

Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5

Valmir Calsavara, Carla Kazumi Carrascoza Yoshida, Henrique Delfante de Pádua Cardoso e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil. *Author for correspondence.

RESUMO. Diversas metodologias de síntese de zeólita ZSM-5 propostas na literatura foram avaliadas. A caracterização das amostras sintetizadas foi feita por absorção atômica, espectroscopia no infra-vermelho, difração de raios X e análise de área superficial. Diversos parâmetros foram envolvidos, como fonte e ordem de adição dos reagentes, tipo de direcionador de estrutura, razões molares no meio reacional, utilização de sementes, tempo e temperatura de cristalização. A utilização de etanol em substituição aos direcionadores nitrogenados, aliada ao emprego de sementes em proporção bem superior ao indicado na literatura, levou a uma metodologia de síntese de ZSM-5 que se mostrou produtiva e com boa reprodutibilidade. As caracterizações das amostras obtidas confirmaram a obtenção da zeólita ZSM-5, com boa cristalinidade. As zeólitas sintetizadas puderam ser utilizadas com sucesso como sementes de cristalização em novas sínteses.

Palavras-chave: zeólitas ZSM-5, síntese, sementes de cristalização.

ABSTRACT. Study of the methodology of ZSM-5 zeolite synthesis. Methodologies of ZSM-5 zeolite synthesis proposed in the literature were evaluated. Characterization of the synthesized samples was done by atomic absorption, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and surface area analysis. Several parameters, such as source and order of addition of reagents, nature of template, molar ratios in the reaction medium, seeding, time and temperature of crystallization, were analyzed. The use of ethanol instead of nitrogenated templates, combined with the use of a seed proportion well above that recommended in the literature led to a methodology of ZSM-5 synthesis that was found to be productive and with good reproducibility. The characterization of the obtained samples confirmed the production of ZSM-5 zeolite with a good crystallinity. The synthesized zeolites have been used successfully as crystallization seeds in new syntheses.

Key words: ZSM-5 zeolites, synthesis, crystallization seeds.

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, como em sistemas de adsorção e processos catalíticos, podendo-se destacar o craqueamento do petróleo. Na década de 70, a alta do preço do petróleo estimulou a corrida a fontes alternativas de combustíveis e à produção de gasolina sintética. Neste contexto, com a finalidade de produzir gasolina a partir do metanol, foi patenteada pela Mobil (Argauer e Landolt, 1972) a zeólita ZSM-5, do tipo pentasil, com um sistema poroso de canais retos com abertura $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ e canais sinusoidais com abertura de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$. As aplicações da ZSM-5 foram se ampliando, tendo-se estudado inclusive a

sua incorporação no catalisador de craqueamento catalítico (Adewuyi, 1997).

A síntese de zeólitas tem sido considerada em termos dos diversos fatores que influenciam a composição e a qualidade dos produtos obtidos, como natureza dos reagentes, composição e maneira de preparar a mistura reacional, temperatura, pressão e tempo de cristalização (Barrer, 1985). As fontes e a proporção de sílica e alumina, a presença de cátions inorgânicos, o teor de água e a concentração de íons hidroxila são muito importantes na definição do produto obtido, bem como na velocidade e mecanismo de cristalização (Szostak, 1989; Mostowicz e Sand, 1982; Erdem e Sand, 1979). A presença de cátions orgânicos na mistura reacional pode ter diversos efeitos na síntese (Szostak, 1989),

principalmente como direcionadores de estrutura ("templates"). Vários cátions orgânicos nitrogenados foram utilizados na síntese de ZSM-5, como tetrapropilamônio (Argauer e Landolt, 1972), n-propilamina (Rubin *et al.*, 1979) e dietanolamina (Forbes e Rees, 1995). Narayanan *et al.* (1995) compararam a atividade catalítica de ZSM-5 sintetizada com e sem direcionadores de estrutura (tetrapropilamônio). As amostras preparadas sem o tetrapropilamônio foram mais ativas na alquilação da anilina. A substituição dos compostos orgânicos nitrogenados, bastante tóxicos e caros, pelo etanol como direcionador de estrutura mostrou-se interessante, como nos trabalhos de Costa *et al.* (1987) e Lam (1987), onde também se estudou a utilização de sementes de cristalização.

