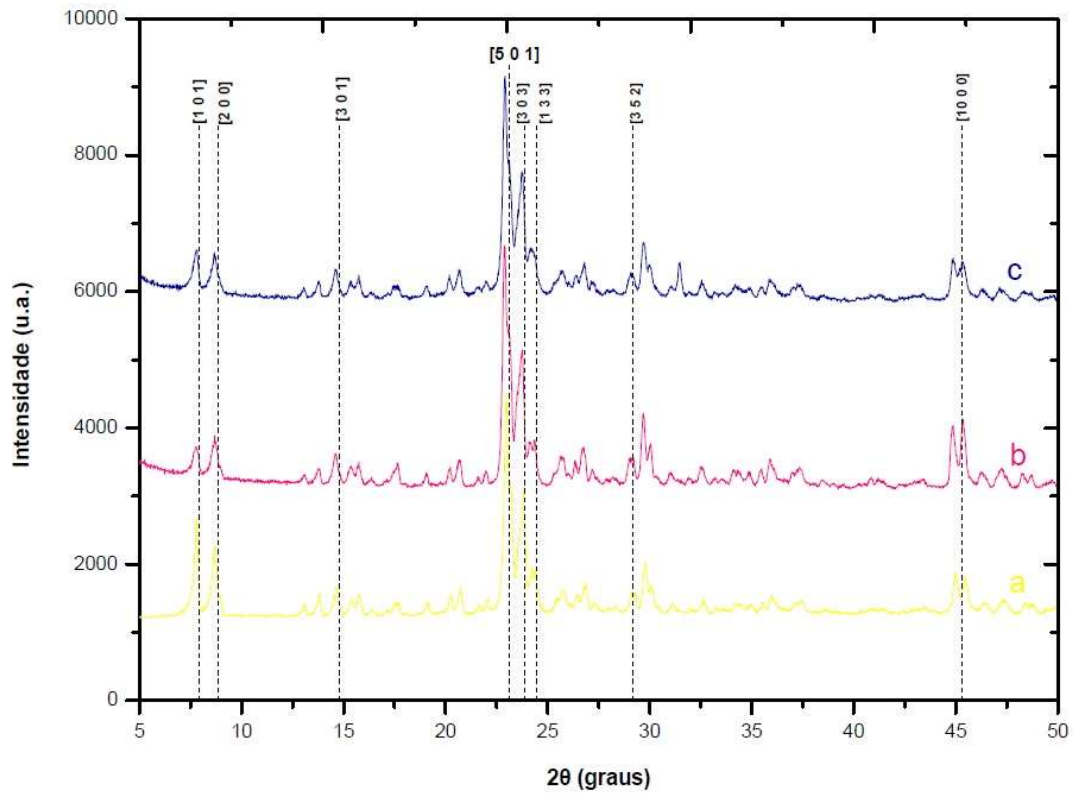


Figura 16 - Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita silicalite-1. (a) tratamento hidrotérmico a 100°C por 72h; (b) tratamento hidrotérmico a 165°C por 22h; (c) tratamento hidrotérmico a 165°C por 22h. Fonte: elaborado pela autora.

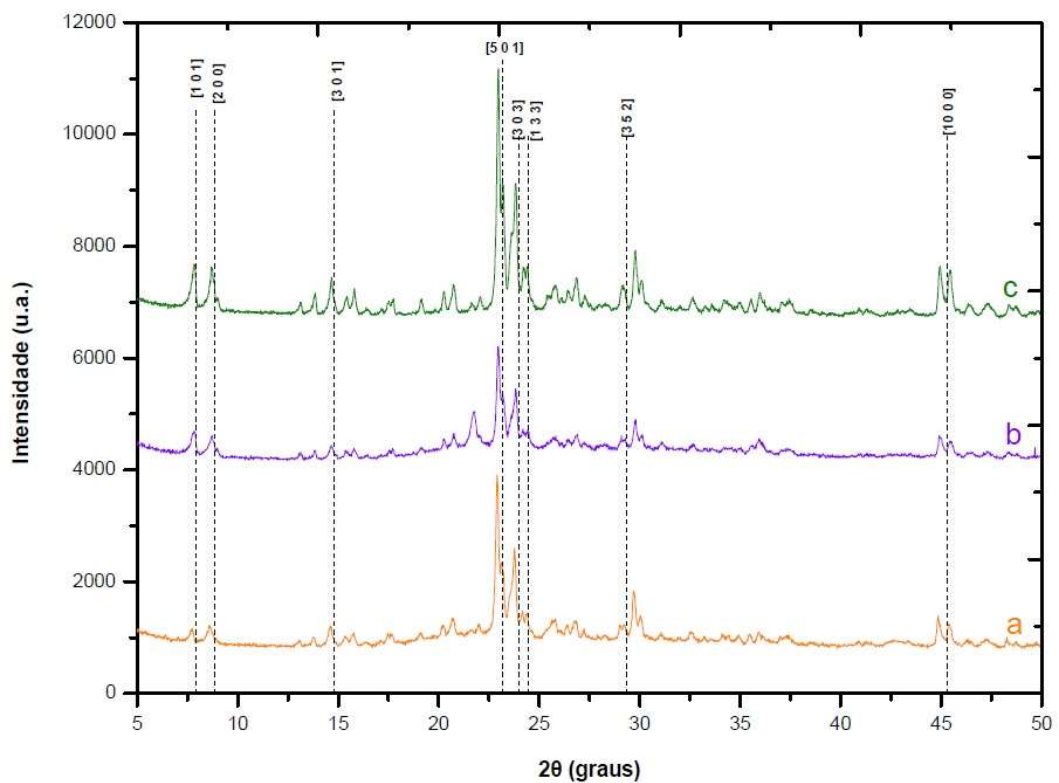


Figura 17 - Padrões de DRX de amostras obtidas na síntese de zeólita ZSM-5 com direcionador CTAB, a 150°C. (a) 72h; (b) 96h; (c) 120h. Fonte: elaborado pela autora.

