

## Síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos do tipo ZSM-12 utilizando diferentes fontes de alumínio

Marília R. F. S. Moraes<sup>1</sup>, Daniela B. Jesus<sup>1</sup>, Consuelo D. Santos<sup>2</sup>, Sanny W. M. Machado<sup>2</sup>, Anne M. Garrido Pedrosa<sup>2</sup> e Marcelo J. B. Souza<sup>1</sup>

*Universidade Federal de Sergipe, <sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, <sup>2</sup>Departamento de Química, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, Avenida Marechal Rondon, S/N, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão/SE, 49100-000.*

*(Recebido em 16 de julho de 2010; aceito em 04 de dezembro de 2010)*

---

Neste trabalho o objetivo principal foi sintetizar zeólitas do tipo ZSM-12 partindo de diferentes fontes de alumínio, utilizando o método hidrotérmico e caracterizar os catalisadores sintetizados por difração de raios-X, análise térmica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os difratogramas de raios-X evidenciaram a formação de zeólita da família pentasil cristalinas. As curvas termogravimétricas e os espectros FTIR foram utilizados para monitorar a remoção do direcionador e para monitorar a manutenção da estrutura zeolítica.

Palavras-chave: Síntese, caracterização, ZSM-12.

In this work, the main objectives was synthesize and characterize ZSM-12 zeolites from different source of aluminium, using hydrothermal method and characterize the catalysts synthesized by X-ray diffractions, thermal analysis and infrared absorption spectroscopy. The X-ray difratograms showed the formation of zeolites of the family pantasil crystalline. Thermogravimetric curves and FTIR spectra were utilized by monitoring the remotion of template and by monitoring a maintain of zeólita structure.

Keywords: Synthesis, characterization, ZSM-12.

---

### 1. INTRODUÇÃO

A introdução de catalisadores em numerosos processos de refino do petróleo e na indústria petroquímica está na base de numerosos progressos realizados nos últimos 50 anos a nível ambiental e econômico [1-2]. Este desenvolvimento conquistou também a Química Fina e neste sentido inúmeros estudos têm sido realizadas para obtenção de catalisadores mais eficazes [3-4].

Devido sua acidez adequada e sua estabilidade hidrotérmica, um grande número de reações químicas nas refinarias e na indústria petroquímica é catalisado por zeólitas. No entanto, o uso amplo das zeólitas em processos industriais pode ser limitado devido a custo de manufatura do catalisador, incluindo neste custo o método de síntese e o rendimento da síntese na formação da estrutura desejada. Muitos estudos têm sido realizados para avaliar estas questões [2, 4, 5].

Nas décadas de 1940 e 1950, as pesquisas sobre as propriedades da zeólitas tomaram grande impulso. Em 1962, teve aplicação pioneira em processos de craqueamento de petróleo, e as zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta [2, 5-6]. Pode-se destacar alguns processos industriais catalisados por zeólitas: isomerização de xileno, a alquilação de benzeno, a produção de gasolina a partir do metanol e o hidrocrackeamento, entre outros. Outros usos e aplicações são descritos na literatura como, por exemplo: nos processos de adsorção e separação de gases, aditivos para o solo, agente dessecante, suplemento alimentar para animais, trocadores iônicos e etc [2,6-7].

As vantagens trazidas pelas zeólitas estão relacionadas ao aumento da seletividade, sendo que o aumento no rendimento do produto final resulta avanços promissores para indústria, como

exemplo, pode-se citar o processo de craqueamento catalítico. O aumento notável do rendimento da gasolina e diminuição da seletividade em coque em virtude da substituição da sílica-alumina por zeólitas [8].

Por definição, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ), unidos entre si, através de átomos de oxigênio. Os canais e cavidades são dimensões moleculares, nos quais se concentram moléculas de água, adsorbatos e cátions compensadores de cargas (cargas negativas criadas pela presença de  $AlO_4^-$  na estrutura). Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura porosa, a qual permite que este material tenha uma superfície externa muito grande comparada com a externa [2, 6, 9].