No presente trabalho buscou-se a adaptação de alguns métodos de síntese da zeólita ZSM-5, de forma a desenvolver uma metodologia prática e simples e com boa reprodutibilidade.

Material e métodos

Como fonte de alumínio foram utilizados cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Como fonte de silício foram testados silicato de sódio coloidal MPH-300 da ICI Brasil (7,8% Na_2O , 26,5% SiO_2 , 65,7% H_2O em massa), sílica coloidal MD-111 da Nalco (0,6% Na_2O , 24,6% SiO_2 , 74,8% H_2O em massa) e um silicato de sódio cristalino. Trietanolamina, n-butilamina e etanol foram utilizados como direcionadores de estrutura. Além disso, também foram usados hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e água deionizada. Com exceção das fontes de silício, todos os reagentes foram de grau P.A. As amostras de ZSM-5 utilizadas como sementes de cristalização foram a zeólita comercial CBV-8020 fabricada pela PQ Corporation, cedida pelo PEQ/Coppe/UFRJ e a amostra SR98 cedida pelo Cenpes/Petrobras.

Após o preparo da mistura reacional de acordo com cada procedimento, o material foi colocado em cápsulas de PTFE inseridas em reatores de aço inoxidável, levados à estufa para cristalização sob pressão autógena (método estático). Decorrido o tempo estabelecido para a reação, o material foi filtrado em funil de Buchner, lavado e seco a 383K. Algumas amostras foram calcinadas, em forno tipo mufla, por 4 horas a 773K.

A caracterização do material sintetizado foi feita por espectrofotometria de absorção atômica (AA), medida de área superficial (BET), espectroscopia no infra-vermelho (IV) e difração de raios X (DRX). Para a absorção atômica utilizou-se um equipamento Varian AA-10 Plus. Para a área superficial, pelo

método BET, foi utilizado o equipamento CG-2000. As análises no infra-vermelho (FTIR) foram realizadas no DQI/UEM, varrendo-se a região de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de DRX foram efetuadas no PQI/EPUSP e no DEQ/UFSCar, com as condições de análise: tensão 40 kV, corrente 20mA, radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura (2θ) de 5 a 40°. Para o cálculo de cristalinidade das amostras considerou-se a razão das bandas a 550 cm^{-1} e 450 cm^{-1} no infra-vermelho e o somatório das intensidades dos picos característicos de DRX na faixa de 2θ entre 22 e 25°. Em ambos os casos a cristalinidade de 100% foi atribuída à zeólita de partida utilizada como semente em cada série.

Uma primeira série de sínteses (série A) foi efetuada pelo método A proposto por Rodrigues (1992), que é uma modificação da patente de Rubin *et al.* (1979). A solução contendo a fonte de alumínio e parte da água foi adicionada lentamente à solução contendo a fonte de silício e o restante da água. Em seguida foi adicionado o direcionador e por último o ácido sulfúrico, neste caso diluído a 25%, sempre mantendo a agitação. As razões molares utilizadas nesta série foram $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,28$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$, $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,58$ e $\text{Amina}/\text{SiO}_2=0,40$. A cristalização se deu a 443K por 48 horas. A Tabela 1 especifica os reagentes utilizados nesta série.

