



SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 COM MISTURAS BINÁRIAS DE HIDRÓXIDO DE TETRAETILAMÔNIO E AMINAS COMO DIRECIONADORES ORGÂNICOS

D. P. S. SILVA, L. R. A. SARMENTO, B. J. B. SILVA, A. O. S. SILVA

Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat
E-mail para contato: diogo.silva@ctec.ufal.br

RESUMO – Dentre os materiais microporosos utilizados na catálise heterogênea, as zeólitas tornaram-se promissoras devido às pertinentes propriedades físico-química e catalítica. Destacando-se a zeólita ZSM-5 utilizada como catalisador em reações nas áreas petroquímica e química fina, como as reações de craqueamento, isomerização, alquilação e aromatização de olefinas. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar a zeólita ZSM-5, através de misturas binárias de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) e aminas (n-butilamina, isobutilamina e diisobutilamina) atuando como agentes direcionadores de estrutura (SDA's). A difratometria de raios X indicou que apenas o sistema reacional contendo TEOAH e n-butilamina foi possível à obtenção da ZSM-5 altamente cristalina e isenta de fases concorrentes. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio indicaram a obtenção de um material com elevada área superficial e volume de poros. Dessa forma, foi possível identificar uma nova rota de síntese na obtenção da zeólita ZSM-5.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são polímeros inorgânicos complexos e cristalinos, baseadas num arranjo tridimensional, constituído por tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) interconectados através de um átomo de oxigênio em comum (Englert e Rubio, 2005). Devido a propriedades intrínsecas das zeólitas, como cristalinidade, grande área superficial, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade, estas são utilizadas em uma variedade de aplicações como: processos de separação de gases, catálise, adsorventes e trocadores iônicos de alta capacidade e seletividade (Chen *et al.*, 2018).

A ZSM-5 é uma zeólita que se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura (razão Si/Al entre 11 e infinito), pertence ao grupo da família *pentasil* e possui estrutura tipo MFI de acordo com a classificação proposta pela *International Zeolite Association* (IZA) (Chen *et al.*, 2018). É utilizada como catalisador na indústria petroquímica em processos de isomerização, alquilação e aromatização (Cundy e Fox, 2005).

As moléculas dos direcionadores orgânicos afetam significativamente a cristalização das zeólitas por: (i) influenciar o processo de gelificação e/ou nucleação, onde as unidades TO_4 são organizadas numa geometria particular em torno de si mesmas e, como resultado,



proporcionam espécies precursoras para subsequente nucleação ou crescimento dos cristais (Zhang *et al.*, 2012); e (ii) diminuir o potencial químico da rede formada através da inclusão do direcionador durante a síntese (Yu, 2007).

Com base no que foi exposto, fica evidente que a adição de direcionadores orgânicos ao meio reacional empregado para a síntese de zeólitas desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura que será formada durante o processo de cristalização. Dessa forma, o presente trabalho avaliou o efeito das propriedades texturais das zeólitas ZSM-5 sintetizadas em sistemas reacionais contendo misturas binárias de direcionadores orgânicos. Foi analisado o papel da adição do hidróxido de tetraetilamônio e de aminas (n-butilamina, isobutilamina e diisobutilamina) sobre o tipo de fase cristalina obtida, a velocidade de cristalização e o efeito da composição da mistura reacional sobre o processo de cristalização dos materiais zeolíticos. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e as amostras mais cristalinas isentas de contaminantes foram caracterizadas adicionalmente por análises térmicas (TG/DTG) e adsorção-dessorção de nitrogênio.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese das zeólitas

As composições e o procedimento de preparo dos géis de síntese foram baseados no método hidrotermal clássico (Szostak, 1998). Os reagentes precursores foram misturados a partir da seguinte composição molar: 0,2 TEAOH : 0,8 AMINA : 1 SiO₂ : 0,01 Al₂O₃ : 0,3 Na₂O : 20 H₂O : 0,3 H₂SO₄, as aminas utilizadas foram: n-butilamina, isobutilamina e diisobutilamina.

