

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-12 PARA SER APLICADO COMO CATALISADOR

Daniele da Silva Oliveira^{*}; Anne Gabriella Dias Santos; Luiz Di Souza; Vinícius Patrício da Silva Caldeira.

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Central, Costa e Silva, Mossoró, RN, 59610-090, Brasil.

RESUMO

O estudo da síntese da zeólita ZSM-12 é de grande interesse para o segmento petrolífero, pois suas propriedades físico-químicas podem ser modeladas conforme a necessidade do processo químico, proporcionando elevada eficiência na formação dos produtos. Apesar da sua utilização como catalisador ácido em várias reações de conversão de hidrocarbonetos e hidrocrackeamento a zeólita ZSM-12 pode ser utilizada em reações de degradação de polímeros para produção de hidrocarbonetos. O objetivo desse trabalho foi sintetizar por método hidrotérmico zeólitas ZSM-12 com diferentes razões silício/alumínio e caracterizar suas propriedades físico-químicas, para serem posteriormente aplicadas como catalisadores em reações de conversão de hidrocarbonetos. As propriedades físico-químicas desse material foram caracterizadas pelas técnicas: DRX, MEV e EDS. Para a síntese da zeólita ZSM-12 foi proposto a seguinte composição química molar: $10\text{Na}_2\text{O}$: $x\text{Al}_2\text{O}_3$: 100SiO_2 : $2000\text{H}_2\text{O}$ com razão de silício e alumínio: 25, 50 e 100. As análises de DRX e MEV das zeólitas ZSM-12 indicaram que estes materiais possuem alto grau de cristalinidade e são isentos de fases amorfas. Os materiais podem ser utilizados como catalisadores para vários tipos de reações, devido as diferentes razões de silício e alumínio e as propriedades cristalinas e estruturais demonstradas.

Palavras-chave: Catalisador; Zeólita; ZSM-12.

*E-mail: danielequimica@hotmail.com

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE ZSM-12 TO BE USED AS CATALYST

ABSTRACT

The study of the synthesis of zeolite ZSM-12 is of great interest to the oil industry, because its physical and chemical properties can be modeled as needed by the chemical process, providing high efficiency in the formation of the products. Despite their use as acid catalyst in various hydrocarbon conversion and hydrocracking reactions zeolite ZSM-12 can be used in polymer degradation reactions for hydrocarbon production. The aim of this study was to synthesize by hydrothermal method zeolite ZSM-12 with different reasons silicon / aluminum and characterize their physical and chemical properties, to be later applied as catalysts in hydrocarbon conversion reactions. The physicochemical properties of this material were characterized by techniques: XRD, SEM and EDS. For the synthesis of zeolite ZSM-12 has been proposed the following molar chemical composition: $10\text{Na}_2\text{O} : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O}$ with a ratio of silicon and aluminum: 25, 50 and 100. The XRD and SEM analysis of the zeolite ZSM-12 indicated that these materials have a high degree of crystallinity and are free from amorphous phases. The materials can be used as catalysts for various reactions, due to reasons other than aluminum and silicon and crystalline and structural properties demonstrated.

Keywords: Catalyst; Zeolite; ZSM-12.

INTRODUÇÃO

Os materiais porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: foto sensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não-lineares, entre outros (ARAÚJO, 2005).

McBain (1932) introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu

diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas. Esta propriedade também definida como seletividade de forma, foi então tida como a base da arquitetura de novos tipos de materiais zeolíticos.

Como grandes representantes dos catalisadores as zeólitas, tais como X, Y, USY, Beta, ZSM-5, ZSM-12, etc., possuem pertinentes aplicações devido principalmente às suas características ácidas e estrutura porosa bem definida. Estes sólidos porosos definidos como aluminiossilicatos possuem propriedades particulares relevantes, as quais consistem na capacidade de reter seletivamente moléculas por um processo de exclusão baseado no tamanho de poro. O estudo da síntese destas zeólitas é de grande interesse para o segmento petrolífero, pois suas propriedades físico-químicas podem ser modeladas conforme a necessidade do processo químico, proporcionando elevada eficiência na formação dos produtos (CALDEIRA, 2011).

