

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM – 35 E AVALIZAÇÃO CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DO NO

ZSM-35 Zeolite synthesis and no decomposition catalytic evaluation

Sibele B. C. Pergher¹; Naiara Miotto²; Daniela Bresolin²; Fernanda Daiane Vaclavik³;
Camila Reis de Oliveira³; Ione Maluf Baibich³

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Lagoa Nova – Campus Universitário/Natal-RN. E-mail: sibelepergher@gmail.com.

² Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Câmpus Erechim. Erechim- RS.

³ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS.

Data do recebimento: 24/06/2014 - Data do aceite: 29/08/2014

RESUMO: A zeólita ZSM-35 foi sintetizada empregando dois diferentes métodos: um descrito pela IZA e outro pela sua patente. Em ambos os procedimentos foi estudado o tempo de cristalização e o sistema de agitação. Os materiais obtidos foram caracterizados por várias técnicas complementares: difração de raios X, análise textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. A zeólita ZSM-35 foi sintetizada com sucesso pelos dois métodos, entretanto materiais com maior cristalinidade foram obtidos seguindo o método da patente usando o sistema em agitação e tempos baixos. Finalmente, o catalisador Pd/ ZSM-35 foi preparado e testado. O mesmo apresentou boa atividade e seletividade na reação de decomposição do NO.

Palavras-chave: ZSM-35. Zeolitas. Síntese. Decomposição de NO.

ABSTRACT: The ZSM-35 zeolite was synthesized employing two different methods: one described by the IZA and the other one by its patent. The crystallization timing and the stirring system were studied in both procedures. The obtained materials were characterized by several complementary techniques: X-ray diffraction, textural analysis by nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. The ZSM-35 zeolite was successfully synthesized by both methods, however, materials with higher crystallinity were obtained following the patent method using the stirring system and low timing. Finally, a Pd/ ZSM-35 catalyst was prepared and tested. It presented good activity and selectivity in the reaction of NO decomposition.

Keywords: ZSM-35. Zeolites. Synthesis. NO decomposition.

Introdução

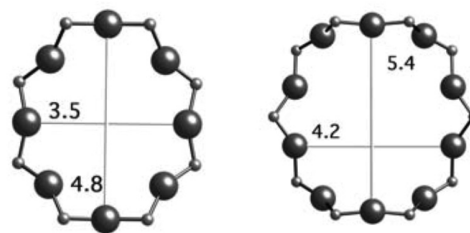
As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns entre si, tais como: alta área específica, capacidade de adsorção, centros ácidos, seletividade de forma, tamanho de poros e cavidades similares aos tamanhos das moléculas entre outras. A aplicação industrial das zeólitas está diretamente relacionada com sua composição química e sua estrutura cristalina porosa. Dentre as várias aplicações das zeólitas pode-se destacar seu emprego como: catalisadores, peneiras moleculares, adsorventes, tratamento de água dura (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000).

Estes minerais pertencem ao grupo dos tectosilicatos, (silicatos tridimensionais), que são constituídos por uma rede de tetraedros (SiO_4) e (AlO_4) entrelaçados entre si através dos átomos de oxigênio dos vértices. A rede tetraédrica adota uma configuração que forma cavidades intracristalinas de tamanho suficientemente grande para alojar cátions, que compensam o excesso de carga negativa da rede provocado pela presença de átomos de alumínio em coordenação tetraédrica, e também moléculas de água. A presença destas cavidades, capazes de alojar água e outros absorventes, é o que distingue as zeólitas de outros tectosilicatos densos, como os feldspato (MARTÍNEZ; PARIENTE, 2002).

A zeólita ZSM – 35 pertence a família da estrutura Ferrierita (FER), apresenta uma simetria ortorrômbica, com os seguintes valores de célula unitária $a = 19,156\text{Å}$, $b = 14,127\text{Å}$, $c = 7,489\text{Å}$ e sistema de poros bidimensionais (www.iza-online.org). O sistema contém dois canais unidimensionais, um canal de 10 membros, na direção [001] formando poros de $4,2 \times 5,4\text{Å}$, e outro canal de 8 membros, na direção [010] formando

poros de $3,5 \times 4,8\text{Å}$ (Figura 1). Estes dois tipos de canais estão perpendicularmente intersectados formando cavidades esféricas com tamanho de $6-7\text{Å}$ (BASTIANI et al., 2009). Esta zeólita tem na sua composição uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia entre 12 e 60.

