

## Cristalização da zeólita ZSM-5 através do método de conversão de gel seco

J. R. SANTOS<sup>1</sup>, F. L. dos SANTOS<sup>1</sup>, A.O.S. da SILVA<sup>1</sup>, S. L. ALENCAR<sup>1</sup>, B. J. B. da SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alagoas, Faculdade de Engenharia Química  
E-mail para contato: [julyane.rocha@hotmail.com](mailto:julyane.rocha@hotmail.com)

**RESUMO** – A zeólita ZSM-5 é utilizada como catalisador em reações nas áreas petroquímica, petrolífera e química fina, destacando-se as reações de craqueamento, isomerização, alquilação, aromatização de olefinas, entre outras. Neste trabalho é proposto a síntese da zeólita ZSM-5, através do método de síntese conversão de gel seco, utilizando método conversão assistido de vapor. Na síntese das amostras de ZSM-5 foram utilizados: pseudobohemita como fonte de alumínio, sílica gel como fonte de silício, hidróxido de sódio como fonte de sódio e como fonte de direcionador estrutural o brometo de tetrapropilamônio (TPABr). Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX, porém, apenas a amostra utilizada como padrão de referência, sendo a amostra mais cristalina, foi caracterizada também por TG/DTG e BET a fim de compreender suas propriedades físico-químicas. A eficiência dos métodos aplicados no presente trabalho foi comprovada pela estrutura bem definida da zeólita ZSM-5.

## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis. Apesar de serem conhecidas em sua forma natural desde o século XVIII, foi somente após a obtenção das primeiras formas sintéticas, em 1930, que as zeólitas deram origem a uma vasta gama de aplicações (Masters e Maschmeyer, 2011). As zeólitas constam de uma rede cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$ , etc.) unidos entre si através de átomos de oxigênio. A estrutura de uma zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares aos quais se encontram cátions de compensação, moléculas de água, adsorvatos e sais (Giannetto, 1990).

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil - 5*) foi sintetizada pela primeira vez pelo laboratório da Mobil Corporation. É uma zeólita que se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura (relação Si/Al entre 11 e infinito), pertence ao grupo da família pentasil e possui estrutura tipo MFI (Mobil Five) de acordo com a classificação da *International Zeolite Association* (IZA). A MFI é uma estrutura cristalina com célula unitária ortorrômbica constituída por 96 tetraedros  $TO_4$  (Giannetto, 1990).

Nos últimos anos pesquisadores vem estudando um novo método de síntese de zeólitas, denominado conversão de gel seco (*Dry Gel Conversion*, DGC). O método conversão de gel seco pode ser dividido em dois tipos: método conversão assistido de vapor (*Steam Assisted Conversion*, SAC) e método transporte em fase vapor (*Vapor Phase Transport*, VPT). No

método de conversão assistido de vapor, o hidrogel em pó sintetizado contém direcionador orgânico estrutural e é fisicamente separado de uma pequena quantidade de água pura localizada no fundo de uma autoclave. O método de transporte em fase vapor é similar ao método de conversão assistido de vapor, exceto que o direcionador orgânico estrutural não está inserido no hidrogel, e sim, em uma solução aquosa no fundo da autoclave (Chen e Huang, 2009).

Diante do exposto, o presente estudo teve como intuito, avaliar a síntese da zeólita ZSM-5, através do método de síntese conversão assistido de vapor, utilizando o brometo de tetrapropilamônio como direcionador estrutural, tão como caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de ZSM-5 através de diversas técnicas de análises (DRX, TG/DTG e BET).

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. Síntese da ZSM-5 através do método de conversão assistido de vapor**

O gel com a seguinte composição 10,6 TPABr: 14,3 Na<sub>2</sub>O: 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100 SiO<sub>2</sub>: 2000 H<sub>2</sub>O foi preparado. Para o preparo do gel, dissolveu-se NaOH (76% p/p, Merck) em 40% da água requerida, adiciona-se sulfato de alumínio octadecahidratado (72% p/p, Sasol) seguido de agitação por 20 minutos, a solução formada denominou-se solução A. Em seguida, preparou-se outra solução denominada de solução B através da dissolução da sílica gel (96% p/p, Sigma-Aldrich) em 60% da água e a adição de brometo de tetrapropilamônio (98% p/p, Sigma-Aldrich), seguida de agitação por 20 minutos. Depois do tempo decorrido misturou-se as soluções A e B e manteve-se o sistema sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o material obtido foi transferido para a estufa para evaporação de toda a água, a temperatura de 60°C durante 48 horas. O material sólido obtido foi triturado em um almofariz e transferido para um suporte de teflon. Baseado nos trabalhos de Matsukata et al. (1999), no fundo da autoclave foi colocado 40 mL de água destilada. As amostras foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização (5 a 11 horas). Após a cristalização, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por centrifugação (lavado até pH neutro) e seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