Tabela 1. Reagentes para a série A de sínteses

Síntese	Fonte de Al	Fonte de Si (silicato)	Direcionador
A1	AlCl_3	Coloidal	TEA ^a
A2	AlCl_3	Cristalino	TEA
A3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Coloidal	NBA ^b
A4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Cristalino	NBA
A5	AlCl_3	Coloidal	NBA
A6	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Coloidal	TEA

^a Trietanolamina; ^b n-Butilamina

Na segunda série de sínteses (série B) verificou-se a atuação do etanol como agente direcionador, com ou sem a adição de sementes de cristalização, conforme as referências de Costa *et al.* (1987) e Lam (1987). Este último recomenda a mesma seqüência de adição de reagentes da série A, dispersando-se previamente as sementes na água a ser utilizada. Já Costa *et al.* (1987) recomendam a dispersão das sementes na solução de silicato, enquanto o ácido sulfúrico e o etanol são adicionados à fonte de alumínio, antes da sua adição à fonte de silício. A Tabela 2 descreve as características de alguns experimentos desta série. Como semente utilizou-se a CBV-8020.

Na terceira série de sínteses (série C), utilizando como semente a amostra SR98 calcinada por 4 horas a 773K ou suas derivadas, adotou-se novamente o

procedimento do exemplo 6a de Lam (1987), mas com um aumento significativo no teor de sementes. As condições experimentais desta série são descritas na Tabela 3. As variações nas razões molares foram decorrentes de pequenas alterações nas quantidades de ácido sulfúrico e sílica coloidal. Nas sínteses em que se utilizou a sílica coloidal Nalco MD-111, que tem um teor mínimo de Na_2O , foi feita uma compensação com hidróxido de sódio.

Tabela 2. Série B de sínteses, segundo Costa *et al.*, 1987 (1) e Lam, 1987 (2). Fonte de sílica: silicato coloidal MPH-300. Fonte de alumínio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Síntese	Ref.	Sementes (%massa sílica)	Condições	Razões molares			
				$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	OH^-/SiO_2	Etanol/ SiO_2
B1	1	-	20h/170°C	60	40	0,15	1,0
B2	1	-	46h/170°C	60	40	0,15	1,0
B3	1	20,0	46h/170°C	90	40	0,21	-
B4	2	0,007	72h/150°C	60	25	0,35	2,0
B5	2	0,025	96h/165°C	60	40	0,35	1,0
B6	2	0,025	96h/165°C	60	43	0,35	1,0
B7	2	0,025	96h/165°C	60	40	0,35	1,0

Tabela 3. Série C de sínteses, segundo o procedimento de Lam (1987). Fonte de alumínio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Cristalização a 165°C por 96 horas. Razão molar etanol/ SiO_2 =1,0

Síntese	Sílica coloidal	Sementes		Razões molares		
		%massa sílica	fonte	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	OH^-/SiO_2
C1	MPH-300	2,0	SR98 calc.	60	40	0,35
C2	MPH-300	3,5	SR98 calc.	60	40	0,35
C3	MPH-300	5,0	SR98 calc.	60	40	0,35
C4	MPH-300	2,0	SR98 calc.	60	40	0,36
C5	MPH-300	2,0	SR98 calc.	60	40	0,34
C6	MPH-300	2,0	SR98 calc.	54	43	0,33
C7	MPH-300	2,0	SR98 calc.	66	37	0,37
C8	MD-111	2,0	SR98 calc.	60	40	0,35
C9	MD-111	2,0	SR98 calc.	66	37	0,31
C10	MD-111	2,0	C8	60	40	0,35
C11	MD-111	2,0	C8 calcinada	60	40	0,35
C12	MPH-300	5,0	C3 calcinada	60	40	0,35
C13	MPH-300	5,0	C3 calcinada	60	40	0,34
C14	MD-111	5,0	C8 calcinada	60	40	0,35
C15	MD-111	5,0	C8 calcinada	60	40	0,34

Resultados e discussão

Na Tabela 4 são apresentadas as razões sílica/alumina determinadas por absorção atômica e as áreas superficiais (método BET) para as amostras das séries A e B, além das cristalinidades obtidas, quando possível, por infra-vermelho e por DRX. A Figura 1 mostra o espectro no infra-vermelho na região entre 400 e 1500 cm^{-1} da amostra A3, representativa da série A, em contraste com o da zeólita CBV-8020. Os espectros das amostras B3, B5 e B6 são mostrados na Figura 2. A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X da zeólita CBV-8020 e da amostra B6.