A zeólita ZSM-12 é um membro da família pentasil, um tipo de zeólita sintética desenvolvida pela Mobil Co, apresentando estruturas com anéis de cinco tetraedros como unidade básica de formação da rede cristalina. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (SZOSTAK, 1998). A zeólita ZSM-12 possui uma estrutura com poros unidimensionais de abertura elíptica formadas por anéis de 12 tetraedros TO_4 , com diâmetro de poro entre $5,7 \times 6,1 \text{ \AA}$ sendo considerada uma zeólita de poros grandes (GIL *et al.*, 2011).

A ZSM-12 apresenta elevada densidade de sítios ácidos e capacidade de transferência de hidrogênios, sem como demonstra excelente resistência para a desativação por depósitos de carbono. Outra interessante propriedade é o notável tempo de estabilidade para reações severas de conversão de hidrocarbonetos. A forma ácida da ZSM-12 pode ser utilizada como catalisador para vários tipos de reações de refinamento de petróleo, tais como, craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação, isomerização, dentre outros. (YOO *et al.*, 2005, ZHANG e SMIRNIOTIS, 1999, SARSHAR *et al.*, 2009).

Nas zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão de Si:Al que pode variar de 1:1 até ∞ : 1, de acordo com a regra de Lowenstein (SILVA, 2010). De acordo com Flanigen (1980), as zeólitas são classificadas, conforme a composição química, em:

I- Zeólitas de baixa sílica ($\text{Si}/\text{Al} \leq 2$);

II- Zeólitas de sílica intermediária ($2 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 5$);

III- Zeólitas de alta sílica ($\text{Si}/\text{Al} > 5$)

De modo geral, as zeólitas com baixa relação Si/Al têm as maiores capacidades de troca iônica, apesar de algumas exceções, devido à presença de impurezas (BRECK, 1984). Colella (1996) verificou que zeólitas com baixa razão Si/Al possuem carga estrutural relativamente elevada e preferência de maior valência e de raio atômico pequeno, pelo fato de existir distância média menor entre os sítios aniônicos (Al_2O) adjacentes da estrutura zeolítica (BOSCO *et al.*, 2004). Em reações de craqueamento catalítico e de isomerização, é mais comum utilizar-se como catalisadores zeólitas de alta relação Si/Al, pois esses materiais apresentam elevada acidez e uma boa estabilidade térmica (SZOSTAK, 1998).

Portanto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar por método hidrotérmico a zeólita ZSM-12 com diferentes razões silício/alumínio altas e caracterizar suas propriedades físico-químicas, para serem posteriormente aplicadas como catalisadores em reações de conversão de hidrocarbonetos.

METODOLOGIA

Obtenção da ZSM-12

Este trabalho foi realizado em parceria com o Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

A síntese da zeólita ZSM-12 seguiu os procedimentos propostos por Araújo *et al.* (2005) utilizando os seguintes reagentes como material inicial: Sílica gel (Merck), Hidróxido de sódio (Merck), Pseudoboemita (Catapal B-Vista) e Cloreto de Metiltrietilamônio (MTEACl-Sigma) como direcionador orgânico. Estes reagentes foram combinados para obter um gel com as seguintes proporções estequiométricas molar: $20\text{MTEA} : 10\text{Na}_2\text{O} : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2 : 2000\text{H}_2\text{O}$, com $x = 0.50, 1, \text{ e } 2$, respectivamente. Os valores de x foram selecionados para obter misturas reacionais de razão molar de Si/Al iguais a 100, 50, e 25, respectivamente. O procedimento de preparação do gel envolveu as seguintes etapas:

1. Dissolveu-se o NaOH em metade da água destilada necessária para a síntese;
2. Adicionou-se a pseudoboemita, seguida de aquecimento a 70°C, sob agitação por 1h (Solução A);
3. Dissolveu-se o MTEACl na água destilada restante (Solução B);
4. Misturou-se as soluções A e B, com o sistema sob forte agitação durante 20min temperatura ambiente;
5. Adicionou-se a sílica gel à suspensão obtida no item 4, seguida de agitação por 2hs temperatura ambiente.

