



# ESTUDO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-22 A PARTIR DO MÉTODO DO GEL SECO TIPO TRANSPORTE EM FASE VAPOR

L. P. G. VASCONCELOS<sup>1</sup>, J. R. SANTOS<sup>1</sup>, M. M. URBINA<sup>1</sup>, D. P. S. SILVA<sup>1</sup>, B. J. B. DA SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia  
E-mail para contato: lary\_plentz@hotmail.com

**RESUMO** – A ZSM-22 possui um notável desempenho como catalisador de forma seletiva em reações industriais. Porém, devido à esta apresentar uma fase metaestável, é comum a ocorrência de fases contaminantes ou mesmo a presença de material amorfo em sua estrutura. Neste trabalho foram desenvolvidas duas rotas de síntese a partir do método do gel seco, sendo a primeira a partir do contato do gel seco somente com o vapor de direcionador orgânico e a segunda a partir do contato direto do gel seco com o direcionador. Além da variação do método de síntese, também foram variadas a quantidade de direcionador utilizada (HDMA/SiO<sub>2</sub>) e o tempo de cristalização. As amostras foram caracterizadas a de análises de DRX, e a melhor amostra de cada método foi também caracterizada a partir de análises de BET e TPD-NH<sub>3</sub>. A partir deste trabalho observou-se que a partir o contato direto entre o direcionador orgânico e o gel seco é possível obter a estrutura dessa zeólita com um menor tempo de cristalização, maiores cristalinidades e maiores valores de superfície.

## 1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores zeolíticos são aluminossilicatos cristalinos que apresentam diferentes estruturas, com tamanhos de poros seletivos a reagentes, compostos intermediários e ainda a produtos, o que permite uma característica de propriedade de seletividade de forma. A estrutura desse material, sua acidez e ainda a capacidade de modificação, permitem que eles sejam bastante utilizados como catalisadores na indústria petroquímica, especificamente, no refino do petróleo (Luna, 2001).

A zeólita ZSM-22 é muito promissora como catalisador seletivo em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas, em processos como isomerização, e reações com olefinas leves (Jamil, 2016). Essa zeólita apresenta uma estrutura que é codificada pela sigla TON, estrutura esta que apresenta um sistema de canais de poros unidimensional compostas por anéis de 10 membros apresentando diâmetros de poro elíptico de 0,46 x 0,57 nm e com o tamanho de cristais na gama de 0,5-2 µm (Liu *et al.*, 2015). Esta zeólita apresenta uma estrutura metaestável, por isso é usualmente sintetizada em sistemas apresentando alta agitação para evitar a formação de fases concorrentes na estrutura formada, como é o caso da cristobalita e da ZSM-5, ou até mesmo evitar a formação de material amorfo (Sousa *et al.*, 2014). Outras rotas de síntese vêm sendo estudadas e se mostraram eficientes para a produção

como é o caso da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, estudada pelos pesquisadores Muraza *et al.* (2015), a utilização de líquidos iônicos na composição do gel precursor da ZSM-22, como estudado pelos pesquisadores Lopes *et al.* (2015) e também a partir do método do gel seco, como estudado por Wen *et al.* (2014).

Dentro deste contexto, esta pesquisa propôs a síntese da ZSM-22 a partir da utilização de dois métodos de síntese: o método 1, que consiste no método de transporte de vapor (VTP) convencional e o método 2, que é uma variação do método VTP convencional e também a partir da variação de alguns parâmetros de síntese, como composição e tempo de cristalização.

## 2. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para a síntese da ZSM-22 foram: sulfato de alumínio (Merck, 51-59%), sílica coloidal AS-40 (Aldrich, 40%), hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich), diaminoexano (Aldrich, 99%), água destilada e sementes de cristalização, que foram sintetizadas através do método hidrotérmico, em reator Parr (modelo 4848 Reactor Controller) a 160°C, utilizando a seguinte composição do gel: 27 HDMA : 12 K<sub>2</sub>O: 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 90 SiO<sub>2</sub>: 3600 H<sub>2</sub>O.

### 2.1. Síntese das Amostras da ZSM-22

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas a partir da variação da razão HDMA/SiO<sub>2</sub> (0,15; 0,3 e 0,6), tempo de cristalização (24-48 horas) e do método de síntese utilizado, sendo então gerado o planejamento experimental apresentando 12 sínteses que foram realizadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental das sínteses

Método	Código da síntese	Composição do gel					
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	HDMA/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Temp. (°C)	Sementes (%)
1	Z1	90	0,1	0,15	40	140	10
1	Z2	90	0,1	0,3	40	140	10
1	Z3	90	0,1	0,6	40	140	10
2	Z4	90	0,1	0,15	40	140	10
2	Z5	90	0,1	0,3	40	140	10
2	Z6	90	0,1	0,6	40	140	10

Para o preparo do gel seco, os reagentes foram inicialmente dissolvidos em água destilada e adicionados a um béquer que permaneceu em agitação através de um agitador mecânico até a sua homogeneização, esse processo durou em torno de 60 minutos. Em seguida, esse gel precursor foi submetido a um processo de secagem em uma estufa a uma temperatura de 60 °C. Após o gel estar seco, este foi moído através de um moinho modelo IKA A11 basic.

