

EFEITO DO DIRECIONADOR DE ESTRUTURAS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA ZEÓLITA ZSM-5 ATRAVÉS DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA

*V. J. da Silva, M. B. de Queiroz, S. B. B. L. Villar, A. B. Sousa, M. G. F.
Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de
Engenharia Química (UAEQ), Laboratório de Desenvolvimento de Novos
Materiais (LABNOV), Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.429-970, Campina
Grande - PB, Brasil

*Rua Severino Lucena Vaz Ribeiro, nº 650, Bodocongó – Campina Grande, PB,
CEP: 58430-430, e-mail: valmir_jspb@yahoo.com.br (Fone: 55 83 33101488)

RESUMO

Zeólitas ZSM-5 apresentam importantes aplicações na catálise, troca iônica e separações. Devido à estrutura dos canais microporosos com propriedades únicas em relação à atividade catalítica e seletividade de forma, são obtidas com grande sucesso por catalisar uma série de reações químicas, especialmente na área de refino de petróleo e petroquímica. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do direcionador de estruturas, brometo de tetrapropilamônio, sobre a característica estrutural e morfológica da zeólita ZSM-5 via síntese hidrotérmica. As amostras com e sem direcionador foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Por meio dos raios X foi possível observar para ambas as amostras a formação do espectro da estrutura da zeólita ZSM-5, característicos de material cristalino localizados entre $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$. Já as micrografias mostraram que ambas as amostras consistem de aglomerados e/ou agregados de cristais, apresentando-se de forma hexagonal, característico da zeólita ZSM-5.

Palavras-Chaves: Zeólitas ZSM-5, síntese hidrotérmica, catálise.

INTRODUÇÃO

ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez por Argauer e Landolt em 1972, onde tornou-se uma zeólita muito importante devido às suas aplicações em processos comerciais, tais como o craqueamento catalítico fluído ⁽¹⁾, isomerização xileno ⁽²⁾, metanol na conversão de gasolina ⁽³⁾ etc.

Uma série de estudos foram realizados para a síntese de zeólita ZSM-5, e a maioria destes estudos preocuparam-se com a busca de novos modelos orgânicos ^(4, 5) e novas matérias-primas ⁽⁶⁻⁸⁾.

A síntese de zeólitas tem sido considerada em termos dos diversos fatores que influenciam a composição e a qualidade dos produtos obtidos, como natureza dos reagentes, composição, mistura reacional, temperatura, pressão e tempo de cristalização ⁽⁹⁾. As fontes e a proporção de sílica e alumina, a presença de cátions inorgânicos, o teor de água e a concentração de íons hidroxila são muito importantes na definição do produto obtido, bem como na velocidade e mecanismo de cristalização. O processo de cristalização e o produto final são sensivelmente dependentes da composição das matérias-primas, da temperatura, tempo, modelo orgânico (*templates*) e outras condições iniciais do sistema reacional ⁽¹⁰⁾. A presença de cátions orgânicos na mistura reacional pode ter diversos efeitos na síntese, principalmente como direcionadores de estrutura (*templates*) ⁽¹¹⁾.

Vários cátions orgânicos nitrogenados foram utilizados na síntese de ZSM-5, como dietanolamina ⁽¹²⁾, tetrabutílfosfônio (TBP) ⁽¹³⁾, Trietanolamina, n-butílamina e etanol ⁽¹⁴⁾. Narayanan *et al.* (1995) ⁽¹⁵⁾ compararam a atividade catalítica de ZSM-5 sintetizada com e sem direcionadores de estrutura (tetrapropilamônio). As amostras preparadas sem o tetrapropilamônio foram mais ativas na alquilação da anilina.

Embora o efeito de modelos orgânicos, por exemplo, os cátions TPA⁺ sejam excelentes, podem causar muitos problemas como o alto custo de produção, contaminação das águas, poluição atmosférica resultantes da decomposição térmica etc. A fim de superar esses problemas, muitos pesquisadores tem feito um grande esforço para tentar sintetizar ZSM-5, na ausência do modelo orgânico ^(16, 17). Na busca de novas rotas de sínteses de

zeólita, é interessante obter as fases zeolíticas em menores tempos e empregando menores quantidades de reagentes orgânicos (viabilidade econômica).