A zeólita ZSM-12 é um membro da família pentasil, um tipo de zeólita sintética desenvolvida pela Móbil Company, sendo as primeiras zeólitas a apresentar estruturas com anéis de cinco tetraedros com unidade básica de formação de suas redes cristalinas. Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12 [10-12]. Uma variedade de cátions orgânicos, tal como sais de tetraalquilamônio quaternários são indicadas para atuar como direcionador orgânico na síntese da ZSM-12. Compostos do tipo cloreto de tetrametilamônio (TEACl), brometo de tetraetilamônio (TEABr), hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), brometo de metil-trietilamônio (MTEABr), tem sido frequentemente utilizados como direcionadores orgânicos [10, 12].

As propriedades catalíticas das zeólitas dependem das condições operatórias escolhidas para levar a cabo as transformações desejadas e também das propriedades físicas, químicas e físico-químicas das zeólitas. Dentre as características que determinam as propriedades catalíticas estão: o grau de cristalização da estrutura; a composição química global, e a composição da malha elementar; entre outras [2, 9].

Neste trabalho, catalisadores zeolíticos com potencial aplicação em processos da indústria do petróleo foram sintetizados pelo método hidrotérmico com modificações e utilizando-se diferentes fontes de alumínio e em seguida foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica. Estas técnicas foram realizadas com o objetivo de investigar o sucesso do procedimento de síntese na obtenção da zeólita desejada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O ponto de partida para preparação dos catalisadores zeolíticos do tipo NaZSM-12 foi a seleção dos materiais utilizados para síntese. Dentre os quais estão: a sílica amorfa ( $SiO_2$ , Carvahães), como fonte de silício; o hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), como fonte de sódio; o hidróxido de alumínio  $Al(OH)_3$  da Sigma como fonte de alumínio; alternativamente também foi utilizado a pseudobohemita como fonte de alumínio; o cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl, Sigma) como direcionador estrutural e água destilada. A razão Si/Al da zeólita sintetizada foi de 50.

O procedimento de síntese consistiu em dissolver o hidróxido de sódio na metade da quantidade da água requerida sob agitação por aproximadamente 20 minutos. Após este tempo foi adicionado a fonte de alumínio na solução e o sistema foi mantido a temperatura ambiente sob agitação por mais 1 hora (solução 1). A solução 2 foi obtida dissolvendo-se a massa do direcionador cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) no restante da água requerida para síntese a temperatura ambiente e agitando-se por 20 minutos. As soluções 1 e 2 forma misturadas mantendo o sistema por agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado a fonte de silício com agitação por mais 2 horas. A mistura foi colocada em vasos de teflon revestido em aço inox, onde foi cristalizada a uma temperatura 140 °C numa estufa por um período de 144 horas. Após retirar da estufa o material foi lavado até pH atingir o valor de 7, seco em estufa a 100 °C por 2 horas. Os materiais foram e dnominados de C6 (quando durante a síntese utilizou-se pseudobohemita como fonte de alumínio) e D6 (quando durante a síntese utilizou-se  $Al(OH)_3$  como fonte de alumínio).

As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica. As análises de difração de raios-X foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro da marca Rigaku. O geradores de tensão foram ajustados para 30 KV e 15 mA, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura ( $2\theta$ ) de  $5^\circ$  a  $55^\circ$ , a um passo de  $0,02^\circ/s$ . Esta análise foi feita com objetivo de obter um conhecimento preliminar sobre a formação da fase cristalina da zeólita após a cristalização. Os espectros de absorção na região no infravermelho foram obtidos para as amostras sintetizadas. Esses materiais foram misturados com KBr seco, e posteriormente prensados para preparar uma pastilha. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de  $6 \text{ ton.cm}^{-2}$  formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum BX. As curvas termogravimétricas foram obtidas nas seguintes condições: temperatura inicial de  $30^\circ\text{C}$ ; temperatura final de  $900^\circ\text{C}$ ; taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; e atmosfera de  $\text{N}_2$ , utilizando um analisador térmico da TA instrument.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas foram obtidos com o objetivo de verificar a formação da estrutura da zeólita desejada.