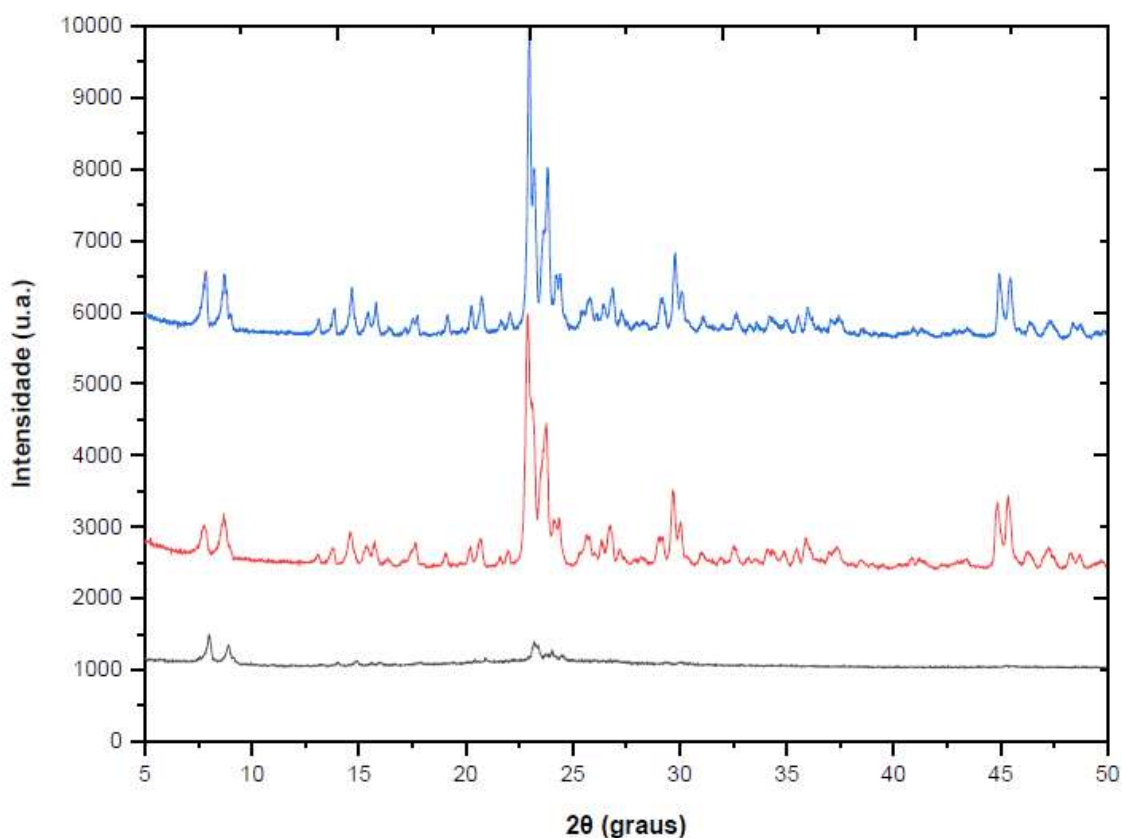


Figura 18 – Comparativo de padrões de DRX das amostras obtidas na síntese de zeólita MFI: (preto) ZSM-5 com direcionador orgânico TPAOH; (vermelho) silicalite-1; (azul) ZSM-5 com direcionador CTAB. Fonte: elaborado pela autora.

Em concordância com o descrito por Xu, Feng e Che (2014), para as amostras sintetizadas com CTAB, nenhum pico foi observado até o período de 72h de cristalização; o material apresentou-se como amorfo. Em contrapartida, a partir de 96h, pôde-se observar cristalinidade, sendo essa melhor definida para tempos de tratamento de 120h. Nota-se, também, a presença de outras fases no material, sendo quartz a principal. Corrobora-se, portanto, que o polimorfismo é um dos desafios para a síntese das zeólitas, pois variações infinitesimais das variáveis de processo (e.g., temperatura, a composição de solução mãe e o tempo) podem resultar em produtos com características bastante diferentes.

A zeólita sintetizada com o surfactante CTAB apresenta indícios positivos de formação da estrutura MFI. Para a comprovação, torna-se necessária uma investigação química (e.g., aplicação de FTIR).

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER MODO DE REFLEXÃO ATENUADA (FTIR-ATR)

A Tabela 6 a seguir traz as principais vibrações características da zeólita MFI (AUERBACH et. al.,2003). Essas vibrações foram observadas em todas as amostras de silicalite-1 e zeólita ZSM-5 com uso de direcionador orgânico.

Tabela 4 - Vibrações características da zeólita tipo MFI.

| COMPRIMENTO DE ONDA (CM ⁻¹) | VIBRAÇÃO CORRESPONDENTE |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 450 | vibração de flexão T-O dos tetraedros internos |
| 550 | vibração sensível à estrutura dos anéis duplos de cinco membros de zeólitas pentasil |
| 790 | alongamento simétrico de T-O em ligações externas |
| 1080 | vibração interna de alongamento assimétrico de Si-O-T, sendo T=Si ou Al |
| 1220 | vibração de estiramento assimétrico de estruturas que contêm 4 cadeias de anéis de cinco membros |

Fonte: adaptado de Auerbach (2003).

No que tange as amostras sintetizadas com o CTAB, não foi possível submetê-las à análise de FTIR, devido a contratempos com o equipamento. Para ratificar os resultados observados em DRX, uma posterior submissão será satisfatória. Vale ressaltar que o CTAB, em comparação com o TPAOH, apresenta menores custo e nocividade, apresentando-se como um reagente favorável para futuros estudos.

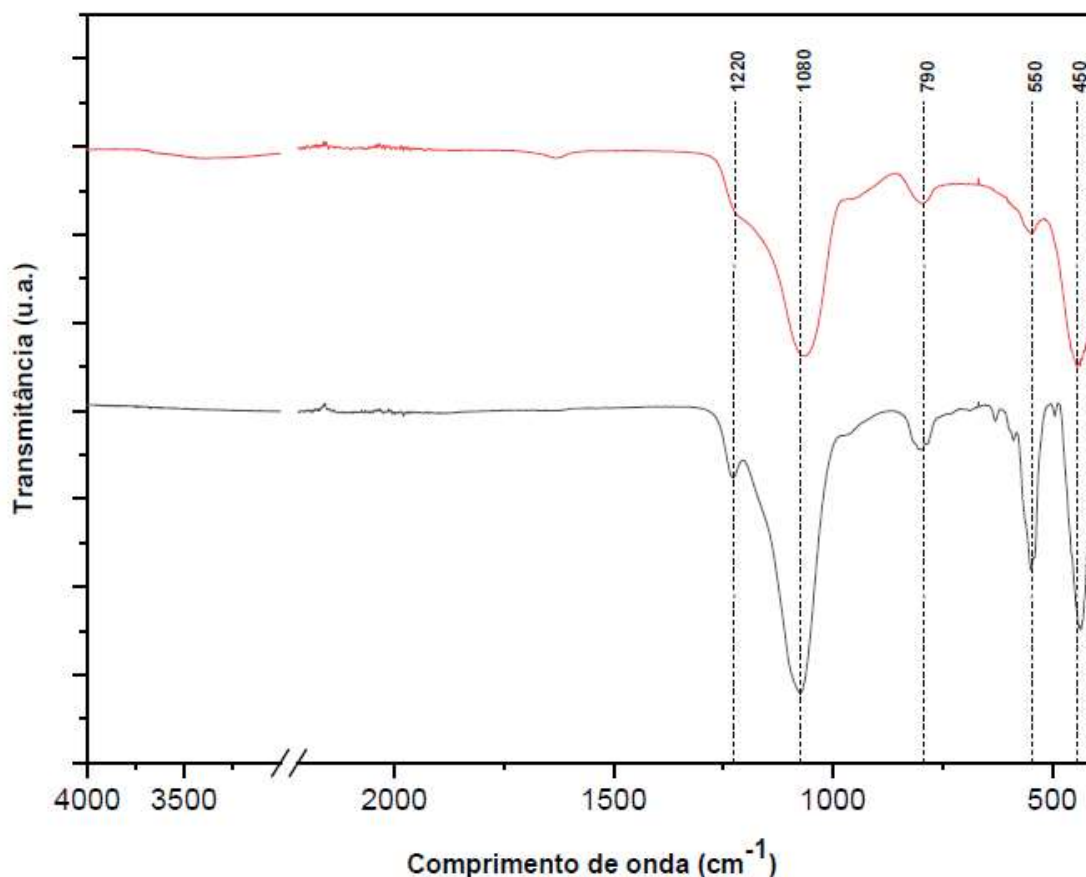


Figura 19 - Espectro FTIR de amostras sintetizadas. (preto) silicalite-1; (vermelhor) ZSM-5 com direcionador TPAOH. Fonte: elaborado pela autora.

5.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A decomposição térmica foi realizada com o propósito de se identificar a degradação dos compostos orgânicos presentes nas amostras. As curvas resultantes de TG e DTG evidenciam-se a presença de um pico acentuado a uma temperatura aproximada de 430°C, o que pode ser compreendido como a degradação do direcionador de estrutura e um pico inicial, indicador de perda de água.