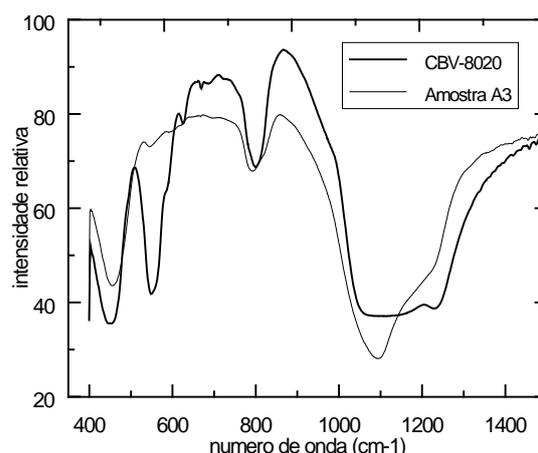


Figura 1. Espectros de transmitância no infra-vermelho da amostra A3 e da zeólita CBV-8020

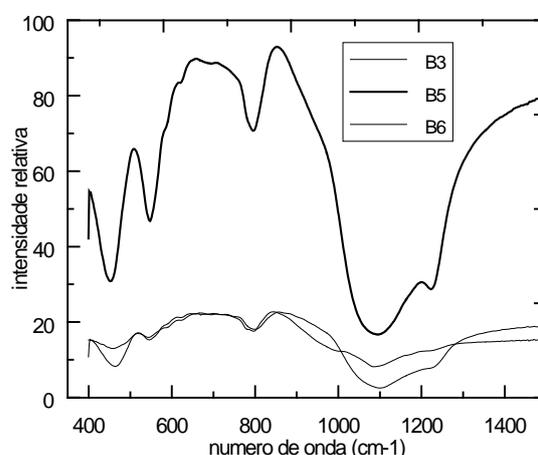


Figura 2. Espectros de transmitância no infra-vermelho das amostras B3, B5 e B6

Os espectros no infra-vermelho confirmam as bandas características das zeólitas ZSM-5 (Narayanan *et al.*, 1995; Kim e Ahn, 1991): 450 cm^{-1} (banda T-O); 550 cm^{-1} (anel duplo de 5 membros); 795 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 1100 cm^{-1} (vibrações assimétricas internas aos tetraedros). Nas amostras da série A, a banda a 550 cm^{-1} aparece bastante reduzida, concordando com a afirmação de que a presença de impurezas diminui a intensidade desta banda (Narayanan *et al.*, 1995). O difratograma de raios X da amostra A1, por exemplo, apresentou alguns picos diferentes do padrão e não identificados, como por exemplo o pico em $2\theta = 26,6^\circ$, de intensidade maior que os picos da região de 22 a 25°. A cristalinidade obtida tanto por infra-vermelho como por DRX foi de 75%. As sínteses em que se utilizou o silicato de sódio cristalino não tiveram sucesso, como se pode ver na Tabela 4 (amostras A2 e A4) pela baixa área superficial encontrada, além da baixa cristalinidade.