Na Figura 1 pode ser visto os difratogramas de raios-X das zeólitas obtidas. Estes difratogramas foram analisados e comparados com fichas padrão de um material com estrutura ZSM-12. Ao comparar as reflexões desses difratogramas com uma ficha padrão do banco de dados JCPDS, é possível observar que as amostras são formadas por um material com estrutura do tipo ZSM-12. As duas reflexões observadas a  $2\theta = 7,55^\circ$  e  $2\theta = 8,95^\circ$  são indicativos da zeólita ZSM-12. Contudo, entre os ângulos  $12^\circ$  e  $22,5^\circ$ , constata-se a presença de picos não característicos da ZSM-12, mas sim da ZSM-5. Os resultados obtidos indicam que o método de síntese empregado foi satisfatório para a produção da zeólita desejada, porém para obtenção da zeólita pura ainda será necessário otimizar além da fonte de alumínio a fonte de silício. As duas fontes de alumínio utilizadas são satisfatórias para obtenção da zeólita estudada, porém a amostra C6 mostrou uma maior quantidade de picos característicos da ZSM-12 do que a amostra D6 indicando assim ser mais adequada para síntese deste material.

Os espectros de absorção na região do infravermelho têm origem nos diferentes modos de vibração e rotação de moléculas e grupos funcionais. Os espectros de absorção na região de  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  foram obtidos para as zeólitas não calcinadas e os resultados estão apresentados na Figura 2 e na Tabela 1.

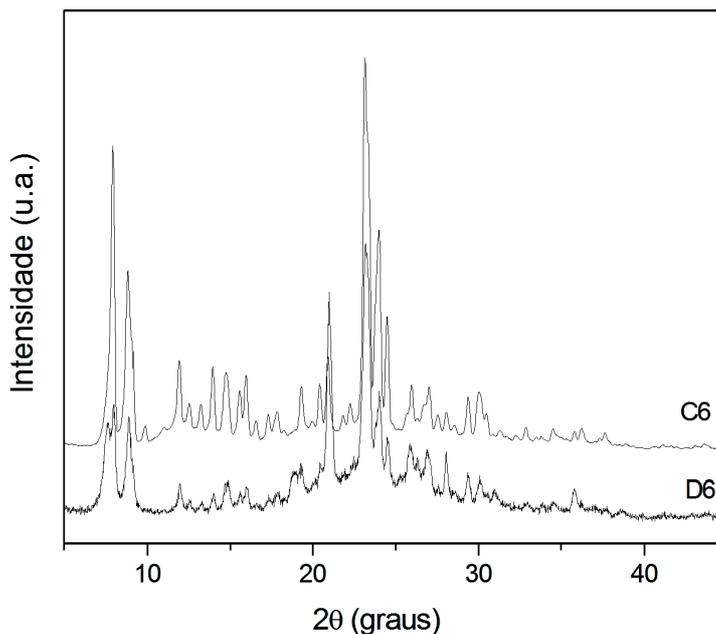


Figura 1: Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas utilizando diferentes fontes de alumínio, onde C6 = pseudoboehemita e D6 = hidróxido de alumínio.

As bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros  $\text{TO}_4$  e as referentes às ligações entre os tetraedros foram observadas nas zeólitas estudadas. A vibração em  $1642$  e  $1632\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma banda de deformação de água adsorvida. A banda observada na região de  $1000$ - $1100\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligações externas dos tetraedros e a observada em torno de  $540$ - $560\text{ cm}^{-1}$  é devida a ligações internas dos tetraedros das estruturas zeolíticas. A banda observada em  $790$  é atribuída a ligação C-Cl devido a presença do MTEACl.