### **2.2. Caracterização das amostras**

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2 $\theta$  entre 3 e 40°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°. A melhor amostra foi caracterizada também por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio e análises térmicas. As análises de adsorção foram realizadas utilizando o equipamento *Micromeritics* ASAP 2020 com o software versão 3. A amostra foi desgaseificadas por 12 horas, utilizando gás nitrogênio a 77 K, para garantir que o carvão estivesse livre de material orgânico. A adsorção e dessorção do N<sub>2</sub> foram realizadas a 350 °C. As análises térmicas foram realizadas numa termobalança DTG-60H, *Shimadzu*, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Utilizou-se uma taxa de aquecimento 10

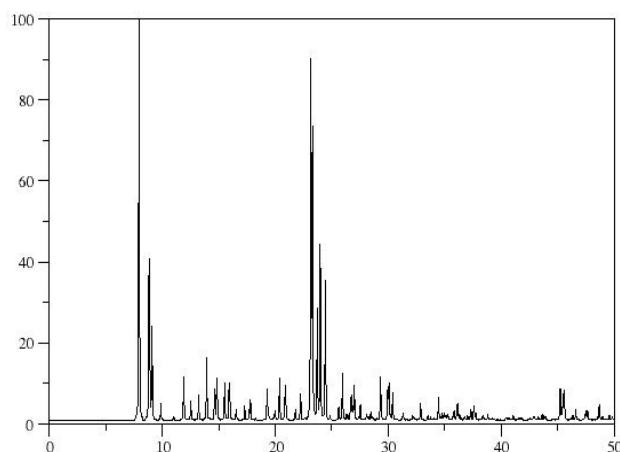
°C/min, na faixa de temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mL/min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difratometria de raios X

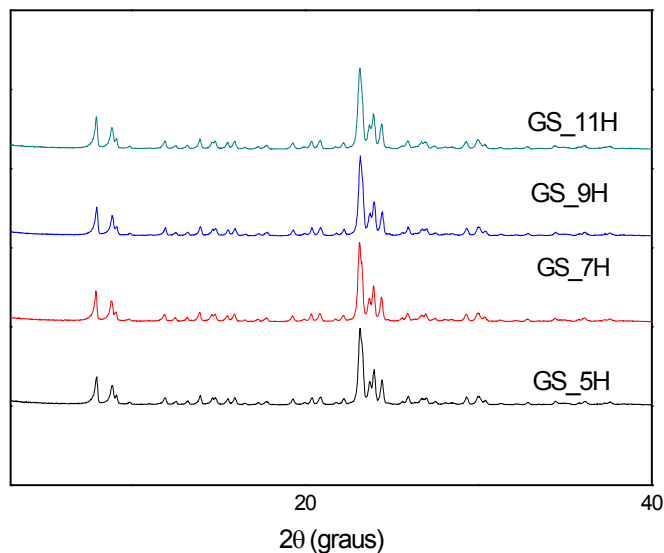
Os resultados obtidos foram analisados em comparação ao banco de dados apresentados pela IZA (*Internacional Zeolite Association*). A Figura 1 abaixo apresenta o difratograma referencial de uma amostra de MFI apresentada pela IZA.

Figura 1 – Difrátograma referencial de uma amostra de MFI apresentada pela IZA.



Na Figura 2, são demonstrados os difratogramas das amostras sintetizadas, onde verificou a presença de todos os picos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5, quando comparados com o perfil padrão da estrutura MFI.

Figura 2 – Difrátogramas das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco.



A partir dos difratogramas, foi possível obter o grau de cristalinidade do material. A Tabela 1 apresenta dados das amostras com percentuais de cristalinidade.

Tabela 1 – Propriedades dos sistemas (fluido-partícula).

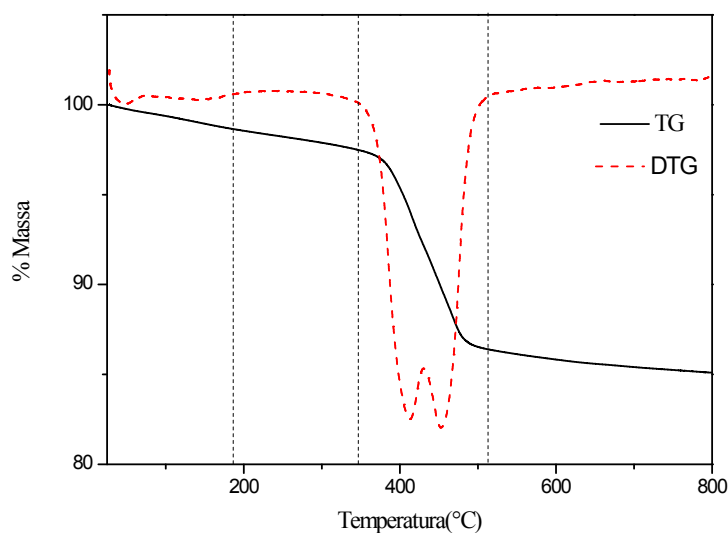
Amostra	Tempo (h)	Cristalinidade (%)
GS_5H	5	93
GS_7H	7	93
GS_9H	9	95
GS_11H	11	100*

\*Amostra padrão.