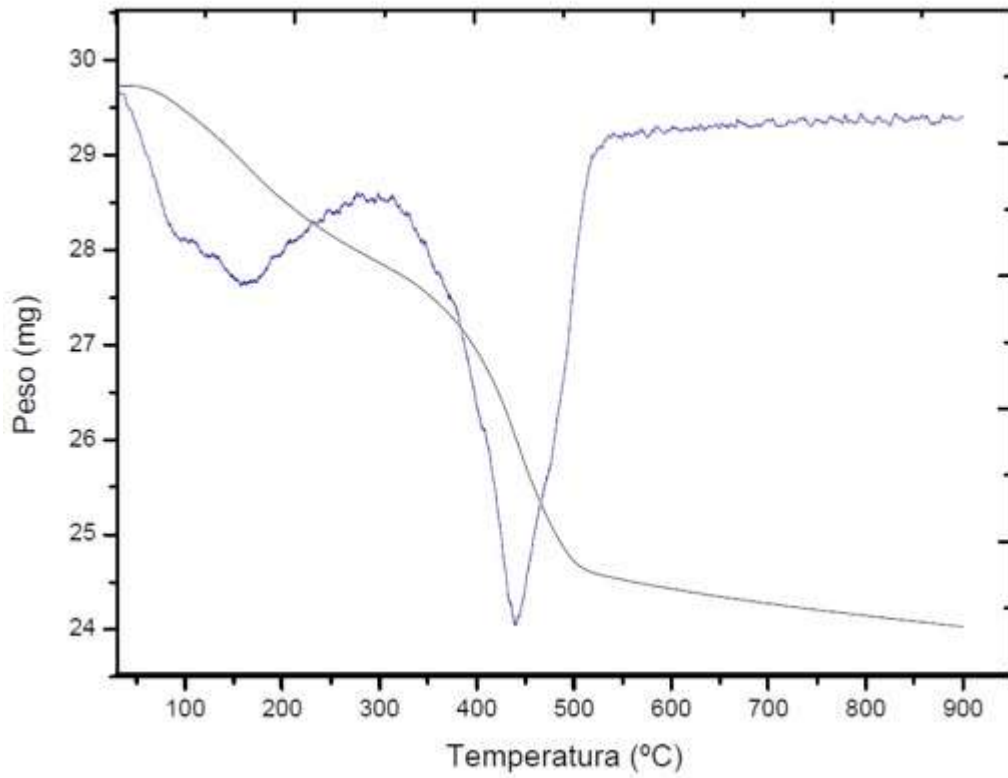


Figura 20 - Curva de TG/DTG para amostra de ZSM-5 com TPAOH.

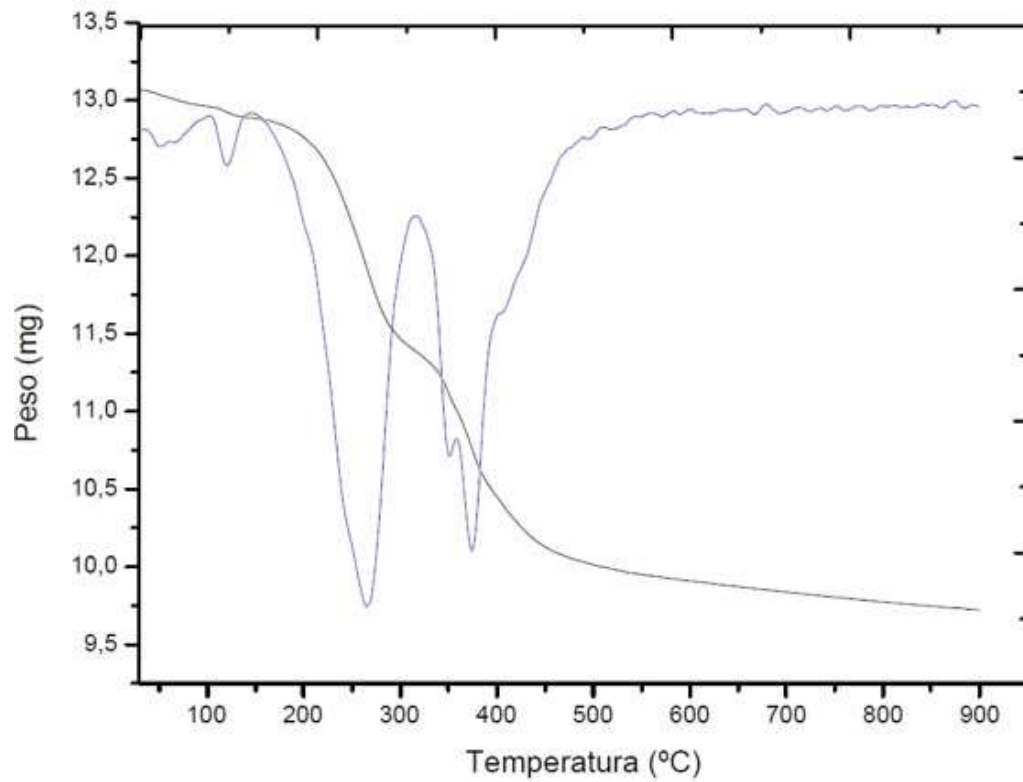


Figura 21 - Curva de TG/DTG para amostra de ZSM-5 com CTAB.

5.4 ADSORÇÃO DE CO₂

Nos ensaios de adsorção de CO₂, e conforme a Figura 22, as amostras apresentaram ganho de massa abaixo de 1%. Pela natureza ascendente da curva (azul), conclui-se que a zeólita ZSM-5 com o direcionador de estrutura mostrou a melhor performance; no intervalo de tempo avaliado, tal amostra ainda apresentou capacidade adsortiva crescente, enquanto as outras atingiram o limite em tempos inferiores a 60 min.

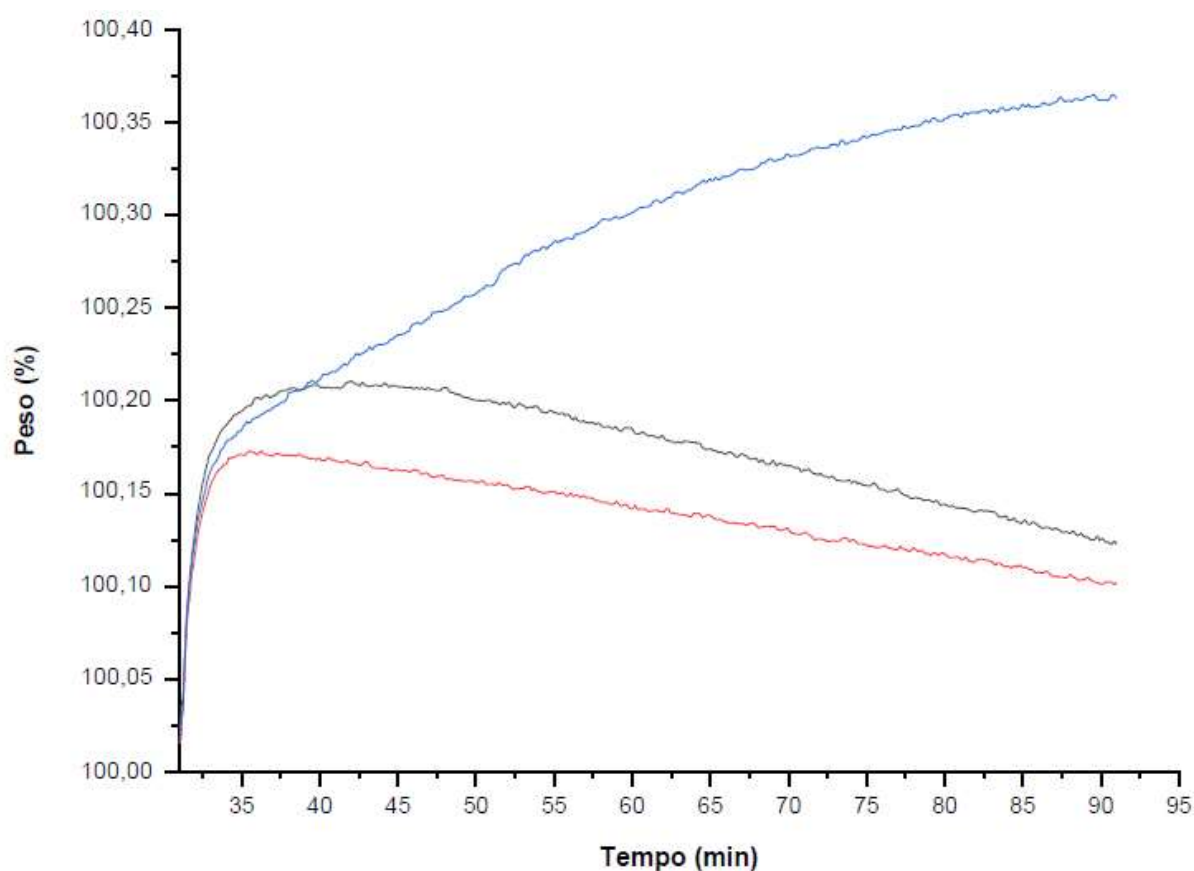


Figura 22 - Adsorção de CO₂ de amostras obtidas na síntese de zeólita MFI. (preto) ZSM-5 com direcionador CTAB; (vermelho) silicalite-1; (azul) ZSM-5 com direcionador TPAOH. Fonte: elaborado pela autora.