Figura 1 - Esquema de tamanho de poros de 8 e 10MR da ZSM - 35.



Os compostos orgânicos usados como direcionadores de estrutura na preparação da ferrierita são alcanos – poliaminas, como 1,4 – diaminociclohexano, piperidina, pirrolidina, ciclohexilamina, e etilenodiaminas. Na patente da zeólita são usados como direcionadores pirrolidina e etilenodiamina. Na literatura, encontra-se sínteses que foram realizadas sem direcionadores. Porém os materiais sintetizados com o uso de direcionadores têm maior cristalinidade (FAN; GAO; DONG, 2006; XIE et al., 2009; XU et al., 1996).

A zeólita ZSM – 35 pode ser usada em uma grande variedade de reações de conversão de hidrocarbonetos, tais como: polimerização, aromatização e craqueamento. Também tem sido aplicada na redução catalítica de óxidos nítricos (FAN; GAO; DONG, 2006; XIE et al., 2009). Industrialmente, tem sido empregada na isomerização de 1 – buteno (PLANK; ROSINSKI; RUBIN, 1977; KUBACKA et al., 2005).

Entre os principais poluentes atmosféricos estão os compostos de nitrogênio, usualmente conhecidos como NO_x , estes são responsáveis pela emissão de 10 milhões de

toneladas por ano de poluentes na atmosfera sendo mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO.

A decomposição do óxido de nitrogênio utilizando metais de transição suportados em zeólitas é a solução mais atrativa para a redução dos óxidos de nitrogênio, pois este processo não requer adição de reagentes tais como hidrocarbonetos, amônia, CO e hidrogênio no controle das emissões de poluentes.

A zeólita ZSM – 35 por apresentar tamanho de poros intermediário, ideal para a molécula de NO, pode ser um bom suporte para reações catalíticas de decomposição deste óxido.

Neste sentido, o trabalho apresenta um estudo da síntese desta zeólita a ZSM – 35, e sua aplicação como suporte para o paládio em reações catalíticas visando a decomposição do NO, em gases inertes N₂ e O₂.

Parte experimental

Síntese da ZSM-35

A síntese da zeólita ZSM – 35 foi realizada seguindo dois procedimentos diferentes. Um procedimento descrito pela IZA – “International Zeolite Association” (www.iza-online.org) denominado método A e outro procedimento descrito pela patente do material (PLANK; ROSINSKI; RUBIN, 1977) denominado método B. Na Tabela I estão descritos os reagentes usados em cada síntese, o tempo de cristalização e o sistema de síntese empregado. Em negrito está assinalado o sistema e o tempo descritos nos respectivos métodos de síntese.

O gel preparado foi transferido para autoclaves de aço inoxidável com fundas internas de teflon com capacidade de 60 mL, as autoclaves foram colocadas na estufa, em sistema estático e agitação e permaneceram

por diferentes tempos nestas condições. Após o tempo de cristalização, o produto formado foi separado por filtração, lavado até que o pH da água de lavagem fosse inferior a 9,0 e seco a 100°C. Após foram calcinadas a 580°C por 3 horas.

Tabela I - Procedimentos usados na síntese da ZSM – 35.

Variáveis	Método A	Método B
Sistema	Agitação/ Estático	Estático/ Agitação
Tempo	3,7, 10 e 13 dias	7, 10, 13, 17 dias
Template	9,15g Etilenodiamina	18,2g Pirrolidina
Fonte de Silício	23,23g Sílica Coloidal AS – 30%	78g Sílica Coloidal AS – 30%
Fonte de alumínio	1,65g Aluminato de Sódio 0,35g Hidróxido de sódio	2,44g Aluminato de Sódio 0,34g Hidróxido de sódio
Água Deionizada	64,5g	87g

Caracterização dos materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios-X, análise textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

As análises de difração de raios-X foram realizadas num DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu- α ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

A caracterização textural dos materiais foi realizada utilizando um AUTOSORB-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 300°C por 3 horas. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido.