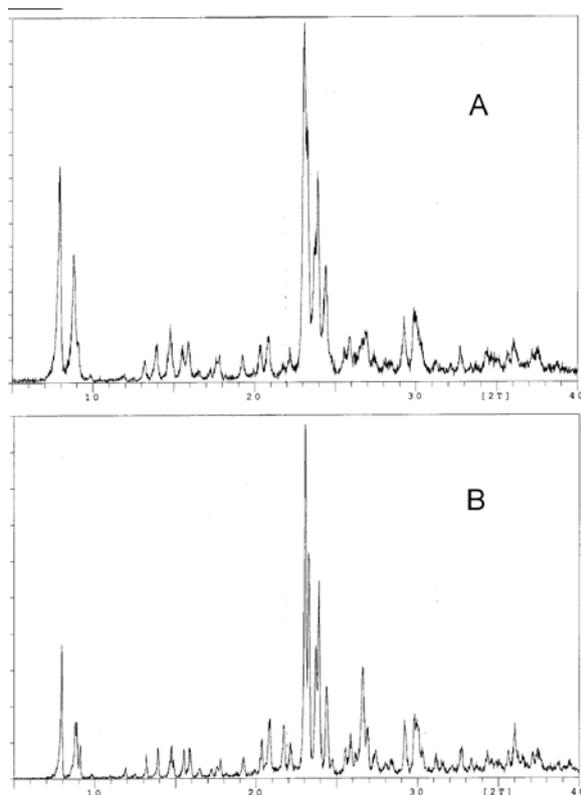


Figura 3. Difratogramas de raios X da zeólita CBV-8020 (A) e da amostra B6 (B)

Tabela 4. Características físico-químicas das séries A e B.

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar	Área BET (m ² /g)	Cristalinidade (%)	
			IV	DRX
CBV8020	76	417	100	100
A1	96	112	75	75
A2	28	30	47	nd
A3	86	96	45	nd
A4	24	20	41	nd
A5	118	nd	36	nd
A6	108	nd	42	nd
B1	59	51	- ^b	nd
B2	53	32	- ^b	nd
B3	67	172	89	65
B4	67	nd	- ^b	nd
B5	nd ^a	380	76	nd
B6	60	238	107	118
B7	nd	184	nd	nd

^a Não determinada (nd); ^b Banda a 550 cm⁻¹ não mensurável

Quanto à série B, os melhores resultados foram obtidos com as amostras B5 e B6. A amostra B6, apesar de apresentar um difratograma de raios X bem semelhante ao da zeólita CBV-8020 (Figura 3), com 118% na contagem de picos em relação a esta última, não mostrou um espectro no infra-vermelho muito bom, com bandas largas e de pouca intensidade (Figura 2). Já a amostra B5 apresentou um espectro no infra-vermelho muito semelhante ao da zeólita CBV-8020 (Figuras 1 e 2), além de uma

área superficial bem acima das demais, apesar da proporção entre as bandas a 550 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ ter indicado uma cristalinidade inferior.

Passando, então, para as sínteses com maior teor de sementes (série C), os principais resultados são mostrados na Tabela 5. A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X de algumas amostras, enquanto que alguns espectros no infra-vermelho na região entre 400 e 1500 cm⁻¹ são mostrados nas Figuras 5 e 6.

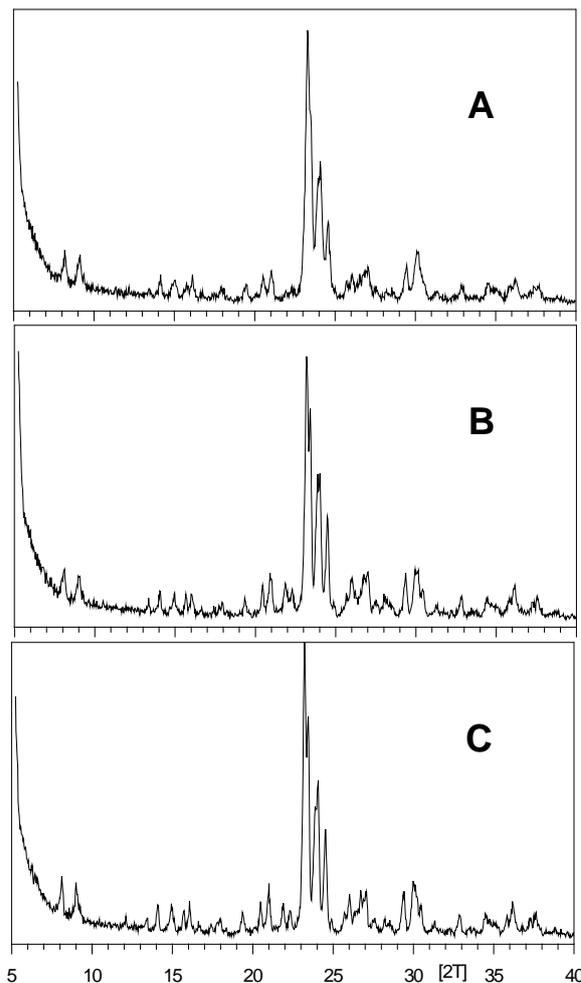


Figura 4. Difratogramas de raios X da zeólita SR98 calcinada (A) e das amostras C1 (B) e C8 (C)