A substituição dos compostos orgânicos nitrogenados, bastante tóxicos e caros, pelo etanol como direcionador de estrutura mostrou-se interessante, como nos trabalhos de Lam (1987) ⁽¹⁸⁾ e Dongsheng et al., (2009) ⁽¹⁹⁾, onde também se estudou a utilização de sementes de cristalização.

Assim, este trabalho tem como objetivo o estudo do efeito do direcionador de estruturas sobre as características estrutural e morfológica da zeólita ZSM-5 através da síntese hidrotérmica.

MATERIAIS E MÉTODO

- Síntese da zeólita ZSM-5 com base orgânica (direcionador

A síntese da zeólita ZSM-5 foi baseada no método da Mobil® e nos trabalhos de Rodrigues (1992) ⁽²⁰⁾, onde uma etapa essencial durante a síntese é o uso de cátions de tetrapropilamônio (TPA⁺), usado como íons direcionador de estrutura.

Foram preparadas três soluções. *Solução A*: sulfato de alumínio – Al₂(SO₄)₃ (fonte de alumínio) foi dissolvido em água deionizada sob agitação a temperatura ambiente. *Solução B*: o direcionador de estrutura (brometo de tetrapropilamônio (TPABr⁺)) foi dissolvido em água deionizada sob agitação a temperatura ambiente. *Solução C*: uma mistura dos agentes mineralizantes (hidróxido de sódio, NaOH) e uma fonte de sílica (SiO₂) foram dissolvidos em água deionizada sob agitação.

A *solução C* foi adicionada a mistura (*solução A* + *solução B*) sob agitação constante. Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) também foi adicionado a essa mistura. A solução final (em forma de um gel) foi submetida a tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 170°C/48 horas.

Após a etapa de cristalização, o material obtido foi filtrado a vácuo, e lavado com água deionizada até atingir pH neutro. O material resultante foi seco a uma temperatura em torno de 70°C.

- Síntese da zeólita ZSM-5 sem direcionador

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para obtenção da zeólita ZSM-5 foi baseada na patente (nº 8506248) registrada pela PETROBRAS tendo como inventor Lam Yiu Lau, onde uma etapa essencial durante a síntese é a ausência de cátions de tetrapropilâmonio (TPA⁺). Como semente para a síntese sem direcionador foi utilizada zeólita obtida pelo método convencional (síntese hidrotérmica) baseado em trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa ^(21, 22).

Foram preparadas três soluções. *Solução A*: sementes de ZSM-5 foi dissolvido em água deionizada usando um aparelho de ultra-som. A suspensão formada foi dividida em duas partes iguais. *Solução B*: adicionar metade da suspensão formada na *solução A* ao sulfato de alumínio previamente dissolvido em água deionizada num becker de vidro, sob agitação constante à temperatura ambiente. *Solução C*: hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada num becker de vidro, sob agitação constante e após a dissolução, foi adicionada, aos poucos, no centro do becker (vértice da agitação) a sílica, sob agitação constante à temperatura ambiente, em seguida adicionou-se a outra metade da suspensão de sementes da *solução A*.

A suspensão da *solução B* foi adicionada a *solução C* sob agitação constante.

Adicionou-se etanol e ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado a *mistura B+C* em quantidades pré-determinadas, até formar um gel. O ácido sulfúrico foi adicionado lentamente, gota a gota, à solução final (na forma de um gel) para o controle de pH, até aproximadamente 10.

O gel foi homogeneizado por agitação mecânica durante 20 minutos, em seguida foi transferido para um vaso de teflon e inserido em autoclave de aço inox (reator), iniciando-se a síntese hidrotérmica a temperatura de 170°C/48 horas em estufa.

CARACTERIZAÇÕES

Difração de Raios X (DRX): foi usado o método do pó, a qual as amostras foram peneiradas em uma peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) em seguida colocada em porta amostra de alumínio para a difração de raios X, usando a equipamento Shimadzu DRX 6000, com radiação de cobre $K\alpha$ a 40 KV/30 mA, velocidade de 2°/min, passo de 0,02° e faixa de varredura 2θ de 3° a 45°.

Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX): a análise elementar do Si, Al, Ni, Ti, Fe, S, Ca, Zr elementos que podem ser apresentados no catalizador foi realizado pelo espectrômetro de dispersão de energia de raios X utilizando um equipamento Shimadzu EDX-700.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, devido à elevada condutividade desse metal, fixado no porta amostra de alumínio por uma fita adesiva de carbono. As micrografias necessárias para analisar a morfologia das amostras foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 EDAX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas das zeólitas ZSM-5 obtidas através da síntese hidrotérmica.