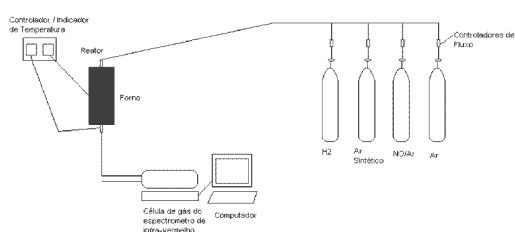
As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio MEV SSZ 550 (Shimadzu). As amostras foram previamente recobertas com um filme fino de ouro.

Avaliação Catalítica: Decomposição do NO

A incorporação do metal Pd na zeólita se realizou através de troca-iônica empregando uma solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, sob agitação por 36 horas a 50°C , sendo o teor de Pd 0,37% em massa, foi usada a zeólita sintetizada segundo a síntese da patente.

A atividade catalítica para decomposição de NO foi realizada num sistema de reação a fluxo contínuo (Figura 2), empregando um Espectrômetro FTIR (MB100 - BOMEM), acoplado com uma célula de multireflexões ($7,0\text{ m}$ de trajetória ótica e 3000 cm^3) para a análise dos gases efluentes monitorando-se as bandas de estiramento do NO ($1955\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), NO_2 ($1658\text{-}1565\text{ cm}^{-1}$) e N_2O ($2266\text{-}2159\text{ cm}^{-1}$).

Figura 2 - Esquema do sistema usado para as medidas de atividade catalítica.



Os materiais preparados foram avaliados quanto a sua atividade catalítica através de uma corrente gasosa com a seguinte composição: 500 ppm de NO em argônio com fluxo de 120 mLmin^{-1} . As amostras sofreram pré-tratamento. Realizou-se calcinação das amostras preparadas à 400°C durante cinco horas sob atmosfera de ar sintético com fluxo

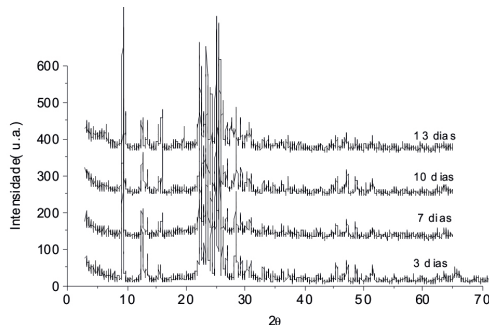
de 120 mLmin^{-1} , em seguida, fez-se redução das mesmas a 300°C em fluxo de 5% de H_2 em argônio.

Resultados e discussão

Síntese método A – Sistema em agitação

A Figura 3 ilustra os difratogramas de raios X das amostras recém-sintetizadas e calcinadas, obtidas para a síntese da zeólita ZSM-35, segundo padrão IZA sistema em agitação. A posição e a intensidade dos picos dos materiais obtidos foram comparados com padrões encontrados na literatura, comprovando que foi obtida a estrutura zeolítica ZSM – 35. A estrutura da zeólita foi obtida em todos os tempos de síntese, sendo que em um tempo de 3 dias de síntese já é possível obter a estrutura ZSM – 35.

Figura 3 - Difratograma de raios – X das amostras sintetizadas empregando o método A e sistema em agitação em diferentes tempos.



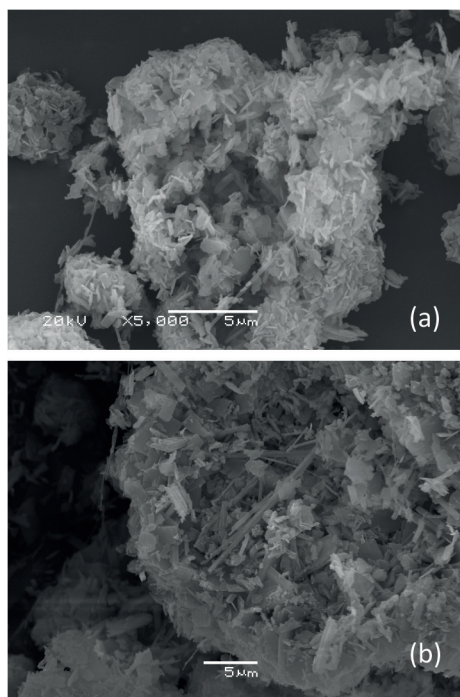
Através do cálculo da cristalinidade apresentado na Tabela 2 pode-se ver que a melhor cristalinidade 74% também foi obtida em um tempo de 3 dias, sete dias antes do tempo de síntese sugerido pela literatura (PLANK; ROSINSKI; RUBIN, 1977). A amostra usada como padrão para cristalinidade de 100%, foi a amostra sintetizada segundo patente sistema em agitação com 10 dias de cristalização.