O procedimento de mistura dos materiais precursores foi realizado em etapas: (i) dissolução do silicato de sódio em 40% da água, posterior, adição do sulfato de alumínio octadecahidratado, sob de agitação por 20 minutos (solução A), (ii) diluição do ácido sulfúrico em 60% da água e a adição dos direcionadores orgânicos (TEAOH e amina), sob agitação por 20 minutos (solução B), (iii) mistura das soluções A e B, sob agitação por 30 minutos. Após o preparo do gel, este foi transferido para vasos de teflon revestidos em autoclaves de aço inoxidável, e aquecidos em estufas a 170 °C durante 24 a 96 horas. O sólido resultante foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, sendo lavado com água destilada até atingir pH neutro, por fim, seco em estufa a 120 °C por 12 horas. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 550 °C por 6 horas.

2.2. Caracterizações

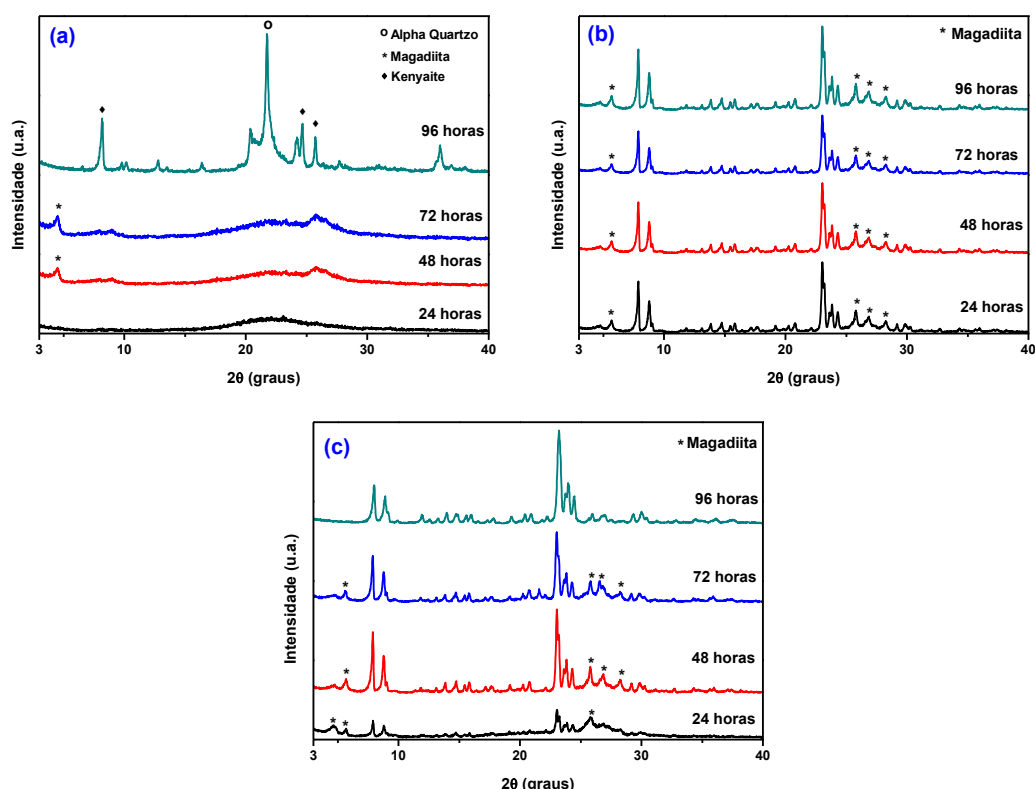
As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α (λ = 0,1542 nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2 θ entre 3 e 40°, com velocidade de varredura de 2°.min⁻¹ e passo de 0,02°. As análises térmicas (TG/DTG) foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu DTG-60H, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético de 100 mL.min⁻¹, de temperatura ambiente à 900 °C. As medidas de

adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, no intervalo de pressões relativas P/P_0 entre 0,01 e 1,0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 ilustra os perfis de DRX das amostras sintetizadas utilizando misturas de TEOH e das aminas em diferentes tempos.

Figura 1 – Difratomogramas comparativos utilizando misturas do TEOH e (a) diisobutilamina, (b) isobutilamina, (c) n-butilamina como direcionadores orgânicos, em diferentes tempos.