Como se pode ver, a série C de sínteses produziu ótimos resultados. Pela contagem da intensidade dos picos de difração com relação à zeólita SR98, as amostras C1 e C8 apresentaram uma cristalinidade de 106% e 111%, respectivamente, apesar dos valores mais baixos no infra-vermelho. Além disso, várias sínteses foram repetidas diversas vezes, com boa reprodutibilidade (C1, C8 e C9), testando-se inclusive a utilização de uma única cápsula grande de PTFE (volume útil de 200 mL) ao invés de diversas

pequenas. Nestes casos, tanto a área superficial quanto a cristalinidade pelo infra-vermelho permaneceram numa faixa de variação de 10%, com exceção da repetição da amostra C9 com a cápsula de 200mL, cuja área superficial foi 20% menor. Os dois tipos de sílica coloidal utilizados, apesar de terem composições muito diferentes, deram bons resultados. A variação das razões sílica/alumina obtidas está de acordo com a patente de Lam (1987), na qual as sínteses 6a e 6b (repetições) apresentaram razões sílica/alumina 39 e 54, respectivamente. Em toda a série C de sínteses, as porcentagens mássicas estiveram na faixa de $2,1 \pm 0,2\%$ para Na_2O , $2,9 \pm 0,3\%$ para Al_2O_3 e $89,6 \pm 4,5\%$ para SiO_2 , perfeitamente de acordo com os resultados de Lam (1987).

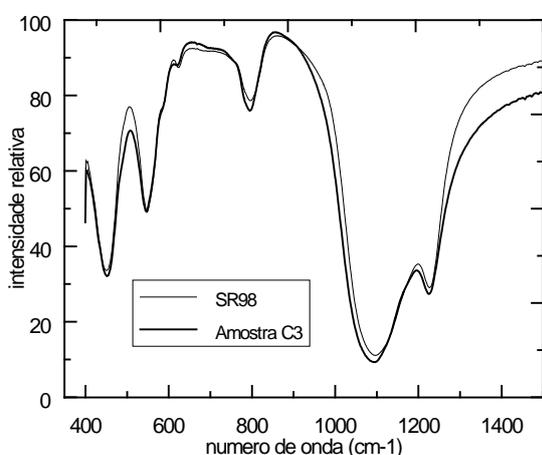


Figura 5. Espectros de transmitância no infra-vermelho da zeólita SR98 calcinada e da amostra C3

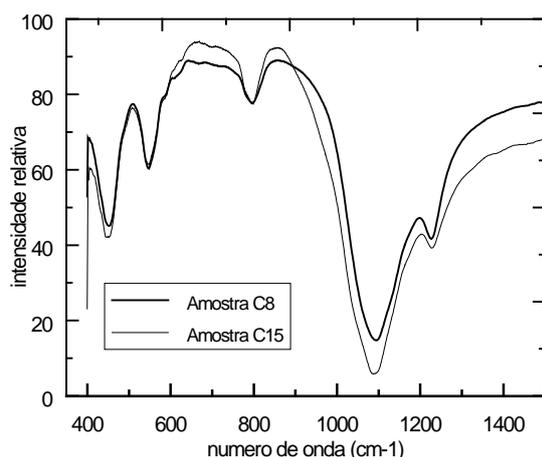


Figura 6. Espectros de transmitância no infra-vermelho das amostras C8 e C15

Uma observação interessante foi que a calcinação de diversas amostras da série C por 4 horas a 773K não alterou significativamente as suas características (além de uma perda de até 10% de cristalinidade,