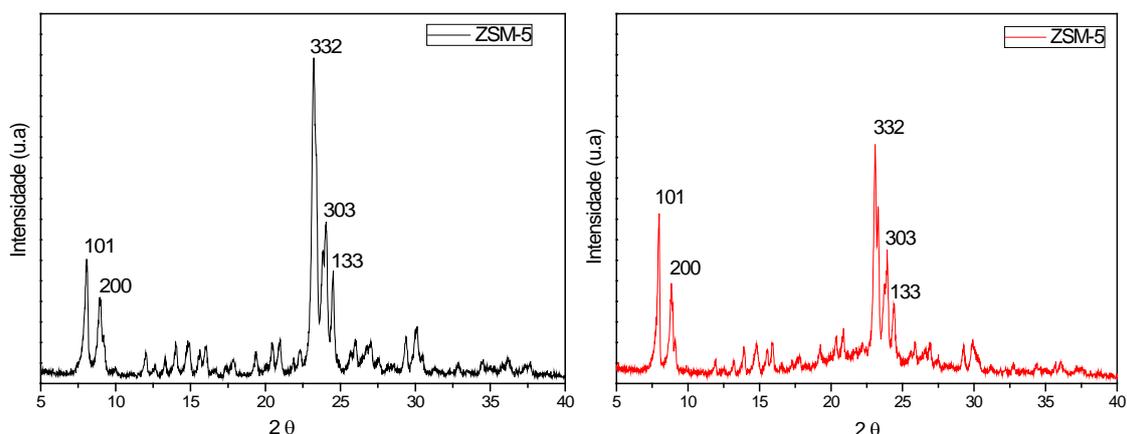


Figura 1: Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5: a) pura (com direcionador) e b) ZSM-5 sem direcionador.

De acordo com os difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5, podemos observar para ambas às amostras a formação típica do espectro da estrutura MFI, com pico bem definidos, característico de material cristalino, localizados entre $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$ ^(23, 24). As amostras apresentaram uma cristalinidade de 65,10 e 56,09 % para a zeólita com direcionador e sem direcionador, respectivamente. Também é possível verificar que para ambas as amostras não se observam a presença de fases secundárias.

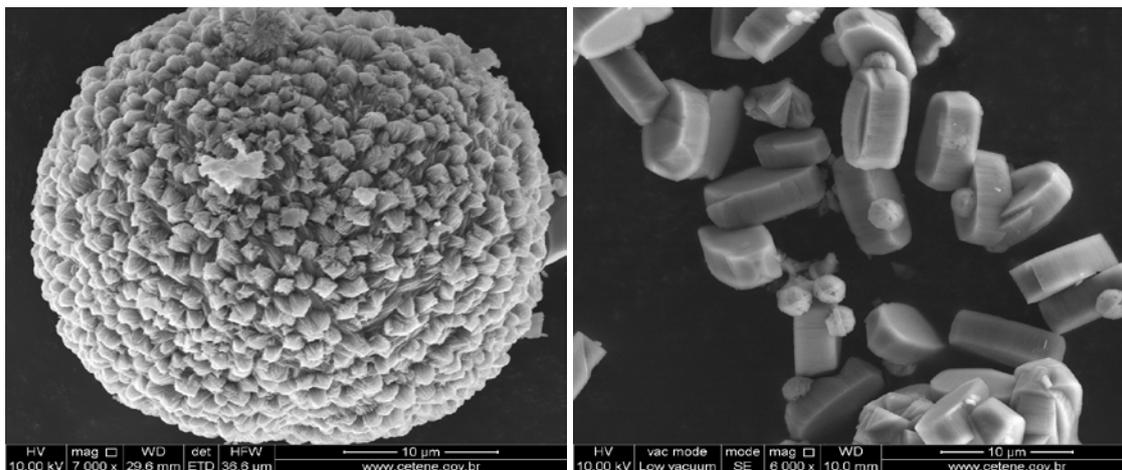
A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por difração de raios X, comparando-se com padrões IZA (International Zeolite Association).

Tabela 1: Resultados dos parâmetros cristalográficos da fase cristalina das amostras da Zeólita ZSM-5, obtidos por difração de raios X.