Os valores de áreas específicas foram obtidos pelo método BET através dos dados de adsorção de N_2 (Tabela II). Observam-se áreas de aproximadamente $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para amostras com cristalinidades próximas a 70%. A amostra com 7 dias de cristalização apresentou área específica maior apesar de menor cristalinidade, provavelmente sugerindo uma contribuição maior de mesoporos e área externa vindos do material amorfo presente.

Tabela II - Porcentagem de Cristalinidade e área específica dos materiais sintetizados empregando o método A e sistema em agitação.

Tempo	3 dias	7 dias	10 dias	13 dias
Cristalinidade (%)	74	56	74	61
Área _{BET} (m^2g^{-1})	288	329	274	280

Figura 4 - Micrografias de MEV das amostras sintetizadas empregando método A e sistema em agitação nos tempos: (a) 3 dias (b) 10



A Figura 4 mostra as micrografias das amostras recém sintetizadas, a imagem (a) apresenta a amostra com 3 dias de cristalização e a (b) a amostra com 10 dias de cristalização, em ambas pode-se observar cristais com morfologia típica da estrutura ZSM – 35 na forma de placas alongadas, os cristais apresentam tamanhos diferentes e não estão uniformes. Observa-se que com o aumento do tempo da cristalinidade ocorre também um aumento no tamanho dos cristais.

Síntese método A – Sistema Estático

A Figura 5 ilustra o difratograma de raios-X, das amostras sintetizadas segundo o método A, sistema estático em diferentes tempos de síntese, pode-se observar que nos diferentes tempos houve formação da ZSM – 35, com uma cristalinidade menor que na síntese em agitação. Estes resultados são comprovados pelos valores de cristalinidade calculados, apresentados na Tabela III. As áreas específicas obtidas foram aproximadamente $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabela III) que estão de acordo com a baixa cristalinidade do material obtido por este sistema de síntese. A síntese pelo método A com sistema de agitação gera um material com maior cristalinidade e maior área específica que a síntese pelo método A com sistema estático.

Figura 5 - Difratograma de raios – X das amostras sintetizadas empregando método A e sistema em estático em diferentes tempos.

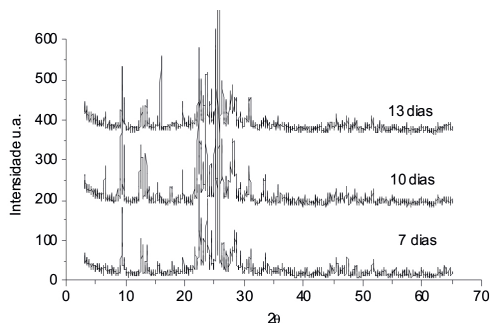
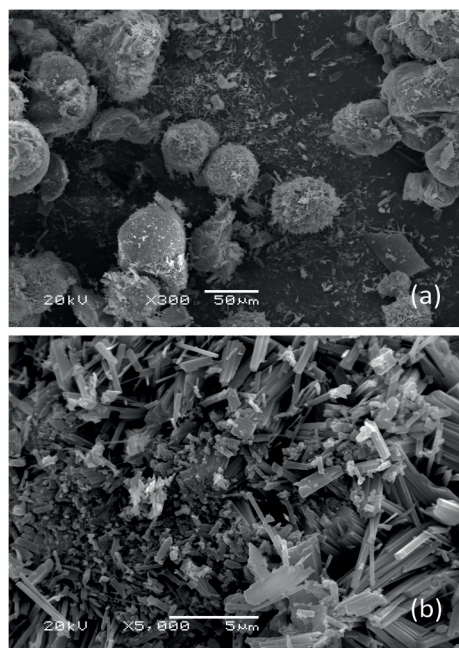


Tabela III - Porcentagem de Cristalinidade e área específica dos materiais sintetizados empregando método A e sistema estático.