O gel foi transferido para autoclaves de teflon revestidas de aço inoxidável e aquecido a 140°C sob pressão autógena em condições estáticas durante 6 dias. Após a cristalização, a autoclave foi removida da estufa, resfriada a temperatura ambiente, em seguida transferiu-se seu conteúdo para um becker contendo 100 mL de água destilada sendo submetido a banho de ultrassom por 25 minutos. Posteriormente filtrou-se o conteúdo a vácuo, lavando cuidadosamente com água destilada e fazendo-se medidas de pH (inicialmente tinha pH básico que com sucessivas lavagens ficou neutro, encerrando a lavagem), por fim o material foi seco em estufa a 100°C por 12 horas.

Para eliminar as moléculas de agente orgânico direcionador de estrutura do interior dos poros da zeólita, foi executado um procedimento de calcinação em dois estágios, onde as amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 550 °C em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 100 mL min⁻¹). Após a temperatura atingir 550 °C manteve-se o sistema nestas condições por 1 hora. Em seguida, o fluxo de N₂ foi substituído por ar sintético na vazão de 100 mL min⁻¹ e o sistema foi mantido nestas condições por 9 horas. As amostras sintetizadas foram codificadas com as iniciais DN, seguido de um número ordinal, DN-1, DN-2 e DN-3 com R. Si/Al igual a 25, 50 e 100 respectivamente.

Técnicas de Caracterizações dos Materiais

➤ **Difração de raios-X (DRX)**

Utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX) para identificar a estrutura-cristalina, e detectar alguma fase cristalina indesejada à estrutura da zeólita ZSM-12. Foi empregado o método do pó. O equipamento utilizado foi um modelo Mini Flex II, marca RIGAKU, aplicando radiações de $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 30 mA. A abertura da fenda foi de $0,15^\circ$ e o feixe foi defasado em relação a amostra com velocidade de 2°min^{-1} e passo de $0,02^\circ$, sendo os dados coletados em alto ângulo em uma faixa de graus 2θ de 5 a 50° .

➤ **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada com o objetivo de observar morfologicamente a agregação do material sintetizado e a forma das partículas. Para isto, utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo MIRA3 FEG. Para a execução das análises, as amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono que se encontrava fixado no porta-amostra. Foram utilizadas ampliações variadas para a obtenção das imagens.

➤ **Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

Utilizou-se o equipamento Oxford EDS modelo MIRA3 FEG, como o objetivo de calcular a razão silício/alumínio (R. Si/Al) e comparar com a composição estequiométrica desejada para a síntese.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas medidas de DRX nas amostras de ZSM-12, a fim de identificar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, e identificar misturas de fases cristalinas. Para comprovar a estrutura cristalina da ZSM-12, fez-se uso do banco de dados internacional de zeólitas (*IZA - International Zeolite Association*). Portanto, a zeólita com estrutura ZSM-12 está codificada como MTW, seu padrão cristalográfico e a descrição de seus principais picos referentes aos planos cristalográficos (índices hkl) estão expostos na Figura 1.

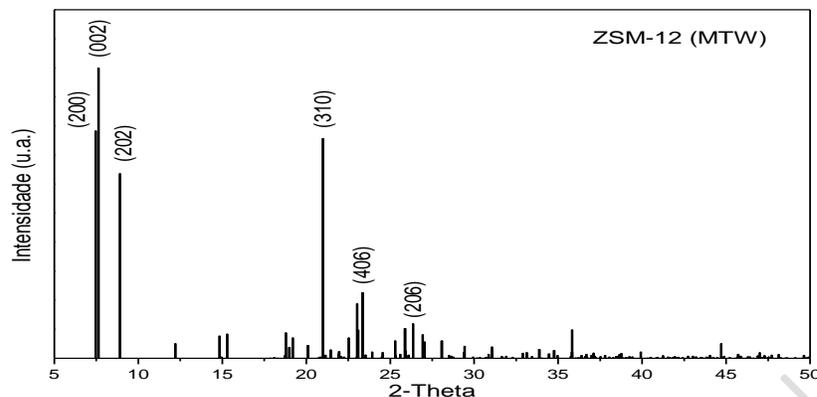


Figura 1: Difratograma do padrão cristalográfico da zeólita ZSM-12.