Tabela 1: Principais bandas observadas nos espectros FTIR das zeólitas sintetizadas utilizando diferentes fontes de alumínio, onde C6 = pseudoboehemita e D6 = hidróxido de alumínio.

Amostra zeolítica	Principais Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )			
C6	1226	1086	790	560
D6	1224	1076	793	542

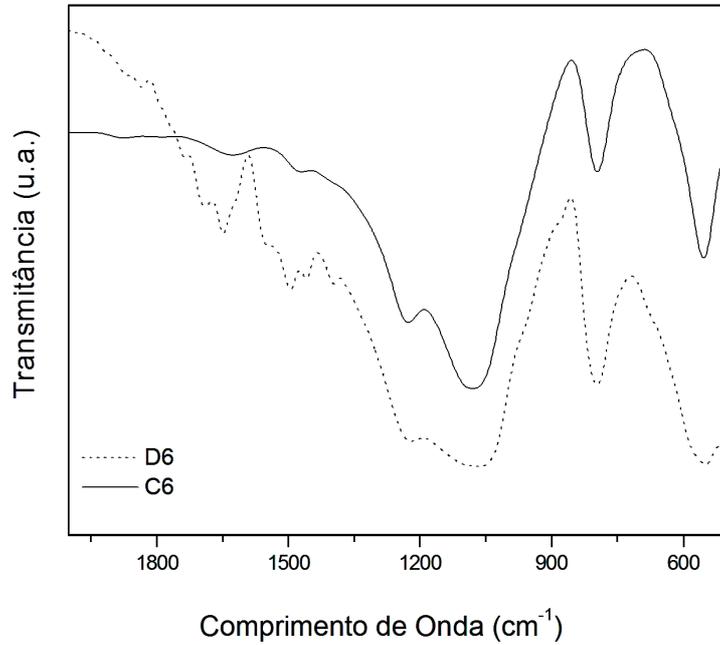


Figura 2: Espectros FTIR das zeólitas sintetizadas utilizando diferentes fontes de alumínio, onde C6 = pseudoboehemita e D6 = hidróxido de alumínio.

A Figura 3 mostra as curvas termogravimétricas para as zeólitas sintetizadas não calcinadas. As curvas termogravimétricas apresentadas exibem três regiões de perda de massa: (I) a 30 °C, (II) 200 °C e (III) a 450 °C.

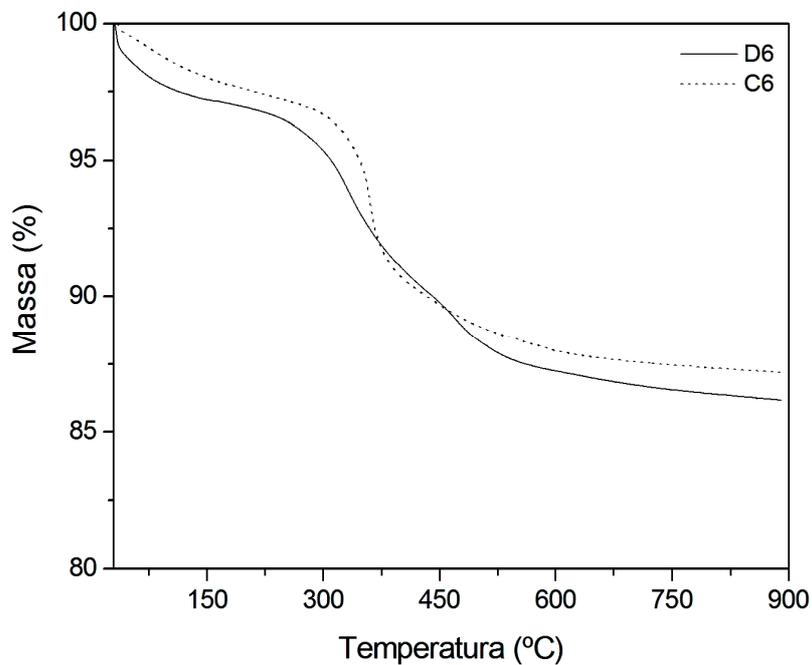


Figura 3: Curvas Termogravimétricas das zeólitas sintetizadas utilizando diferentes fontes de alumínio, onde C6 = pseudoboehemita e D6 = hidróxido de alumínio.