6 CONCLUSÕES

Em face ao exposto, foi possível sintetizar pós de zeólita silicalite-1 e ZSM-5, com e sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura, através da rota sol-gel. As análises de difração de Raios-X comprovaram, em todas as metodologias empregadas, a formação de picos característicos de zeólita tipo MFI.

A utilização de direcionadores de estrutura orgânicos como o TPAOH já é bem consolidada pela literatura. Não obstante, nota-se a busca por sínteses mais amigáveis ambientalmente. Para tal, a síntese realizada a partir de um direcionador simples, o CTAB, revelou-se satisfatória e promissora.

As performances de adsorção de dióxido de carbono dos materiais obtidos ainda são deficientes, comparado com materiais adsorventes comerciais, a exemplo da sílica gel.

Muitos foram os avanços alcançados e, ainda assim, muitos são os desafios encontrados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função dos contratempos encontrados durante a síntese, para maior controle experimental, recomenda-se o uso de autoclaves padronizadas de aço inox, revestidas com Teflon, para as sínteses do pó; e de muflas com calibração refinada, para a sinterização do material. A submissão às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) é fundamental para melhor caracterização dos materiais obtidos.

Também, a aplicação de filmes de zeólita é auspiciosa. Logo, o aprofundamento do estudo das interações do pó com os substratos, além das diversas técnicas de deposição dos primeiros sobre os últimos, torna-se fundamental.

Em relação aos materiais avançados mais amigáveis ambientalmente, sugere-se o desenvolvimento de sínteses com uso de direcionadores de estrutura menos nocivos e até mesmo sem direcionadores específicos, a exemplo do CTAB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIPOUR, S. M.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014.
- AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P.; LI, C.; WU, Z. Capítulo 11: Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 2003.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Holanda: Elsevier, 2007.
- BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations. **Catalysts**, 2018.
- BERNAL, M.P; CORONAS, J.; MENENDEZ, M; SANTAMARIA, J. Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI-type zeolite membranes. **AIChE Journal**, v. 50, nº 1, p.127-135, 2004.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010
- CHAVES, T. F. Síntese e avaliação catalítica das zeólitas com estrutura BEA, MFI e MTW na reação de Knoevenagel, 2014.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663–701, 2003.
- DE LIMA, P.T.; BERTRAN, C.A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, 21, p.608-613, 1998.
- ESPOSITO, S. “Traditional” sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts. **Materials**, 23. fev. 2019. MDPI AG.
- FLANIGEN, E. M.; BROACH, R.W.; WILSON, S.T. Introduction. In: Kulprathipanja, S. **Zeolites in industrial separation and catalysis**. John Wiley & Sons, p1-26, 2010.
- FRANTZ, T.S.; RUIZ, W.A.; DA ROSA, C.A; MORTOLA, V.B. Synthesis of ZSM-5 with high sodium content for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p.209-217, 2016.
- FOULADVAND, S. **Study of MFI zeolite membrane for CO₂ separation**. Luleå University of Technology, 2016.

GROEN, J.C; MOULIJN, J.A; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, nº. 22, p.2121-2131, 2006.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, nº. 1, p.33-72, 1990.

HELMKAMP, M. M.; DAVIS, M. E. SYNTHESIS OF POROUS SILICALITES. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.25, p.161-192, 1995.

IZA Structure Commission. Framework Type Codes. The International Zeolite Association, 2021. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/>.

KOSINOV, N; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; HENSEN, E.J. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p.65-79, 2016.

LI, Y; LI, L.; YU, J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. **Chem**, v. 3, nº 6, p.928-949, 2017.

LOK, B. M.; CANNAN, T. R.; MESSINA, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. **Zeolites**, 1983.

LU, X.; PENG, Y.; WANG, Z.; YAN, Y. A facile fabrication of highly b-oriented MFI zeolite films in the TEOS-TPAOH-H₂O system without additives. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p.49-57, 2016.

MOHAMED, R. M.; FOUAD, O. A.; ISMAIL, A. A.; IBRAHIM, I. A. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Materials Letters*, v. 59, n. 27, p. 3441-3444, 2005.

MORTOLA, V. B.; FERREIRA, A.P.; FEDEYKO, J.M.; DOWNING, C.; BUENO, J.M.; KUNG, M.C; KUNG, H.H. Formation of Al-rich nanocrystalline ZSM-5 via chloride-mediated, abrupt, atypical amorphous-to-crystalline transformation. **Journal of Materials Chemistry**, 2010.

OTÁLORA, J. A. B. **Otimização da síntese in situ de fases estacionárias monolíticas baseadas em sílica para uso em colunas capilares**. 2015. 79p. Dissertação (Mestrado em Química; Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

PERA-TITUS, M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects. **Chemical Reviews**, 2014.

RIBEIRO, J de. O. N. **Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Mesoporous Silica Functionalized with Amine for Adsorption of CO₂ from Natural Gas**. 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SANTOS, S.T.S. **Síntese e caracterização de materiais híbridos siloxano-PMMA dopados com íons Eu (III)**. 2014. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

SINGH, R.; DUTTA, P. K. **2 MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis**. 2003.

SISTEMA DE ESTIMATIVAS DE EMISSÕES E REMOÇÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA (SEEG). **Emissões totais**. SEEG Brasil, 2021. Disponível em: http://plataforma.seeg.eco.br/total_emission.

TAWALBEH, M. **Separation of CO₂ and N₂ on Zeolite Silicalite-1 Membrane Synthesized on Novel Support. Silicalite-1 Membranes Synthesis, Characterization, CO₂/N₂ Separation and Modeling**. 2014. 308 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Faculdade de Engenharia, Universidade de Ottawa, Ottawa, 2014.

TREACY, M.M.; HIGGINS, J.B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Elsevier, 2001.

VICENTE, J.G.P. **Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica**. 2015. 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Carlos, São Carlos, 2015.