### 3.2. Análises térmicas

A Figura 3 exibe os resultados das análises de TG/DTG realizado na amostra GS\_11H. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam basicamente três eventos de perdas de massa.

Figura 3 – Curvas de TG/DTG da amostra GS\_11H utilizada como padrão.

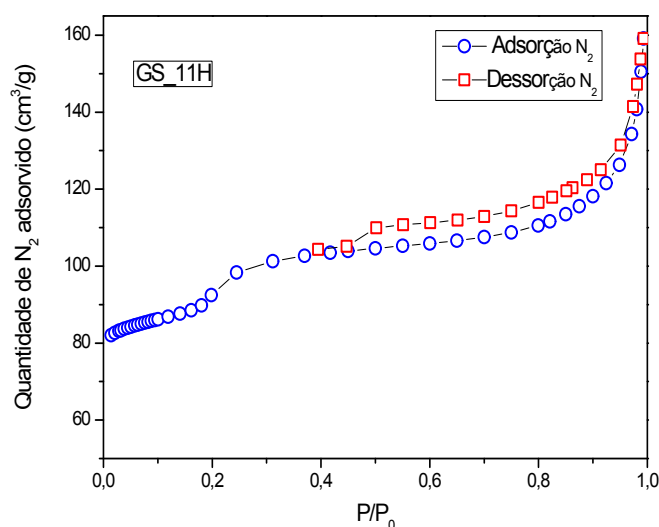


A partir da Figura 3, nota-se perdas de massa correspondente a primeira etapa, relacionada à eliminação água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas) e resultado da remoção de água fortemente adsorvida. A segunda etapa na faixa de 350 a 510°C, relacionada a decomposição oxidativa de íons amônio provenientes do agente direcionador. Por fim, como a remoção completa da água e da amônia aconteceu em torno de 550 °C pode-se concluir que esta temperatura é ideal para calcinação das amostras de ZSM-5.

### 3.3. Adsorção de N<sub>2</sub> (BET)

A análise de adsorção de (N<sub>2</sub>) a 77K foi realizada na amostra GS\_11H utilizada como padrão, na forma calcinada, com a finalidade de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido. A isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra está representada na Figura 4.

Figura 4 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> da amostra GS\_11H.



De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas da zeólita ZSM-5 são características de sólidos microporosos que podem ser classificadas como sendo do tipo I. No entanto, a amostra GS\_11H, exibe um perfil de isoterma do tipo I modificada, com predominância de microporos e presença de mesoporos secundários, com um loop de histerese que pode ser enquadrado como sendo do tipo H4, que estaria relacionado com a formação de poros em forma de fenda (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

Tabela 2 mostra a área específica, da amostra utilizada como padrão, que foi calculada pelo método BET.

Tabela 2 – Área específica da amostra padrão calculada pelo método BET

AMOSTRA	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
GS_11H	334

Através dos dados da Tabela 2, é possível afirmar que o valor da área específica calculada pelo método BET foi elevado, característicos dos sólidos microporosos, sendo condizentes com os encontrados na literatura, confirmando a cristalização da ZSM-5.

## 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho buscou-se avaliar a síntese por conversão de gel seco, assim como caracterizar as propriedades físico-químicas de zeólitas com estrutura ZSM-5, obtendo as seguintes conclusões:

As análises de difração de raios-X indicaram a presença de todos os picos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5.

As curvas TG/DTG foram utilizadas para monitorar a remoção do direcionador dos poros da estrutura zeolítica e com indicação da temperatura adequada para calcinação dos materiais. A partir destes dados foi possível sugerir que a temperatura de 550°C é suficiente para remoção do direcionador estrutural.

Foi observado que a forma da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> apresentou “loop” de histerese na dessorção a altas pressões parciais, que revela algum grau de mesoporosidade. E o valor da área específica calculada pelo método BET foi elevados, característicos dos sólidos microporosos.

A totalidade dos resultados obtidos permitiu concluir que a síntese pelo método de conversão de gel seco foi eficaz, comprovada pelas propriedades estrutura, cristalinidade, composição da rede, morfologia e porosidade, em termos comparativos com banco de dados apresentados pela IZA.

## 5. REFERÊNCIAS

- CHEN, B.; HUANG, Y. *Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO- based molecular sieves by using structurally related preformed ALPO precursors as the starting materials*. Micropor. Mater., v. 123, 71-77, 2009.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. 1ª Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
- GIANNETTO, G. P. *Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 2000. 170.
- MASTERS, A.F.; MASCHMEYER, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* 2011.
- MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI E. *Conversion of dry gel to microporous crystal in gas phase*. Top. Catal., v. 9, 77-92, 1999.