Tempo	7 dias	10 dias	13 dias
Cristalinidade (%)	49	41	35
Área _{BET} (m ² /g)	216	230	227

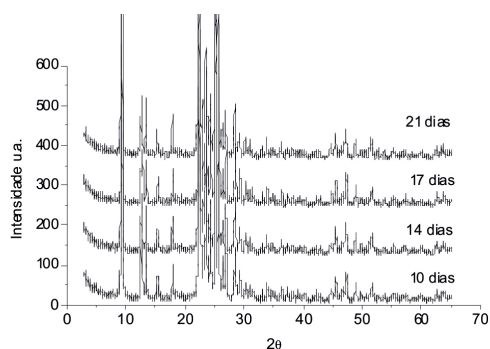
Na Figura 6 estão apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica da ZSM – 35, sintetizada segundo o método A, em sistema estático. A amostra (a) apresenta cristais com 3 dias de síntese e as amostra (b) com 10 dias de síntese. Pode-se observar cristais não uniformes, com morfologia típica da ZSM – 35.

Figura 6 - Micrografias de MEV das amostras sintetizadas empregando método A e sistema em estático nos tempos: (a) 3 dias (b) 10 dias

Síntese método B – Sistema em agitação

Os difratogramas de raios-X das amostras em diferentes tempos de cristalização da

síntese segundo o método B, em agitação, são apresentados na Figura 7. Observa-se formação de estrutura zeolítica típica da ZSM – 35 com alta cristalinidade. No menor tempo de síntese (10 dias) já foi obtida a fase ZSM – 35, tendo neste tempo a maior cristalinidade observada. As áreas específicas obtidas são de aproximadamente 310 m²g⁻¹ e são maiores que as obtidas anteriormente pelo método A, o que está de acordo com a cristalinidade obtida (Tabela IV).

Figura 7 - Difratograma de raios – X das amostras sintetizadas empregando método B e sistema estático em diferentes tempos.**Tabela IV** - Porcentagem de Cristalinidade e área específica dos materiais sintetizados empregando o método B em sistema estático

Tempo	10 dias	14 dias	17 dias	21 dias
Cristalinidade (%)	94	78	84	84
Área _{BET} (m ² /g)	312	310	310	317

A morfologia dos cristais apresentou formato de placas, bem definidas e uniformes, típicas deste material (Figura 8). Observa-se que, com o tempo de cristalização, ocorre um aumento dos aglomerados de cristais de 4-6 µm para 20-30 µm, entretanto os cristais se mantém aproximadamente com o mesmo tamanho, o que está de acordo com os resultados de área onde não se observam diferenças. A pequena diminuição de crista-

linidade calculada por DRX está relacionada com os aglomerados de cristais.

Figura 8 - Micrografias de MEV das amostras sintetizadas empregando método B e sistema estático nos tempos: (a) 10 dias e (b) 17 dias.

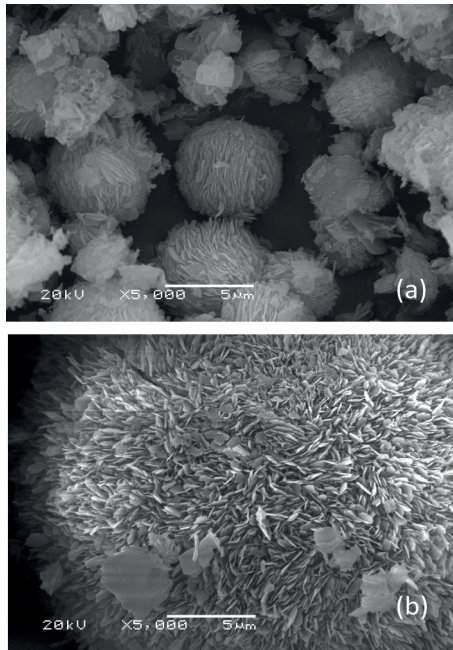
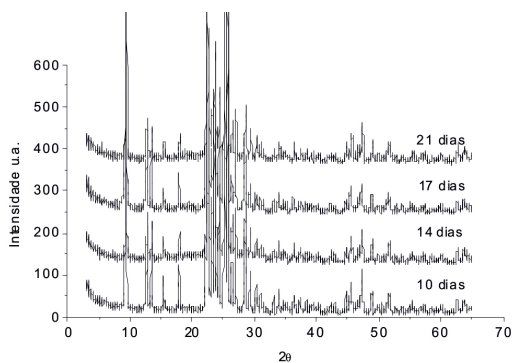


Figura 9 - Difratoogramas de raios – X das amostras sintetizadas empregando método B e sistema estático em diferentes tempos.