A Figura 1 (a) mostra os difratogramas das amostras sintetizadas com misturas binárias de TEOH e isobutilamina, onde não se verificou a formação de fases cristalinas com 24 horas, havendo o surgimento de picos de difração a partir de 48 e 72 horas atribuídos a fase lamelar Kenyaite (JCPDS N° 20-1157), por fim, com 96 horas há a formação fase lamelar Magadiita (JCPDS N° 42-1350) concomitantemente com a fase condensada alpha quartz (JCPDS N° 46-1045).

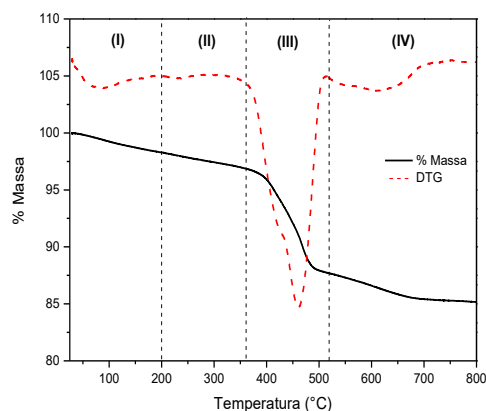
A Figura 1(b) apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas com misturas binárias de TEOH e isobutilamina, os quais demonstraram que em todos os períodos de cristalização são obtidos materiais com a coexistência da fase da ZSM-5 (JCPDS N° 42-0023) e a da fase lamelar Magadiita. Estudos relatam a síntese da Magadiita, com a proporção $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$ na faixa de 1,0 : 0,2 a 1,0 : 9,0, onde a proporção $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$ utilizada neste trabalho foi de 1,0 : 0,3, podendo então a quantidade de NaOH utilizada ter favorecido a

formação da magadiita, levando à formação de várias áreas segregadas classificadas em regiões zeolíticas e lamelares (Ozawa *et al.*, 2010, Xu *et al.*, 2015).

Os espectros da Figura 1 (c) demonstram que até 72 horas de cristalização são obtidos materiais com a coexistência da ZSM-5 e a fase lamelar Magadiita, sendo obtida a fase da ZSM-5 isenta de fases concorrentes a partir de 96 horas. A partir das reflexões de Bragg, constatou-se que o material obtido apresentou um difratograma típico dessa zeólita em comparação com o padrão simulado de DRX da estrutura MFI-IZA (Razavian e Fatemi, 2015). Isso indica que os métodos de sínteses empregados foram efetivos para a obtenção da zeólita ZSM-5 com a mistura binária de TEOH e n-butilamina.

A Figura 2 exibe as curvas de TG/DTG da amostra de ZSM-5 sintetizada com mistura binária de TEOH e n-butilamina com 96 horas de cristalização. Através das curvas de DTG identificaram-se quatro eventos de perdas de massas distintos. Podendo-se atribuí-los a: (I) e (II) de 25 °C – 360 °C, compreende a perda de massa relacionada à eliminação da água fisissorvida (evaporação de grupos hidroxilas ligadas fracamente às partículas); (III) a região entre 360 °C – 530 °C, corresponde a decomposição oxidativa de íons amônio provenientes do agente direcionador de estrutura (SILVA *et al.*, 2008); (IV) acima de 530 °C perda de massa é decorrente do coque depositado sobre o catalisador gerado durante a queima do direcionador.

Figura 2 – Análise térmica da zeólita ZSM-5 sintetizada com mistura binária de TEOH e n-butilamina, com 96 horas de cristalização.



A Figura 3 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre a amostra de ZSM-5 sintetizada com mistura binária de TEOH e n-butilamina, como direcionadores estruturais. De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), essa medida mostra que o material obtido adsorve o nitrogênio com uma combinação de isoterma do tipo I, característico de adsorventes microporoso, com a do tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos com a presença de um *loop* de histerese, que está relacionado com a formação de poros em formas de fenda (Senapati, 2014).