comum a todas as amostras), ao contrário da zeólita SR98, cuja área superficial passou de $185 \text{ m}^2/\text{g}$ para $314 \text{ m}^2/\text{g}$ com a calcinação. No caso da SR98, esta variação é devida à eliminação dos direcionadores de estrutura (compostos orgânicos nitrogenados) resultantes da síntese. Como isto não ocorreu com o uso do etanol, é provável que sua eliminação seja mais fácil, ocorrendo já na etapa de secagem da torta a 383K. Uma comprovação deste fato foi a ausência das bandas correspondentes aos diferentes carbonos do etanol nos espectros no infra-vermelho das amostras sintetizadas. Esta característica representa mais uma vantagem da utilização do etanol em substituição aos compostos orgânicos nitrogenados na síntese da zeólita ZSM-5.

Tabela 5. Características físico-químicas da série C

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar	Área BET (m^2/g)	Cristalinidade (%)	
			IV	DRX
SR98	46	314	100	100
C1	49	249	87	106
C2	45	244	nd	nd
C3	56	266	95	nd
C4	nd ^a	225	nd	nd
C5	55	271	101	nd
C6	nd	266	nd	nd
C7	39	292	98	nd
C8	62	303	90	111
C9	59	300	94	nd
C10	53	260	nd	nd
C11	52	240	106	nd
C12	49	225	98	nd
C13	nd	220	115	nd
C14	53	243	97	nd
C15	57	260	86	nd

^a Não determinada (nd)

O sucesso das sínteses C10 a C15, conforme resultados apresentados na Tabela 5, indicou que não houve problemas na utilização de sementes de segunda geração (amostras produzidas no próprio laboratório atuando como sementes em outras sínteses equivalentes).

Referências bibliográficas

- Adewuyi, Y.G. Compositional changes in FCC gasoline products resulting from high level additions of ZSM-5 zeolite to RE-USY catalyst. *Appl. Catal. A:General*, 163:15-29, 1997.
- Argauer, R.J.; Landolt, G.R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. *US Patent*, 3,702, 886, 1972.
- Barrer, R.M. Synthesis of zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 24:1-26, 1985.
- Costa, E.; Uguina, M.A.; De Lucas, A.; Blanes, J. Synthesis of ZSM-5 zeolites in the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. *J. Catal.*, 107:317-324, 1987.

- Erdem, A.; Sand, L.B. Crystallization and metastable phase transformation of zeolite ZSM-5 in the $(\text{TPA})_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. *J. Catal.*, 60:241-256, 1979.
- Forbes, N.R.; Rees, L.V.C. The synthesis of ferrierite, ZSM-5, and theta-1 in the presence of diethanolamine: Experimental. *Zeolites*, 15:444-451, 1995.
- Kim, G.J.; Ahn, W.S. Synthesis and characterization of iron-modified ZSM-5. *Appl. Catal.*, 71:55-68, 1991.
- Lam, Y.L. Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5. *Patente brasileira PI 8506248*, 1985.
- Mostowicz, R.; Sand, L.B. Crystallization of ZSM-5 with relatively high $(\text{Me}_{2/n})_2\text{O}/(\text{TPA})_2$ reactant ratios. *Zeolites*, 2:143-146, 1982.
- Narayanan, S.; Sultana, A.; Krishna, K.; Meriaudeau, P.; Naccache, C. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. *Catal. Lett.*, 34:129-138, 1995.
- Rodrigues, M.G.F. *Síntese da ZSM-5 sem a formação de gel e sua atividade na alquilação do tolueno com metanol*. São Carlos, 1992. (Master's Thesis in Chemical Engineering) - Universidade Federal de São Carlos.
- Rubin, M.K.; Rosinski, E.J.; Plank, C.J. Synthesizing sodium crystalline aluminosilicate zeolites with primary amines. *US Patent 4,151,189*, 1979.
- Szostak, R. *Molecular sieves: principles of synthesis and identification*. New York: van Nostrand Reinhold, 1989.

Received on September 26, 2000.

Accepted on November 30, 2000.