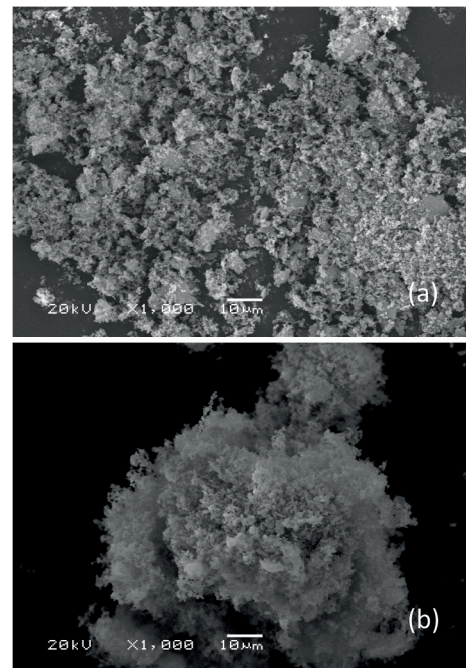
Na Figura 9 está apresentado o difratograma de raios-X, das amostras sintetizadas segundo o método B, sistema em agitação empregando diferentes tempos de síntese. Pode-se observar que nos diferentes tem-

pos ocorreu formação da ZSM – 35, e com uma cristalinidade maior que na síntese em estático. Estes resultados da cristalinidade mostram que em 10 dias foi obtido o material mais cristalino dentre os até aqui sintetizados, tendo uma cristalinidade de 100% e elevada área específica (Tabela V).

Tabela V - Porcentagem de Cristalinidade e área específica dos materiais sintetizados empregando método B e sistema em agitação.

Tempo	10 dias	14 dias	17 dias	21 dias
Cristalinidade (%)	100	65	89	69
Área _{BET} (m ² /g)	365	317	321	320

Figura 10 - Micrografias de MEV das amostras sintetizadas empregando método B e sistema estático nos tempos: (a) 10 dias (b) 17 dias



A Figura 10 mostra as microscopias de MEV para os materiais da síntese segundo o método B em sistema estático. Na imagem (a) apresenta o MEV de uma amostra com

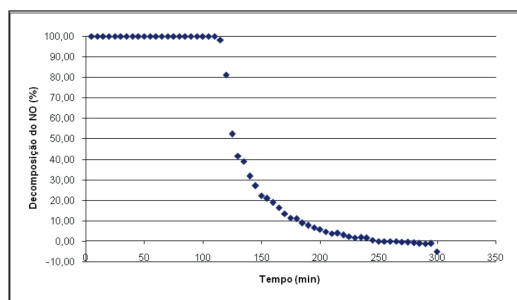
10 dias de cristalização e imagem (b) de uma amostra com 17 dias de cristalização.

A amostra obtida pela síntese segundo o método B, em sistema agitação, apresentou melhores resultados do que a síntese em sistema estático, apresentando maior cristalinidade e maiores valores de área específica. Sendo possível, em ambos sistemas estudados, obter a ZSM – 35 cristalina com 10 dias de cristalização, ou seja, 7 dias a menos do que o tempo indicado na receita o qual era de 17 dias.

Decomposição de NO

No teste catalítico foi utilizada a zeólita com paládio incorporado, ZSM – 35/Pd. Foi empregada a ZSM-35 obtida pelo método B em 10 dias e em agitação, pois foi o material com melhor cristalinidade e área específica obtida. Os resultados de atividade dos catalisadores frente a decomposição de NO são apresentados na Figura 11. Observa-se que até aproximadamente 100 minutos o catalisador apresentou maior atividade e seletividade (100%) na decomposição do NO em N_2 e O_2 .

Figura 11 - Resultados da conversão de NO versus tempo de reação a 400°C.