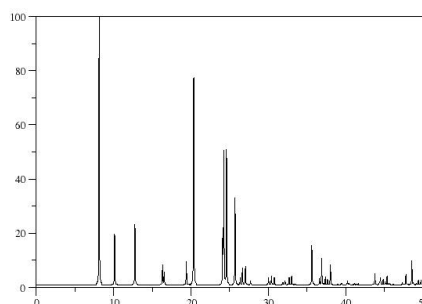
Terminada a moagem, no método VTP convencional (método 1), o sólido resultante foi então inserido em copos de teflon pequenos, suportados em um copo de teflon maior contendo água destilada e direcionador orgânico no fundo, já no método VTP com variação (método 2) o sólido foi inserido nos copos de teflon pequenos em contato direto com o

direcionador orgânico e no copo de teflon maior continha apenas água destilada. Por fim os copos de teflon maiores foram inseridos em autoclaves e inseridos na estufa à 140 °C. Nos tempos pré-determinados, os autoclaves foram resfriadas até temperatura ambiente. O sólido resultante do processo de cristalização foi lavado com água destilada a partir de filtração à vácuo até que apresentar um pH neutro em seguida o sólido foi inserido em uma estufa a 100 °C durante 24 horas até que este estivesse seco.

## 2.2. Caracterizações

Terminada a síntese das amostras, foi realizada a caracterização das amostras a partir das análises de DRX, BET e TPD-NH<sub>3</sub>. Os difratogramas obtidos a partir das análises de DRX foram analisados em comparação com o difratograma padrão encontrado no banco de dados da International Zeolite Association (IZA) para a estrutura TON conforme a Figura 1.