VIEIRA, L.H. **Substituição isomórfica de íons gálio em zeólitas de estrutura MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol**. 2014. 74 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

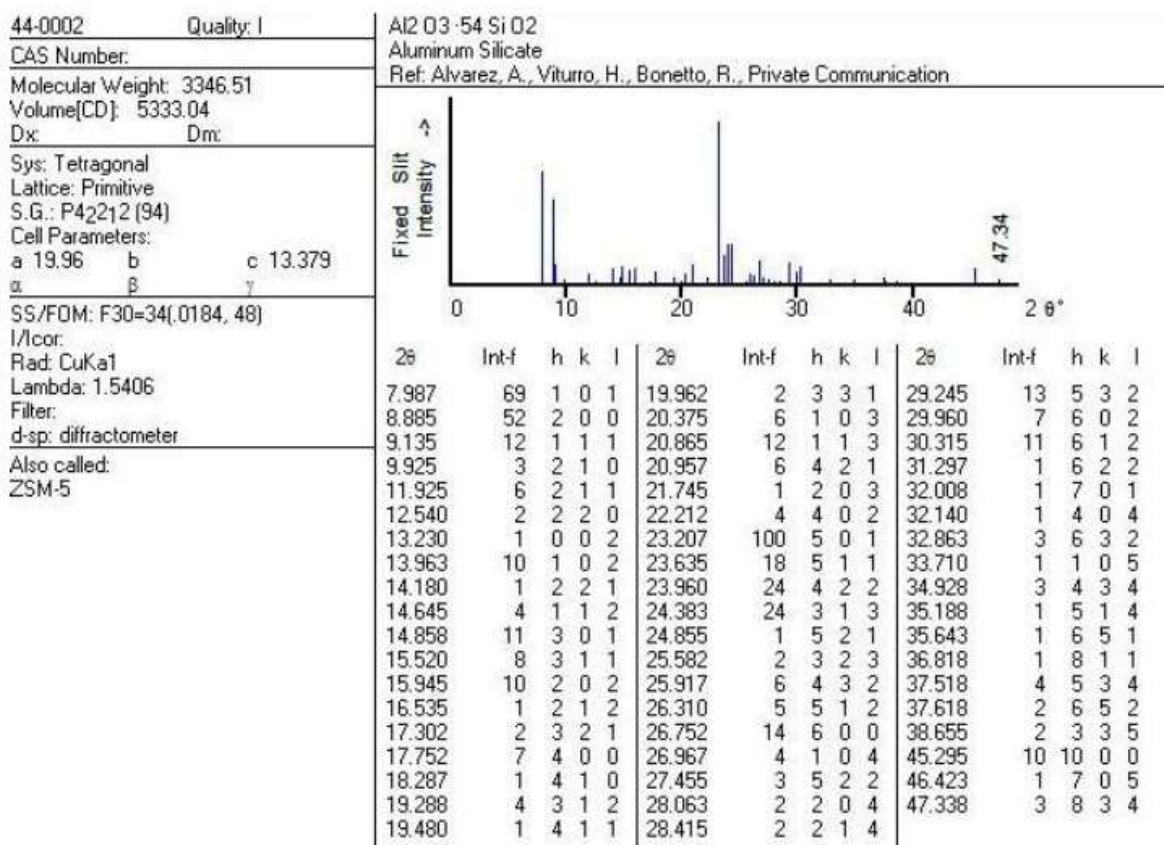
XU, D.; FENG, J.; CHE, S. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 9, p. 3612–3617, 2014.

YAN, Y.; DAVIS, M.E.; GAVALAS, G.R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous alpha-Al₂O₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, nº 5, p.1652-1661, 1995.

ZAYAT, D.; MARCOS, L. Part One Sol – Gel Chemistry and Methods. **The Sol-Gel Handbook**, 2015.

ANEXOS

Fichas do padrão de difração da zeólita do tipo ZSM-5 – ICDD 440002 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$)
 - de difração da zeólita do tipo ZSM-5 – Atlas de zeólitas



CHEMICAL COMPOSITION: $[(C_3H_7)_4NOH]_4 [Si_{95.7}Al_{0.3}O_{192}]$
 $(C_3H_7)_4NOH$ = tetrapropylammonium hydroxide

REFINED COMPOSITION: $[(C_{12}N)_4] [Si_{96}O_{192}]$

CRYSTAL DATA: *Pnma* (No. 62)

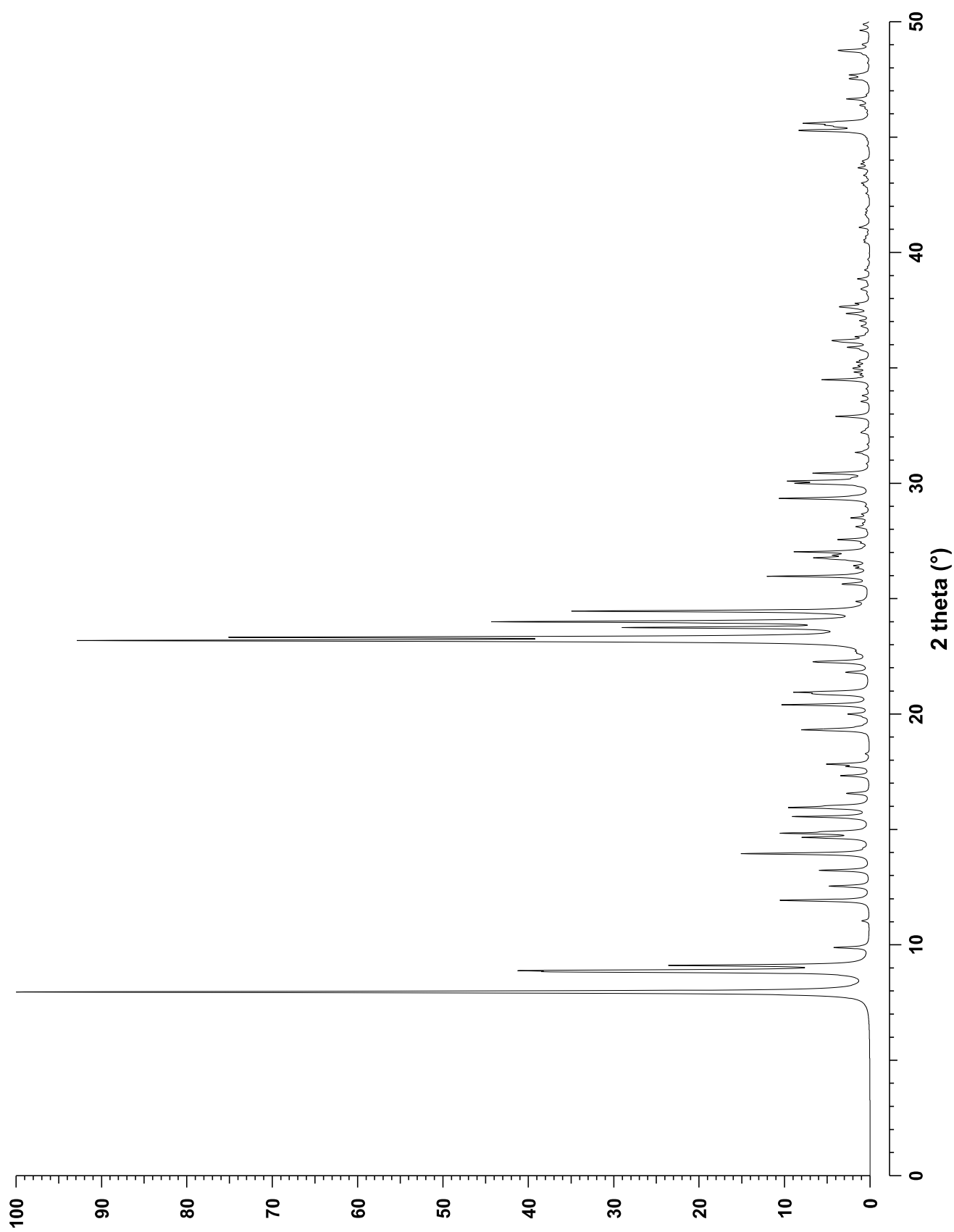
$a = 20.022 \text{ \AA}$ $b = 19.899 \text{ \AA}$ $c = 13.383 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.044$

REFERENCE: H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J. C. Jansen,
Acta Cryst. **B43** 127–132 (1987).