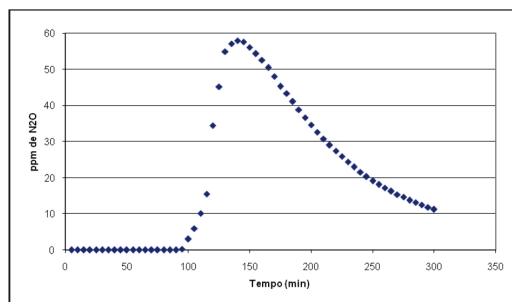


Conforme a Figura 12, observa-se que, após 150 minutos de reação, o catalisador começa a sofrer desativação, formando N_2O .

A ZSM – 35 apresentou bons resultados de atividade para a decomposição de NO. Para melhores resultados na decomposição

do NO busca-se uma estrutura que possua poros grandes o suficiente para facilitar o acesso da molécula de NO, uma boa distribuição do metal Pd nos poros, que possua um menor volume de poros ou área específica para facilitar as interações ocorridas na reação.

Figura 12 - Resultados da formação de N_2O versus tempo de reação a 400°C.



Conclusões

As análises através de diferentes técnicas mostraram que a síntese da zeólita ZSM - 35 foi realizada com sucesso, sendo possível obter a estrutura cristalina deste material através de diferentes procedimentos e reagentes. Através dos métodos de síntese estudados pode-se concluir que em ambos procedimentos empregados o tempo de cristalização pode ser reduzido em 7 dias, sendo possível obter a estrutura cristalina em 3 dias para a síntese empregando o método A, e em 10 dias para a síntese empregando o método B.

O melhor resultado para síntese da ZSM – 35, em que o material apresentou a maior cristalinidade, foi obtido usando o procedimento descrito pelo método B, porém alterando o sistema de síntese de estático para agitação e tendo como tempo de cristalização 10 dias. O catalisador obtido por troca iônica com paládio e a ZSM-35 obtida pelo método B mostrou-se ativo e seletivo na reação de decomposição de NO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à URI – Câmpus Erechim e ao CENPES/Petrobrás pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Difração de raios-X – UFRGS pelas análises de DRX.

REFERÊNCIAS

- BASTIANI, R.; LAM, Y. L. ; WASSERMAN, R. ; MENEZES, S. C. ; HENRIQUES, C. A. ; SILVA, V. T. da. **Efeito do tratamento hidrotérmico brando sobre o aumento da atividade catalítica das zeólitas H-FER e H-ZSM-5.** In: 5 Congresso de Catálise do Mercosul 15 Congresso Brasileiro de Catálise, 2009, Armação dos Búzios. Anais do 5 Congresso de Catálise do Mercosul 15 Congresso Brasileiro de Catálise. Rio de Janeiro : Sociedade Brasileira de Catálise, v. CDRom, p. 1-6, 2009.
- FAN, W.; GAO, L.; DONG, J.; **Preparation of zeolite ZSM-35 disc by hydrothermal transformation of sintered body.** Mat. Letters. v 60. 386 – 388, 2006.
- GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G.; **Zeólitas:** Características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: EdiT, 2000.
- KUBACKA, A.; JANAS, J.; WLOCH, E.; SULIKOWSK, B. **Selective catalytic reduction of nitric oxide over zeolite catalysts in the presence of hydrocarbons and the excess of oxygen.** Catal. Today v. 101. p. 139-145, 2005.
- MARTÍNEZ, J. G.; PARIENTE, J.; **Materiales Zeolíticos:** Síntesis, propiedades y aplicaciones. Alicante: Ed. Universidad de Alicante, 2002.
- PLANK, C. J.; ROSINSKI, E. I.; RUBIN, M. K.; U.S. Patent 4, p. 016, 245, 1977.
www.iza-online.org
- XIE, S.; LIU, S.; LIU, Y; LI, X.; ZHANG, W.; XU, L.; **Synthesis and characterization of MCM-49/ZSM-35 composite zeolites in the hexamethyleneimine and cyclohexamine system.** Micro. Meso. Mater. V. 121. p 166 – 172. 2009.
- XU, W. ; YIN, Y. ; SUIB, S. L. ; EDWARDS, J. C.; O'YOUNG, C.; **Modification of Non-template Synthesized Ferrierite/ZSM-35 for n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene.** J. Catal.v. 163. p. 232 - 244, 1996.