Amostras	Parâmetros de rede (nm)			Volume de cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
ZSM-5 (Padão IZA – não calcinada)	2,002	1,989	1,338	5,327
ZSM-5 com direcionador orgânico	2,006	1,986	1,334	5,314
ZSM-5 sem direcionador orgânico	2,028	1,987	1,325	5,339

Diante dos resultados da Tabela 1, pode-se observar que os parâmetros cristalográficos calculados para as amostras ZSM-5 na ausência e na presença de base orgânica são praticamente idênticos ao padrão IZA não calcinado, não havendo distorções acentuadas na estrutura, indicando que o suporte zeolítico cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma. A síntese clássica da zeólita ZSM-5 utiliza TPA⁺ como direcionador orgânico, o que poderia criar uma distorção na estrutura idealizada como ortorrômbica, visto que durante a análise por DRX a molécula orgânica ainda continua no interior do cristal, localizada na intersecção entre os canais retos e senoidais. Porém, a simetria Pnma já foi comprovada como o grupo espacial estável da ZSM-5 ⁽²⁵⁾.

A Figura 2 apresenta as micrografias das amostras da zeólita ZSM-5 obtidas através da síntese hidrotérmica.



(a)

(b)

Figura 2: Micrografias das amostras de zeólita ZSM-5: a) com direcionador orgânico e b) sem direcionador orgânico.

De acordo com as micrografias é possível observar que as amostras consistem de aglomerados e/ou agregados de cristais característicos da estrutura da zeólita ZSM-5. Na Figura 2a podemos observar a morfologia típica da zeólita ZSM-5 quando se utiliza a síntese clássica e o TPA⁺ como direcionador orgânico ⁽²⁶⁾. Na Figura 2b também foi observado a morfologia típica da zeólita ZSM-5 quando se usa o etanol como co-direcionador, ou seja, na ausência de uma base orgânica que atuaria como direcionador de estruturas ⁽²⁷⁾. De uma forma geral não foi observada a presença de fases amorfas na superfície dos cristais.

CONCLUSÕES

Por meio dos difratogramas de raios X foi possível observar a formação dos espectros característicos da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 com e sem direcionador de estruturas. Observamos ainda que ambas as amostras apresentaram uma cristalinidade relativamente baixa, porém os picos característicos da zeólita ZSM-5 que se localizam nas regiões de $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$, são observados.

Já as micrografias mostraram que ambas as amostras consistem de aglomerados e/ou agregados de cristais que se apresentam de forma hexagonal, característico da zeólita ZSM-5.

De uma forma geral podemos concluir que a síntese hidrotérmica foi eficiente para obter o material desejado, zeólita ZSM-5.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, CNPq/PIBIC, CETENE Recife - PE e a PETROBRAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). ADEWUYI, Y. G.; KLOCKE, D. J.; BUCHANAN, J. S. Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE-USY catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.**, n.131, p.121-133, 1995.
- (2) TSAI, T. C.; LIU, S. B.; WANG, I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, n.181, p.355-398, 1999.
- (3) ZAIDI, H. A.; PANT, K. K. Catalytic conversion of Methanol to Gasoline Range Hydrocarbons. **Catal. Today**, n.96, p.155-160, 2004.
- (4) FALAMAKI, C.; EDRISSI, M.; SOHRABI, M. Studies on the Crystallization Kinetics of Zeolite ZSM-5 With 1,6-Hexanediol as a Structure-Directing Agent. **Zeolites**, v.19, n.1, p.2-5, 1997.
- (5) KIM, S. D.; NOH, S. H.; PARK, J. W.; KIM, W. J. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. **Micropor. Mesopor. Mater.** n.92, p.181-188, 2006.