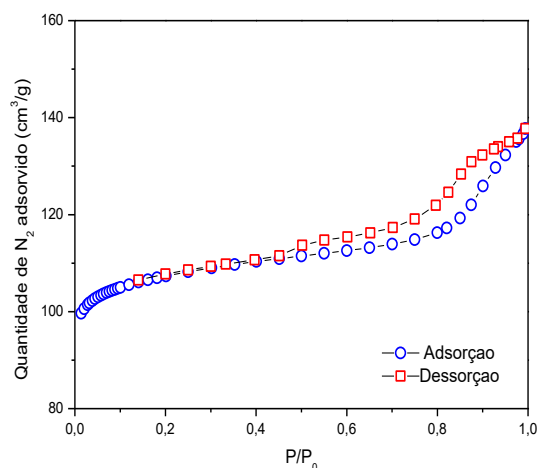
A Tabela 1 apresenta os dados das propriedades texturais da zeólita ZSM-5 sintetizada com misturas binárias de direcionadores estruturais. O valor da área específica calculada pelo método BET foi elevada, característico de sólidos microporos, o que está de acordo com valores relatados na literatura para zeólitas do tipo ZSM-5 (Zhang *et al.*, 2012; Yu, 2007). A

presença de mesoporos caracterizados pelo loop de histerese na isoterma de adsorção foi comprovada pelo pertinente volume de mesoporos, o que concorda com a classificação da histerese observada na Figura 3.

Tabela 1 – Propriedades texturais da ZSM-5 sintetizada com mistura binária de TEAOH e n-butilamina com 96 horas de cristalização.

A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{EX} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{Micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{Total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{Micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
329	109	233	0,26	0,12

Figura 3 – Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5 sintetizada com mistura binária de TEAOH e n-butilamina, com 96 horas de cristalização.



4. CONCLUSÃO

As análises de DRX indicaram que apenas o sistema reacional contendo mistura binária do TEAOH e da n-butilamina, como SDA's, com 96 horas de cristalização, foi possível obter a ZSM-5, sem que fosse constatada a presença de fases contaminantes. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio indicaram a obtenção de um material com elevado valor de área superficial e volume de mesoporos. Dessa forma, foi possível identificar uma nova rota de síntese na obtenção da ZSM-5.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, Y.; LI, C.; CHEN, X.; LIU, Y.; LIANG, C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with duas structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane. *Micro. Meso. Mat.*, v. 80, p. 216-224, 2018.
- ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a chilean natural zeólita. *Int. Jour. Min. Proc.*, v. 75, p. 2129, 2005.



- OZAWA, K.; OKADA, R.; NAKAO, Y.; OGIWARA, T.; ITOH, H.; ISO, F. Hydrothermal Synthesis of Magadiite/Si-ZSM-11 Composites, *Jour. Americ. Cera. Soc.*, v. 93, p. 4022–4025, 2010.
- RAZAVIAN, M.; FATEMI, S. Synthesis and application of ZSM-5/SAPO-34 and SAPO-34/ZSM-5 composite systems for propylene yield enhancement in propane dehydrogenation process. *Micro. Meso. Mat.*, v. 201, p. 176 – 189, 2015.
- SENAPATI, S. Post-synthetic modifications of as-made zeolite frameworks near the structuredirecting agents. *Jour. Mat. Chem.*, p. 10470 - 10484, 2014.
- SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. DO C. A. Caracterização de materiais catalíticos. 2008. 69 f. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP, 2008.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Micro. Meso. Mat.*, v. 82, p. 1-78. 2005.
- XU, B.; ZHU, X.; CAO, Z.; YANG, L.; YANG, W. Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane over $V_2O_5/MO-Al_2O_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts. *Chin. Jour. Cat.*, v. 36, p. 1060–1067, 2015.
- YU, J. Synthesis of zeolite. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). Introduction to zeolite science and practice. 3a ed. *Rev. Amst.*, p. 39-103. 2007.
- ZHANG, L.; YANG, W.; LIU, Y.; LIANG, C. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. *Micro. Meso. Mat.*, v. 147, p. 117-126, 2012.
- ZSOSTAK, R., *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, 2° Ed., Blackie Academic & Professional, London, 1998.