Estas perdas de massa estão relacionadas aos estágios de desidratação e decomposição do direcionador. Com base nos dados da literatura para a remoção MTEA<sup>+</sup> dos poros da zeólita ZSM-12 [7], podem ser feitas as seguintes observações sobre a perda de massa visto na Figura 3:

(I) A perda de massa observada na faixa de 30-200 °C pode ser atribuída a dessorção de água intracristalina;

(II) Saída do MTEA<sup>+</sup> ligado fracamente à superfície e aos poros da ZSM-12, de 200 a 450°C;

(III) E a terceira região de perda de massa é devido a decomposição do direcionador MTEA<sup>+</sup> fortemente ligado à superfície e saída dos fragmentos orgânicos (possivelmente compensando cargas na estrutura), entre 450 e 650°C.

A aproximadamente 550 °C o material adquire composição estável indicando que nesta temperatura ocorre a total decomposição do direcionador dos poros das zeólitas estudadas. A pequena perda de massa observada na faixa de 550-650 °C é devido a saída lenta do restante do direcionador e devido ao baixo fluxo de gás utilizado nos experimentos.

#### 4. CONCLUSÃO

As curvas termogravimétricas foram utilizados 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.

A análise feita dos espectros de absorção na região do infravermelho evidenciou as bandas características de estrutura zeolíticas e bandas devido a presença do direcionador estrutural dentro dos poros da estrutura zeolítica.

Através da análise dos difratogramas de raios-X foi observado que a zeólita ZSM-12 foi sintetizada com êxito através do método hidrotérmico e dos reagentes utilizados. As condições de síntese utilizadas e os reagentes escolhidos levam a obtenção de um material cristalino e com a fase desejada, cujos difratogramas de raios-X apresentaram-se os picos característicos da zeólita ZSM-12, porém para obtenção da zeólita pura ainda será necessário otimizar além da fonte de alumínio a fonte de silício.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio e bolsas concedidas.

- 
1. RIBEIRO, F. R.; RODRIGUES, A. E.; ROLLMAN, L. D. Zeolites: Science and Technology. Amsterdam, 1984.
  2. GUINNET, M.; RIBEIRO, F. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
  3. VAN STATEN, R.A.; KRAMER, G.J. Reactivity theory of zeolitic Brønsted acidic sites. *Chemical Reviews* 95, 637-660, 1995.
  4. WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131: 175-188 (2000).
  5. LUNA, F. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova* 24: 6 (2001).
  6. CORMA, A. Zeolite microporous solids: synthesis, structure and reactivity, ed. E. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. Ribeiro, *Kluwer* 352: 373-436 (1992).
  7. GARRIDO PEDROSA, A. M. ; SOUZA, M. J. B. ; MELO, D. M. A. ; SILVA, A. O. S. ; ARAUJO, A. S. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite.. *Catalysis Communications* 7: 791-796 (2006).
  8. SOUZA, M. J. B. ; PEDROSA, A. M. G. ; FERNANDES, F. A. N. ; ARAUJO, A. S. . Selective cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite. *Fuel Processing Technology* 89: 819-827 (2008).
  9. BRECK, D. W. Zeolite molecular sieve. John Wiley and Sons, New York, 1974.
  10. SZOSTAK, R. Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

- 
11. WEI, X.; SMIRNIOTIS, G.P. Synthesis and characterization of mesoporus ZSM-12 using carbon particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 89: 170–178 (2006).
  12. ROSINSKI, E. J.; RUBIN, M. K. U. S. Patent 3 832 449, 1974.