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} |
|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 1 | 0 | 1 | 7.95 | 11.126 | 4 | 68.4 | 0 | 5 | 1 | 23.32 | 3.815 | 4 | 78.7 | 6 | 5 | 0 | 35.09 | 2.557 | 4 | 1.0 |
| 0 | 1 | 1 | 7.96 | 11.105 | 4 | 50.3 | 1 | 5 | 1 | 23.74 | 3.747 | 8 | 31.0 | 5 | 1 | 4 | 35.24 | 2.546 | 8 | 1.4 |
| 2 | 0 | 0 | 8.83 | 10.011 | 2 | 31.3 | 3 | 0 | 3 | 23.99 | 3.709 | 4 | 47.7 | 1 | 5 | 4 | 35.33 | 2.540 | 8 | 1.0 |
| 0 | 2 | 0 | 8.89 | 9.950 | 2 | 36.8 | 0 | 3 | 3 | 24.04 | 3.702 | 4 | 4.0 | 5 | 6 | 1 | 35.79 | 2.509 | 8 | 0.5 |
| 1 | 1 | 1 | 9.11 | 9.711 | 8 | 25.4 | 2 | 5 | 0 | 24.06 | 3.698 | 4 | 1.8 | 8 | 0 | 0 | 35.88 | 2.503 | 2 | 2.6 |
| 2 | 1 | 0 | 9.89 | 8.943 | 4 | 4.7 | 1 | 3 | 3 | 24.45 | 3.640 | 8 | 39.7 | 0 | 8 | 0 | 36.11 | 2.487 | 2 | 1.9 |
| 2 | 0 | 1 | 11.04 | 8.016 | 4 | 1.0 | 5 | 2 | 1 | 24.87 | 3.579 | 8 | 1.2 | 3 | 0 | 5 | 36.16 | 2.484 | 4 | 1.9 |
| 2 | 1 | 1 | 11.90 | 7.436 | 8 | 2.8 | 3 | 2 | 3 | 25.63 | 3.475 | 8 | 3.0 | 0 | 3 | 5 | 36.19 | 2.482 | 4 | 2.1 |
| 1 | 2 | 1 | 11.93 | 7.417 | 8 | 10.4 | 2 | 3 | 3 | 25.66 | 3.472 | 8 | 0.6 | 2 | 5 | 4 | 36.20 | 2.481 | 8 | 1.0 |
| 2 | 2 | 0 | 12.54 | 7.057 | 4 | 5.4 | 4 | 3 | 2 | 25.97 | 3.430 | 8 | 13.6 | 3 | 6 | 3 | 36.34 | 2.472 | 8 | 0.6 |
| 0 | 0 | 2 | 13.23 | 6.692 | 2 | 6.8 | 5 | 1 | 2 | 26.32 | 3.386 | 8 | 1.3 | 4 | 7 | 0 | 36.34 | 2.472 | 4 | 0.9 |
| 1 | 0 | 2 | 13.95 | 6.346 | 4 | 17.4 | 1 | 5 | 2 | 26.43 | 3.372 | 8 | 1.6 | 8 | 1 | 1 | 36.81 | 2.442 | 8 | 0.9 |
| 1 | 1 | 2 | 14.65 | 6.046 | 8 | 8.6 | 0 | 0 | 4 | 26.64 | 3.346 | 2 | 1.2 | 8 | 2 | 0 | 37.04 | 2.427 | 4 | 1.0 |
| 3 | 0 | 1 | 14.83 | 5.973 | 4 | 10.9 | 6 | 0 | 0 | 26.71 | 3.337 | 2 | 2.7 | 2 | 8 | 0 | 37.25 | 2.414 | 4 | 0.5 |
| 0 | 3 | 1 | 14.91 | 5.943 | 4 | 4.1 | 4 | 0 | 3 | 26.77 | 3.330 | 4 | 5.9 | 7 | 0 | 3 | 37.35 | 2.408 | 4 | 2.7 |
| 3 | 1 | 1 | 15.49 | 5.720 | 8 | 0.8 | 0 | 6 | 0 | 26.88 | 3.316 | 2 | 2.9 | 5 | 3 | 4 | 37.56 | 2.394 | 8 | 0.8 |
| 1 | 3 | 1 | 15.55 | 5.697 | 8 | 10.0 | 1 | 0 | 4 | 27.02 | 3.300 | 4 | 9.6 | 3 | 5 | 4 | 37.62 | 2.391 | 8 | 2.3 |
| 2 | 0 | 2 | 15.93 | 5.563 | 4 | 6.2 | 1 | 1 | 4 | 27.40 | 3.256 | 8 | 0.7 | 6 | 5 | 2 | 37.66 | 2.389 | 8 | 2.1 |
| 0 | 2 | 2 | 15.96 | 5.553 | 4 | 5.6 | 6 | 0 | 1 | 27.55 | 3.238 | 4 | 0.7 | 1 | 7 | 3 | 37.79 | 2.380 | 8 | 1.6 |
| 2 | 3 | 0 | 16.03 | 5.529 | 4 | 3.5 | 3 | 3 | 3 | 27.55 | 3.237 | 8 | 1.6 | 8 | 0 | 2 | 38.40 | 2.344 | 4 | 0.9 |
| 2 | 1 | 2 | 16.55 | 5.358 | 8 | 1.8 | 2 | 5 | 2 | 27.56 | 3.237 | 8 | 2.1 | 4 | 7 | 2 | 38.84 | 2.319 | 8 | 1.6 |
| 1 | 2 | 2 | 16.57 | 5.351 | 8 | 1.5 | 1 | 6 | 1 | 28.07 | 3.178 | 8 | 0.7 | 0 | 0 | 6 | 40.44 | 2.230 | 2 | 0.6 |
| 3 | 2 | 1 | 17.32 | 5.121 | 8 | 3.5 | 2 | 0 | 4 | 28.12 | 3.173 | 4 | 1.3 | 4 | 8 | 1 | 41.08 | 2.197 | 8 | 1.3 |
| 2 | 3 | 1 | 17.35 | 5.110 | 8 | 0.5 | 4 | 2 | 3 | 28.26 | 3.158 | 8 | 0.7 | 3 | 5 | 5 | 42.91 | 2.107 | 8 | 0.6 |
| 4 | 0 | 0 | 17.72 | 5.005 | 2 | 2.6 | 1 | 2 | 4 | 28.50 | 3.132 | 8 | 2.4 | 3 | 1 | 6 | 43.00 | 2.104 | 8 | 0.8 |
| 0 | 4 | 0 | 17.83 | 4.975 | 2 | 5.6 | 4 | 5 | 0 | 28.66 | 3.115 | 4 | 0.9 | 6 | 0 | 5 | 43.33 | 2.088 | 4 | 0.5 |
| 3 | 1 | 2 | 19.31 | 4.598 | 8 | 8.4 | 3 | 5 | 2 | 29.34 | 3.044 | 8 | 11.9 | 8 | 3 | 3 | 43.66 | 2.073 | 8 | 1.5 |
| 1 | 3 | 2 | 19.36 | 4.586 | 8 | 2.1 | 5 | 4 | 1 | 29.40 | 3.038 | 8 | 0.8 | 8 | 0 | 4 | 45.25 | 2.004 | 4 | 5.7 |
| 4 | 1 | 1 | 19.45 | 4.563 | 8 | 0.8 | 4 | 5 | 1 | 29.44 | 3.034 | 8 | 0.6 | 10 | 0 | 0 | 45.29 | 2.002 | 2 | 5.8 |
| 4 | 2 | 0 | 19.86 | 4.472 | 4 | 0.5 | 6 | 3 | 0 | 29.97 | 2.981 | 4 | 1.2 | 0 | 8 | 4 | 45.44 | 1.996 | 4 | 2.6 |
| 3 | 3 | 1 | 20.00 | 4.438 | 8 | 2.6 | 5 | 0 | 3 | 29.99 | 2.980 | 4 | 7.4 | 4 | 8 | 3 | 45.51 | 1.993 | 8 | 3.2 |
| 1 | 0 | 3 | 20.40 | 4.354 | 4 | 4.7 | 3 | 4 | 3 | 30.05 | 2.973 | 8 | 1.1 | 0 | 10 | 0 | 45.59 | 1.990 | 2 | 7.5 |
| 0 | 1 | 3 | 20.40 | 4.353 | 4 | 7.1 | 0 | 5 | 3 | 30.09 | 2.970 | 4 | 9.1 | 1 | 8 | 4 | 45.67 | 1.986 | 8 | 2.4 |
| 2 | 3 | 2 | 20.84 | 4.262 | 8 | 3.2 | 3 | 1 | 4 | 30.22 | 2.958 | 8 | 0.9 | 1 | 10 | 1 | 46.35 | 1.959 | 8 | 0.6 |
| 1 | 1 | 3 | 20.88 | 4.254 | 8 | 3.9 | 1 | 5 | 3 | 30.43 | 2.938 | 8 | 7.3 | 2 | 8 | 4 | 46.38 | 1.958 | 8 | 0.7 |
| 4 | 2 | 1 | 20.95 | 4.241 | 8 | 8.9 | 5 | 2 | 3 | 31.33 | 2.855 | 8 | 1.8 | 4 | 3 | 6 | 46.64 | 1.948 | 8 | 2.9 |
| 2 | 0 | 3 | 21.81 | 4.075 | 4 | 3.0 | 4 | 0 | 4 | 32.18 | 2.782 | 4 | 0.5 | 8 | 5 | 3 | 47.51 | 1.914 | 8 | 1.6 |
| 4 | 3 | 0 | 22.25 | 3.995 | 4 | 5.6 | 0 | 4 | 4 | 32.24 | 2.776 | 4 | 0.6 | 3 | 8 | 4 | 47.54 | 1.912 | 8 | 1.2 |
| 0 | 4 | 2 | 22.27 | 3.992 | 4 | 0.7 | 6 | 3 | 2 | 32.89 | 2.723 | 8 | 4.5 | 0 | 10 | 2 | 47.68 | 1.907 | 4 | 0.6 |
| 1 | 2 | 3 | 22.29 | 3.989 | 8 | 1.8 | 6 | 0 | 3 | 33.54 | 2.672 | 4 | 1.1 | 9 | 3 | 3 | 47.69 | 1.907 | 8 | 1.9 |
| 4 | 1 | 2 | 22.63 | 3.929 | 8 | 0.7 | 1 | 0 | 5 | 33.78 | 2.653 | 4 | 0.5 | 5 | 3 | 6 | 48.70 | 1.870 | 8 | 1.8 |
| 1 | 4 | 2 | 22.71 | 3.915 | 8 | 0.5 | 5 | 5 | 2 | 34.48 | 2.601 | 8 | 6.4 | 3 | 5 | 6 | 48.75 | 1.868 | 8 | 3.4 |
| 3 | 3 | 2 | 23.11 | 3.849 | 8 | 4.0 | 2 | 0 | 5 | 34.69 | 2.586 | 4 | 0.9 | 3 | 0 | 7 | 49.60 | 1.838 | 4 | 0.7 |
| 5 | 0 | 1 | 23.18 | 3.836 | 4 | 100.0 | 7 | 3 | 1 | 34.81 | 2.577 | 8 | 1.8 | 0 | 3 | 7 | 49.62 | 1.837 | 4 | 0.7 |
| 4 | 3 | 1 | 23.23 | 3.829 | 8 | 0.8 | 4 | 3 | 4 | 34.98 | 2.565 | 8 | 1.7 | 8 | 0 | 5 | 49.88 | 1.828 | 4 | 0.6 |



CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{H}_{0.32}] [\text{Si}_{95.68}\text{Al}_{0.32}\text{O}_{192}]$ REFINED COMPOSITION: $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$

CRYSTAL DATA: $P1\ 2_1/n\ 1$ (No. 14) unique axis **b**, cell choice 2
 $a = 19.879\ \text{\AA}$ $b = 20.107\ \text{\AA}$ $c = 13.369\ \text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$

REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites **10** 235–242 (1990).

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | 2θ | <i>d</i> | <i>M</i> | I_{rel} |
|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|------------------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|------------------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|------------------|
| -1 | 0 | 1 | 7.93 | 11.153 | 2 | 37.1 | -5 | 0 | 1 | 23.27 | 3.823 | 2 | 16.1 | 5 | 4 | 2 | 31.78 | 2.816 | 4 | 0.4 |
| 0 | 1 | 1 | 7.94 | 11.132 | 4 | 100.0 | 5 | 0 | 1 | 23.42 | 3.798 | 2 | 18.2 | -7 | 0 | 1 | 32.15 | 2.784 | 2 | 0.7 |
| 1 | 0 | 1 | 8.01 | 11.033 | 2 | 31.9 | -5 | 1 | 1 | 23.69 | 3.756 | 4 | 8.1 | -3 | 6 | 2 | 32.74 | 2.735 | 4 | 1.6 |
| 0 | 2 | 0 | 8.80 | 10.054 | 2 | 47.8 | 5 | 1 | 1 | 23.84 | 3.732 | 4 | 10.4 | 3 | 6 | 2 | 32.87 | 2.724 | 4 | 1.2 |
| 2 | 0 | 0 | 8.90 | 9.939 | 2 | 51.6 | -3 | 0 | 3 | 23.93 | 3.718 | 2 | 1.4 | 3 | 3 | 4 | 32.99 | 2.715 | 4 | 0.4 |
| -1 | 1 | 1 | 9.07 | 9.753 | 4 | 13.9 | 0 | 3 | 3 | 23.98 | 3.711 | 4 | 23.0 | 0 | 6 | 3 | 33.46 | 2.678 | 4 | 1.3 |
| 1 | 1 | 1 | 9.14 | 9.673 | 4 | 14.1 | 5 | 2 | 0 | 24.07 | 3.697 | 4 | 0.9 | -1 | 0 | 5 | 33.77 | 2.654 | 2 | 0.9 |
| 1 | 2 | 0 | 9.86 | 8.971 | 4 | 1.4 | 3 | 0 | 3 | 24.20 | 3.678 | 2 | 2.1 | 0 | 7 | 2 | 33.97 | 2.639 | 4 | 0.4 |
| 0 | 2 | 1 | 11.01 | 8.035 | 4 | 1.2 | -3 | 1 | 3 | 24.35 | 3.656 | 4 | 7.6 | -5 | 5 | 2 | 34.34 | 2.612 | 4 | 1.6 |
| -2 | 1 | 1 | 11.88 | 7.450 | 4 | 1.1 | 3 | 1 | 3 | 24.61 | 3.618 | 4 | 8.2 | 5 | 5 | 2 | 34.55 | 2.596 | 4 | 1.1 |
| 2 | 1 | 1 | 11.99 | 7.378 | 4 | 0.6 | -2 | 5 | 1 | 24.77 | 3.595 | 4 | 1.0 | -3 | 7 | 1 | 34.66 | 2.588 | 4 | 0.9 |
| 2 | 2 | 0 | 12.52 | 7.068 | 4 | 0.5 | 2 | 5 | 1 | 24.82 | 3.587 | 4 | 0.5 | -5 | 1 | 4 | 35.16 | 2.552 | 4 | 0.6 |
| 0 | 0 | 2 | 13.25 | 6.684 | 2 | 7.3 | -2 | 3 | 3 | 25.54 | 3.488 | 4 | 1.5 | -1 | 5 | 4 | 35.17 | 2.552 | 4 | 0.9 |
| 0 | 1 | 2 | 13.96 | 6.343 | 4 | 11.0 | -3 | 2 | 3 | 25.54 | 3.487 | 4 | 0.4 | 0 | 8 | 0 | 35.72 | 2.513 | 2 | 1.6 |
| -1 | 1 | 2 | 14.61 | 6.062 | 4 | 0.7 | 2 | 3 | 3 | 25.71 | 3.465 | 4 | 0.9 | 8 | 0 | 0 | 36.15 | 2.485 | 2 | 1.1 |
| 0 | 3 | 1 | 14.79 | 5.991 | 4 | 13.7 | 3 | 2 | 3 | 25.79 | 3.454 | 4 | 1.0 | 0 | 3 | 5 | 36.17 | 2.483 | 4 | 1.4 |
| -3 | 0 | 1 | 14.85 | 5.964 | 2 | 2.7 | -3 | 4 | 2 | 25.85 | 3.446 | 4 | 3.1 | 7 | 4 | 0 | 36.34 | 2.472 | 4 | 0.7 |
| 3 | 0 | 1 | 14.99 | 5.909 | 2 | 4.9 | 3 | 4 | 2 | 26.02 | 3.425 | 4 | 4.1 | -3 | 1 | 5 | 36.36 | 2.471 | 4 | 0.6 |
| -3 | 1 | 1 | 15.50 | 5.718 | 4 | 5.0 | -1 | 5 | 2 | 26.22 | 3.399 | 4 | 1.2 | 3 | 0 | 5 | 36.38 | 2.469 | 2 | 0.4 |