Figura 1 – Difratograma comparativo da ZSM-22

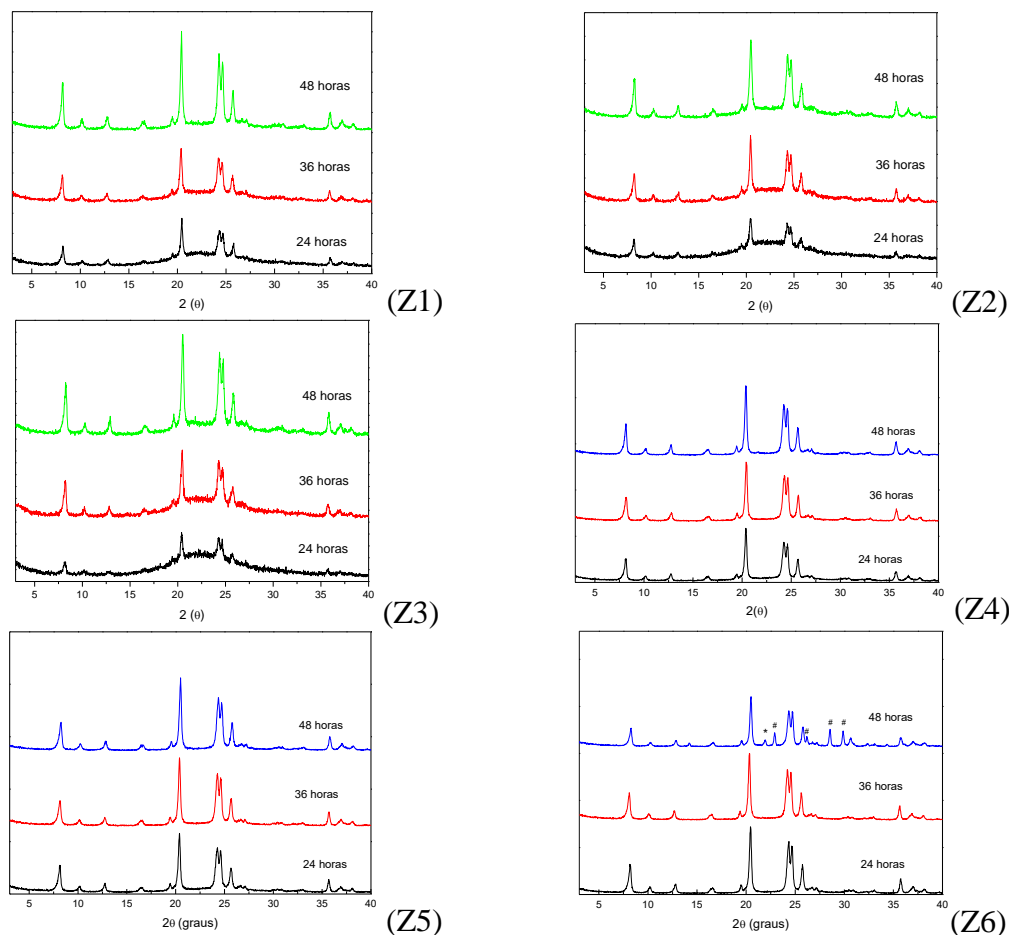


Os principais picos analisados para a formação da estrutura TON referente à ZSM-22 estão compreendidos aproximadamente em 18,5-19,5°, 20-21°, 23-25° e 25,1-26,1° graus 2θ. A amostra que apresentou um maior somatório das áreas dos picos, foi considerada a amostra com 100% de cristalinidade, enquanto a cristalinidade das outras amostras foram calculadas em comparação com a amostra 100%. As demais caracterizações foram realizadas apenas para a melhor amostra de cada método.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra os difratogramas comparativos das sínteses realizadas a partir dos dois métodos. Para as amostras sintetizadas pelo método 1 pode-se observar que as amostras com 24 horas de cristalização apresentam uma mistura de fase amorfa com picos característicos da ZSM-22 e que com o passar do tempo a intensidade dos picos das amostras foi aumentando. Já para as amostras sintetizadas pelo método 2 observa-se que as amostras com 24 horas de cristalização não apresentam mais parte amorfa e as amostras já estão totalmente cristalizadas, com o passar do tempo a intensidade dos picos das amostras também foram aumentando, porém ao se utilizar uma maior quantidade de direcionador foi observado a presença de picos contaminantes das estruturas da cristobalita e da ZSM-5. Comparando-se as amostras dos dois métodos, pode-se observar que o contato direto do direcionador orgânico com o gel seco aumenta a velocidade de formação da estrutura da ZSM-22, e que com a utilização de uma grande quantidade de direcionador, este fato pode ocasionar na formação de estruturas contaminantes.

Figura 2 – Difratoograma comparativo das amostras da ZSM-22. (\*) pico característico da cristobalita; (#) pico característico da ZSM-5).



A partir dos difratogramas das amostras, foram então calculadas as cristalinidades relativas das amostras, sendo a amostra da síntese Z1 com 48 horas de cristalização considerada a melhor amostra sintetizada pelo método 1, e a Z4 com 48 horas foi considerada a melhor amostra pelo método 2, tendo em vista que estas apresentaram uma maior cristalinidade em relação às outras amostras de seus respectivos métodos de síntese. A cristalinidade das melhores amostras de cada síntese encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Cristalinidade da melhor amostra de cada síntese

Síntese	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Tempo de cristalização (horas)	48	72	48	48	48	36
Cristalinidade (%)	30	23	23	100	91	98

Na Figura 3 encontra-se o gráfico referente à análise de BET das amostras Z1 e Z4 com 48 horas de cristalização, observando que as amostras apresentaram curvas de adsorção do

tipo (I), que é característica de materiais microporosos. A partir dos dados fornecidos pela análise foi então construída a Tabela 3, podendo-se observar a partir dela que o contato direto entre o direcionador orgânico e o gel seco favoreceu a síntese de uma estrutura com maiores valores de área e volume superficial. Este fato pode ser explicado pelo fato de como o direcionador orgânico está mais próximo ao gel seco no método 2, este pôde ser melhor incorporado na estrutura do material, acarretando em amostras com maiores áreas e volumes de poro e consequentemente maior área superficial.

Figura 3 – BET Z1 e Z4 com 48 horas de cristalização.

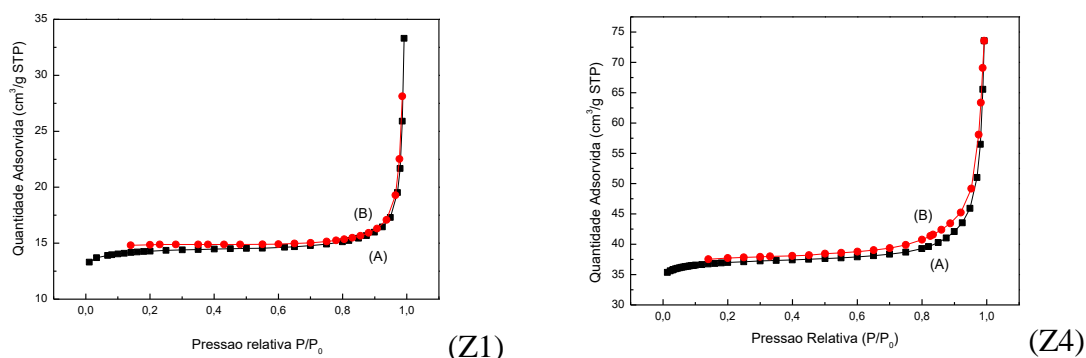
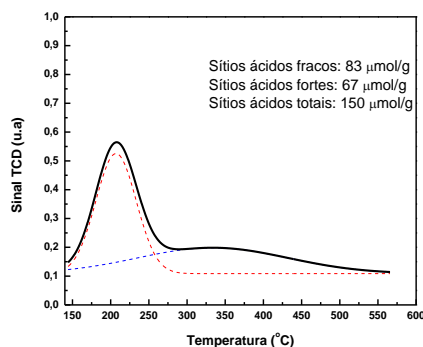