- (6) VEMPATI, R. K.; BORADE, R.; HEGDE, R. S.; KOMARNENI, S. Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. **Micropor. Mesopor. Mater.** n.93, p.134-140, 2006.
- (7) WANG, P.; SHEN, B. J.; SHEN, D. D.; PENG, T.; GAO, J. S. Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. **Catal. Commun.** v.8, p.1452-1456, 2007.
- (8) ANUWATTANA, R.; BALKUS Jr., K. J.; ASAVAPISIT, S.; KHUMMONGKOL, P. Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeólita ZSM-5 from the cupola slag. **Micropor. Mesopor. Mater.** v.111, p.260-266, 2008.
- (9) ARAÚJO, A.; SILVA, M.; COUTINHO, A.; AQUIN, J., MOURA, J. Crystallization of ZSM-12 zeolite with diferent Si/Al. **Adorption**, n.11, p.159-166, 2005.
- (10) HUA, Y., HU Wang-ming. Rapid synthesis of ZSM-5 zeolite catalyst for amination of ethanolamine. **J. Zhejiang Univ. SCI.**, v. 5(6), p.705-708, 2004
- (11) SHIYUN, S.; FUXIANG, C.; ZHONGMIN, L.; CHANGQING, H.; YANLI, H.; LEI X. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catal. Today**, n. 93–95, p.729–734, 2004.
- (12) FORBES, N. R.; REES, L. V. C. The synthesis of ferrierite, ZSM-5, and th,eta-1 in the presence of dietanolamine: Experimental. **Zeolites**, n.15, p.444-451, 1995.
- (13). VEDACHALAM, S.; NACHIAPPAN, L. Isomorphie substitution of boron in ZSM-5 type zeolites using TBP as template. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.160, p.367-375, 2000.

- (13) VALMIR, C.; CARLA, K. C. Y.; HENRIQUE, D. P. C.; NÁDIA, R. C. F. M. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v.22, p.1179-1184, 2000.
- (14) NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; KRISHNA, K.; MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. **Catal. Lett.**, n. 34, p.129-138, 1995.
- (15) LI, G.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M., ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution. **Micropor. Mesopor. Mater.**, n.60, p.225-235, 2003
- (16) CHENGA, Y.; LIAOA, R. H.; LI, J. S.; SUNB, X. Y.; WANG, L. J. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **J. Mater. Proc. Tech.**, v.206, p.445-452, 2008.
- (17) PETROBRAS, LAM, Y. L. Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5. *Patente brasileira, BR n° PI 8506248*, 1987.
- (18) DONGSHENG, Z.; RIJIE, W.; XIAOXIA, Y. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.126, p.8-13, 2009.
- (19) RODRIGUES, M. G. F. **Síntese da ZSM-5 sem a formação da fase de gel e sua atividade na alquilação do tolueno com metanol**. 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- (20) CRISPIM, A. C. **Síntese de Membranas Zeolíticas Visando suas Aplicações na Catálise**. Relatório Parcial – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba. 2008.

- (21) GONZAGA, A. C. **Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a Reação de Fisher-tropsch**. Monografia (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH-25), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB. 2007.
- (22) CHENG, Y.; WANG, L. J.; LI, J. S.; YANG, Y. C.; SUN, X. Y. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Mater. Lett.**, v.59, p.3247-3430, 2005.
- (24).URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; L. MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; BATISTA, M. S. Identification of extra-framework species on fe/zsm-5 and cu/zsm-5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure. **Mater. Research**, v.5, n.3, p.321-327, 2002.
- (25).BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. **Química Nova**, v.30, n.1, p.178-188, 2007.
- (26).RIBEIRA, A.; ARENDS, I. W. C. E.; VRIES, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SHELDON, R. A. Preparation, characterization, and performance of FeZSM-5 for the selective oxidation of benzene to phenol with N₂O. **J. Catal.**, v.195, n.2, p.287-297, 2000.
- (27).DONGSHENG, Z.; RIJIE, W.; XIAOXIA, Y. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.126, n.1-2, p.8-13, 2009.

EFFECT OF TEMPLATE ON THE STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ZSM-5 THROUGH HYDROTHERMAL SYNTHESIS

ABSTRACT

Zeolite ZSM-5 has important applications in catalysis, ion exchange and separations. The structure of microporous channels with unique properties with respect to catalytic activity and selectivity of form, are obtained with great

success for catalyzing a series of chemical reactions, especially in the petroleum refining and petrochemical industries. This study aims to evaluate the effect the director of structures, tetrapropylammonium bromide, on the structural and morphological characteristics of ZSM-5 via hydrothermal synthesis. The samples with and without template were characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy. By means of X rays could be observed for both samples the formation of the structure of ZSM-5, with well defined peaks characteristic of crystalline material located between $2\theta = 7-9^\circ$ and $23-25^\circ$. Since the micrographs showed that both samples consist of agglomerates and / or aggregates of crystals, presenting a hexagonal shape, characteristic of ZSM-5.

Key Words: ZSM-5 zeolite, hydrothermal síntese, catalysis.