| 3 | 1 | 1 | 15.63 | 5.669 | 4 | 5.0 | -5 | 1 | 2 | 26.32 | 3.385 | 4 | 0.4 | 2 | 8 | 0 | 36.89 | 2.437 | 4 | 0.4 |
| -2 | 0 | 2 | 15.89 | 5.577 | 2 | 2.0 | 5 | 1 | 2 | 26.59 | 3.352 | 4 | 0.7 | 0 | 7 | 3 | 37.24 | 2.414 | 4 | 1.3 |
| 0 | 2 | 2 | 15.92 | 5.566 | 4 | 6.1 | 0 | 6 | 0 | 26.60 | 3.351 | 2 | 2.8 | -5 | 3 | 4 | 37.44 | 2.402 | 4 | 0.5 |
| 3 | 2 | 0 | 16.02 | 5.532 | 4 | 1.3 | 6 | 0 | 0 | 26.91 | 3.313 | 2 | 2.7 | -5 | 6 | 2 | 37.50 | 2.399 | 4 | 0.8 |
| 2 | 0 | 2 | 16.07 | 5.517 | 2 | 1.4 | 0 | 1 | 4 | 27.05 | 3.297 | 4 | 5.1 | -7 | 1 | 3 | 37.63 | 2.390 | 4 | 0.9 |
| -2 | 1 | 2 | 16.50 | 5.374 | 4 | 1.5 | -1 | 1 | 4 | 27.37 | 3.258 | 4 | 0.6 | 3 | 5 | 4 | 37.65 | 2.389 | 4 | 0.7 |
| 2 | 1 | 2 | 16.66 | 5.320 | 4 | 2.0 | 0 | 6 | 1 | 27.44 | 3.251 | 4 | 1.1 | 5 | 3 | 4 | 37.83 | 2.378 | 4 | 0.9 |
| -2 | 3 | 1 | 17.24 | 5.143 | 4 | 0.6 | -5 | 2 | 2 | 27.44 | 3.250 | 4 | 0.8 | -7 | 4 | 2 | 38.70 | 2.327 | 4 | 0.4 |
| 2 | 3 | 1 | 17.32 | 5.119 | 4 | 1.1 | 5 | 2 | 2 | 27.70 | 3.220 | 4 | 0.7 | 8 | 4 | 1 | 41.15 | 2.193 | 4 | 0.4 |
| 0 | 4 | 0 | 17.64 | 5.027 | 2 | 3.6 | 0 | 2 | 4 | 28.14 | 3.171 | 4 | 0.6 | 0 | 7 | 4 | 41.45 | 2.178 | 4 | 0.7 |
| 4 | 0 | 0 | 17.85 | 4.969 | 2 | 5.4 | -2 | 1 | 4 | 28.42 | 3.140 | 4 | 1.1 | 0 | 10 | 0 | 45.09 | 2.011 | 2 | 3.2 |
| 1 | 4 | 0 | 18.20 | 4.873 | 4 | 0.7 | 2 | 1 | 4 | 28.62 | 3.118 | 4 | 0.4 | 0 | 8 | 4 | 45.14 | 2.009 | 4 | 3.4 |
| 0 | 4 | 1 | 18.86 | 4.705 | 4 | 0.6 | -5 | 3 | 2 | 29.22 | 3.057 | 4 | 3.0 | -8 | 0 | 4 | 45.22 | 2.005 | 2 | 0.9 |
| -1 | 3 | 2 | 19.24 | 4.613 | 4 | 2.2 | 5 | 3 | 2 | 29.46 | 3.032 | 4 | 3.3 | -8 | 4 | 3 | 45.32 | 2.001 | 4 | 1.1 |
| 1 | 3 | 2 | 19.31 | 4.596 | 4 | 1.5 | 3 | 6 | 0 | 29.88 | 2.990 | 4 | 0.7 | 10 | 0 | 0 | 45.64 | 1.988 | 2 | 4.6 |
| -1 | 0 | 3 | 20.37 | 4.359 | 2 | 2.2 | 0 | 5 | 3 | 29.93 | 2.985 | 4 | 6.6 | 8 | 4 | 3 | 45.73 | 1.984 | 4 | 0.8 |
| 0 | 1 | 3 | 20.41 | 4.350 | 4 | 1.9 | -5 | 0 | 3 | 29.94 | 2.984 | 2 | 4.0 | 8 | 0 | 4 | 45.76 | 1.983 | 2 | 1.4 |
| 1 | 0 | 3 | 20.48 | 4.337 | 2 | 1.3 | -1 | 3 | 4 | 30.17 | 2.962 | 4 | 0.8 | -3 | 4 | 6 | 46.50 | 1.953 | 4 | 1.4 |
| -3 | 2 | 2 | 20.74 | 4.282 | 4 | 0.8 | 1 | 6 | 2 | 30.19 | 2.960 | 4 | 0.4 | 8 | 2 | 4 | 46.69 | 1.945 | 4 | 0.5 |
| -2 | 4 | 1 | 20.85 | 4.259 | 4 | 2.6 | -5 | 1 | 3 | 30.28 | 2.952 | 4 | 2.6 | 3 | 4 | 6 | 46.80 | 1.941 | 4 | 0.8 |
| 2 | 4 | 1 | 20.92 | 4.246 | 4 | 3.4 | 5 | 0 | 3 | 30.30 | 2.949 | 2 | 1.9 | -5 | 8 | 3 | 47.28 | 1.922 | 4 | 0.8 |
| 3 | 2 | 2 | 20.94 | 4.242 | 4 | 0.7 | 5 | 1 | 3 | 30.64 | 2.918 | 4 | 0.9 | -3 | 9 | 3 | 47.48 | 1.915 | 4 | 0.6 |
| 0 | 2 | 3 | 21.82 | 4.074 | 4 | 2.1 | -2 | 5 | 3 | 31.21 | 2.865 | 4 | 1.0 | 5 | 8 | 3 | 47.53 | 1.913 | 4 | 0.6 |
| 3 | 4 | 0 | 22.20 | 4.005 | 4 | 2.8 | -5 | 2 | 3 | 31.27 | 2.861 | 4 | 0.4 | 3 | 9 | 3 | 47.62 | 1.909 | 4 | 0.8 |
| 0 | 5 | 1 | 23.10 | 3.851 | 4 | 44.7 | 2 | 5 | 3 | 31.35 | 2.853 | 4 | 0.6 | -5 | 3 | 6 | 48.54 | 1.875 | 4 | 1.4 |
| 3 | 3 | 2 | 23.19 | 3.836 | 4 | 1.0 | -5 | 4 | 2 | 31.55 | 2.836 | 4 | 0.6 | 5 | 3 | 6 | 49.02 | 1.858 | 4 | 1.0 |