Tabela 2 – Cristalinidade da melhor amostra de cada síntese

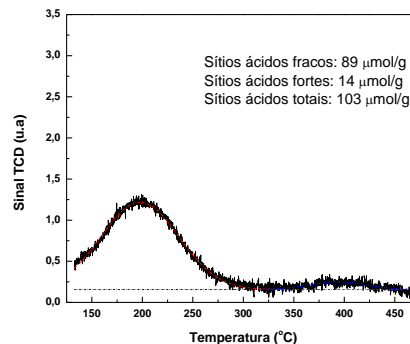
Síntese	Área superficial específica (m²/g)	Área da superfície externa (m²/g)	Área de microporos (m²/g)	Volume de microporos (cm³/g)
Z1	48	5	43	0,0198
Z4	141	9	132	0,0533

Na Figura 4 encontra-se o gráfico referente à análise de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras Z1 e Z4 com 48 horas de cristalização, observando que ambas as amostras apresentaram dois picos de acidez, sendo o primeiro característico de sítios ácidos fracos e o segundo de sítios ácidos moderados e fortes, observa-se também que o sinal da amostra Z4 apresenta mais ruídos do que o sinal da amostra Z1, isto pode ser devido a algum distúrbio no equipamento utilizado. Na Figura 4 também se encontra os valores da acidez de Bronsted característica dos sítios ácidos fracos e a acidez de Lewis, característica dos sítios ácidos fortes das amostras. Pode-se observar que a amostra Z1 apresenta uma maior quantidade de sítios do que a amostra Z4.

Figura 4 – TPD-NH<sub>3</sub> Z1 e Z4 com 48 horas de cristalização.



(Z1)



(Z4)

## 5. CONCLUSÕES

A partir deste trabalho foi possível concluir que a zeólita ZSM-22 pode ser sintetizada em sua forma pura e cristalina a partir do método VTP convencional (método 1) e do método VTP com variações (método 2). Porém, a partir do método 2, é possível sintetizar essa zeólita com menos tempo de cristalização, com uma maior intensidade de picos e com maiores valores de áreas e volumes superficiais, porém ao se utilizar uma maior quantidade de direcionador orgânico, as amostras com maiores tempos de cristalinidade apresentam picos de estruturas contaminantes. Já as amostras sintetizadas a partir do método 1 apresentaram maiores valores de acidez do que as amostras sintetizadas pelo método 2.

## 6. REFERÊNCIAS

- JAMIL, A. K., MURAZA, O.; Facile Control of Nanosized ZSM-22 Crystals Using Dynamic Crystallization Technique; Microporous and Mesoporous Materials, v. 227; p. 16-22; 2016.
- LIU, S., REN, J., ZHU, S., ZHANG, H., LV, E., XU, J., LI, Y. W.; Synthesis and Characterization of the Fe-Substituted ZSM-22 Zeolite Catalyst with High n-Dodecane Isomerization Performance; Journal of Catalysis; v. 330; p. 485-496; 2015.
- LOPES, C. W., FINGER, P. H., MIGNONI, M. L., EMMERICH, D. J., MENDES, F. M. T., AMORIM, S., PERGHER, S. B.C.; TiO<sub>2</sub>-TON Zeolite Synthesis Using an Ionic Liquid as a Structure-Directing Agent; Microporous and Mesoporous Materials; v. 213; p. 78-84; 2015.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U.; Modificação de Zeólitas para uso em Catálise; Química Nova; v. 24, p. 885-892; 2001.
- MURAZA, O., LATEEF, A. A., TAGO, T., NANDIYANTO, A. B. D., KONNO, H., NAKASAKA, Y., YAMANI, Z. H., MASUDA, T.; Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Submicron ZSM-22 Zeolites and their Applications in Light Olefin Production; Microporous and Mesoporous Materials; v. 206; p. 136-143; 2015.
- WEN, H., ZHOU, Y., XIE, J., LONG, Z., ZHANG, W., WANG, J.; Pure-silica ZSM-22 Zeolite Rapidly Synthesized by Novel Ionic Liquid-Directed dry-gel Conversion; Royal Society of Chemistry; v. 4; p. 49647-49654; 2014.