A Figura 2 mostra os difratogramas de todas as amostras de ZSM-12 sintetizadas em uma faixa de 2θ de 5 a 50°. Observa-se que todas as amostras apresentaram cristalinidade significativa referente a zeólita ZSM-12, pois os difratogramas apresentaram picos estreitos de elevada intensidade à alto ângulo. A elevada cristalinidade é definida por uma linha base retilínea, a qual indica ausência de material amorfo. Comprovou-se apenas a fase cristalina da ZSM-12 de acordo com a posição dos picos comparados ao padrão da IZA. A variação de intensidade dos picos para cada amostra pode representar uma característica de maior número de planos em determinada posição da partícula cristalina. Por exemplo, a amostra DN-1 apresenta maior intensidade do pico (202) em posição 2θ 8,90° comparada com as demais amostras, assim este fato deve-se a um crescimento cristalino com maior número de planos na direção (202).

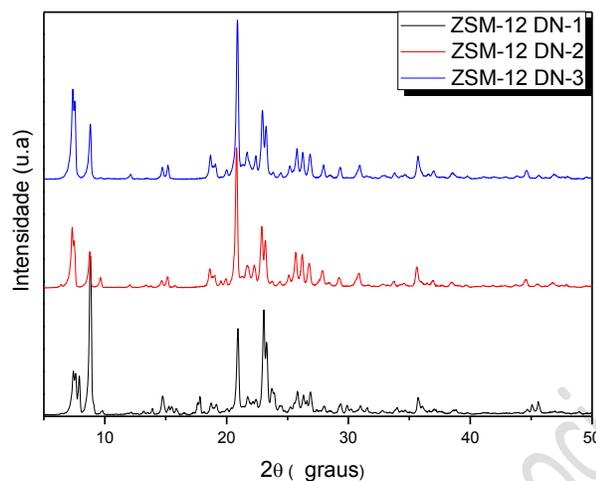


Figura 2: Difratoogramas das amostras ZSM-12 calcinadas

As imagens do MEV das zeólitas ZSM-12 demonstradas na Figura 3 indicam que a ZSM-12 é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos, conforme descrito na literatura (KAMIMURA *et al.*, 2011). As micrografias eletrônicas de varredura das amostras sintetizadas indicaram que estes materiais possuem cristalinidade significativa e são isentos de fases amorfas. As micrografias apresentadas corroboram com as análises de DRX, pois a presença de bastões prismáticos mais alargados (amostra DN-3) correspondem à semelhante proporção de intensidade de picos dos difratogramas.



Figura 3: Micrografias das amostras ZSM-12.

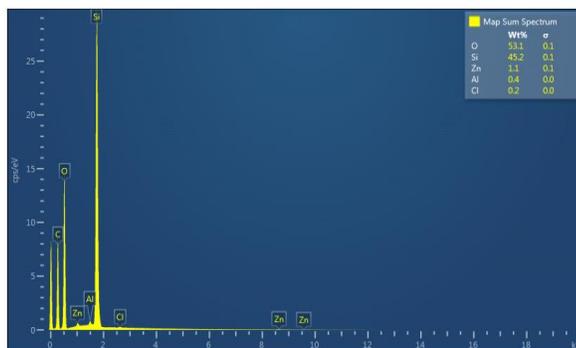


Figura 4: Gráfico de EDS representativo amostra pontual.

O uso em conjunto do EDS acoplado ao MEV foi de grande importância na caracterização da ZSM-12. O EDS forneceu os resultados semi-quantitativo observado na Figura 4. A partir da identificação de composição química de cada elemento foi possível calcular a razão molar Si/Al para cada amostra e comparar com os valores teóricos planejados, conforme demonstrado na Tabela 1. O método de síntese foi eficaz para incorporar o alumínio na estrutura da zeólita, de acordo com a proximidade dos valores reais aos teóricos. A variação da razão Si/Al modifica a estrutura da partícula zeolítica, entretanto a inserção crescente de alumínio na estrutura não se correlaciona com o crescimento dos planos cristalográficos da partícula. Os materiais podem ser utilizados como catalisadores para vários tipos de reações, pois os mesmos apresentam alta e baixa razão Si/Al.

Tabela1: Quantidades molares de Si/Al, razão de Si/Al teórica e real.

Amostras	Razão teórica de Si/Al	Razão real de Si/Al
DN-1	25	24,84
DN-2	50	46,30
DN-3	100	108

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ Todas as amostras apresentaram cristalinidade significativa referente a zeólita ZSM-12, pois os difratogramas apresentaram picos de elevada intensidade à alto ângulo. Também,

comprovou-se apenas a fase cristalina da ZSM-12 de acordo com a posição dos picos comparados ao padrão da IZA;

- ✓ As micrografias de varredura das zeólitas ZSM-12 indicam que a ZSM-12 é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastões prismáticos bem definidos e que estes materiais possuem cristalinidade significativa e são isentos de fases amorfas, conforme descrito na literatura;
- ✓ O método de síntese empregado neste trabalho é eficiente para se obter a zeólita ZSM-12, com diferentes razões Si/Al;
- ✓ A partir da identificação de composição química de cada elemento foi possível calcular a razão molar Si/Al para cada amostra e comparar com os valores teóricos planejados;
- ✓ Os materiais podem ser utilizados como catalisadores para vários tipos de reações, devido as diferentes razões de silício e alumínio e as propriedades cristalinas e estruturais demonstradas.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo suporte financeiro, ao laboratório de catalises ambiente e materiais-LACAM da UERN, ao laboratório de catálise e petroquímica-LCP da UFRN e ao laboratório de análises magnéticas e ópticas-LAMOp da UERN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A.S.; SILVA, A.O.S.; SOUZA, M.J. B.; COUTINHO, A.C.S.L.S.; AQUINO, J.M.F.B.; MOURA, J.A.; PEDROSA, A.M.G., Adsorption, 11, 2005.

BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e o processo de dessorção. **Ecl. Quím.**, v. 29, 47-56, 2004.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. John Willey & Sons, New York, 771. , 1984.

CALDEIRA, Vinícius Patrício da Silva. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita zsm-5 ausente de direcionador orgânica estrutural. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN 2011.

COLELLA, C. Ion Exchange equilibria in zeolite minerals. *Miner. Deposita*, v.31, 554-562, 1996.

FLANIGEN, E. M., 1980; In: REES, L. V.C. Proceedings of the fifth international conference on zeolites. London, p. 760-780, 1980.

International Zeolite Association-IZA. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/> acessado em 01 de outubro de 2014 as 19:00h.

KAMIMURA Y, TANAHASHI S, ITABASHI K, SUGAWARA A, WAKIHARA T, SHIMOJIMA A, OKUBO T. Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 744–750.

SARSHAR, Z.; ZAHEDI-NIAKI, M.H.; HUANG, Q.; EIC, M.; KALIAGUINE, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 2009.

SILVA, José Roberto da Júnior. Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese da zsm-12 com baixa concentração de direcionador orgânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFAL, Maceió (AL), 2010.

SZOSTAK, R., *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*, New York: Van Nostrand Reinhold, p. 60, 1998.

Gil, B.; Mokrzycki, Ł.; Sulikowski, B.; Olejniczak, Z.; Walas, S., **Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties.** *Catalysis Today* 152 p. 24–32, 2010.

ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P.G., *Catalysis Letters*, 60, 1999.

YOO, K.; GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P.G., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 2005.