

## ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA OFF TIPO T EMPREGANDO DIFERENTES FONTES DE SILÍCIO

Alessandra Caovilla, Reus T. Rigo, Fábio G. Penha e Sibe B. C. Pergher\*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS, Brasil

Recebido em 23/9/08; aceito em 27/3/09; publicado na web em 10/8/09

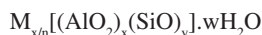
STUDY AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE OFFRETITE TYPE T EMPLOYING DIFFERENTS SILICON SOURCES. Offretite T zeolite was synthesized using different source of Si (Ludox AS-30, Ludox LS-30 and Aerosil 200 Degussa). The obtained materials were characterized by different complementary techniques: XRD, textural analysis by  $N_2$  adsorption, IV, SEM and chemistry analysis. This zeolite has an intermediary structure between offretite and erionite zeolites. In all experiments offretite T phase was obtained. Offretite phase presenting better crystallinity are obtained in synthesis with stirring and employing aerosil as silicon source. This zeolite presents a potencial application as catalyst for hydroisodewaxing process.

Keywords: offretite; zeolite ; silicon sources.

## INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais de grande interesse industrial. São empregadas como catalisadores, adsorventes, em processos de separação química, química fina e refino. A sua versatilidade origina-se de suas características especiais, tais como alta área superficial, capacidade de adsorção, centros ácidos, seletividade de forma, tamanho de poros e cavidades similares aos tamanhos das moléculas, entre outras.<sup>1</sup>

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. A fórmula estrutural das zeólitas pode ser expressa como:<sup>1</sup>



onde: M: cátion trocável; n: valência do cátion; (x+y): número total de tetraedros por célula de unitária; w: número de moléculas de água.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram moléculas de água, adsorvatos e cátions compensadores de carga (carga negativa criada pela presença de  $AlO_4^-$  na estrutura). Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura porosa, a qual permite que estes materiais tenham uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa.<sup>1</sup>

A compreensão das estruturas das zeólitas Erionita e Ofretita motivou grandes polêmicas.<sup>2,3</sup> No fim de 1967 quando Bennett e Gard,<sup>4</sup> utilizando análises de raios X e difração de elétrons, demonstraram que as estruturas destas zeólitas estão relacionadas entre si, mas são diferentes uma da outra.<sup>1</sup>

A zeólita Ofretita Tipo T tem uma estrutura intermediária formada a partir das estruturas das zeólitas Ofretita e Erionita. Estas zeólitas são de simetria hexagonal e suas estruturas podem ser descritas a partir do empacotamento de anéis de seis tetraedros e pela associação alternada de cavidades  $\epsilon$  ou Cancrinitas e anéis duplos de seis membros (Figura 1S - material suplementar). Essas associações geram colunas, as quais se unem entre si através de anéis simples de seis tetraedros dando lugar às formações de cavidades, às quais se ingressa através de aberturas constituídas por anéis de oito átomos de oxigênio. Para a zeólita Ofretita a sequência de empacotamento das cavidades Cancrinitas é tipo AA, isto é, todas apresentam a mesma orientação. Isso gera um sistema de

canais grandes, cilíndricos e retilíneos paralelos, aos quais se penetra através de aberturas de doze átomos de oxigênio de diâmetro igual a 6,3 Å. Estes se comunicam entre si através de cavidades chamadas cavidades Gmelinitas, com aberturas formadas por anéis de oito átomos de oxigênio de diâmetro igual a 3,4 x 4,5 Å.<sup>1</sup>

Na zeólita Erionita, a sequência de empacotamento das caixas Cancrinitas é do tipo ABA; existe uma rotação de 60° entre as caixas sucessivas. Isto provoca uma obstrução periódica dos grandes canais e dá lugar à formação de cavidades Erionitas, similares às da super cavidades  $\alpha$  da Faujasita, acessíveis através de anéis de oito átomos de oxigênio, de abertura livre igual a 3,6 x 5,2 Å. Na Ofretita este sistema de canais se comunicam entre si através de aberturas formadas por anéis de oito átomos de oxigênio. Sendo o mesmo parâmetro cristalino  $a_0$  para ambas as zeólitas, a diferença é o tipo de empacotamento fazendo com que a Erionita apresente um parâmetro de célula  $c_0$  dos vértices maiores que a da Ofretita. A Figura 2S (material suplementar) mostra a projeção sobre o plano [001] destas zeólitas. Pode-se, assim, visualizar os grandes canais da Ofretita e a obstrução dos mesmos que se apresentam na Erionita.<sup>1</sup>

As estruturas da Erionita e da Ofretita só diferem no empacotamento entre as cavidades Cancrinitas sucessivas. Esta diferença, aparentemente insignificante, altera de maneira importante o diâmetro dos poros e produz grandes diferenças em nível de peneira molecular. A Erionita só permite o acesso de moléculas de hidrocarbonetos lineares, os quais podem difundir em forma tridimensional. Por sua vez, a Ofretita permite só o ingresso de moléculas lineares e também de moléculas mono-, bi-, tri-ramificadas, porém mostra que para as moléculas lineares a difusão segue sendo tridimensional, e para as moléculas mais volumosas a difusão é monodimensional.<sup>5</sup>

A literatura apresenta alguns trabalhos de síntese<sup>6-11</sup> e aplicação da Ofretita,<sup>12</sup> entretanto não está clara a importância e aplicação da Ofretita Tipo T. O presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese da zeólita OFF Tipo T variando a fonte de silício e, também, a influência de realizá-la em estático ou sob agitação.

## PARTE EXPERIMENTAL

A síntese da zeólita OFF Tipo T foi realizada seguindo o procedimento IZA,<sup>13</sup> como descrito na Tabela 1.

Empregaram-se três diferentes fontes de silício na síntese desta zeólita: sílica Ludox AS-30 (pH = 8,2, Aldrich), sílica Ludox LS-30 (pH  $\approx$  10, Aldrich) e uma sílica pirolizada (aerosil 200, Degussa).

\*e-mail: pergher@uri.com.br

**Tabela 1.** Ordem de adição de reagentes da síntese

<b>01</b>	9,62 g H <sub>2</sub> O + 4,90 g NaOH + 3,35 g KOH
<b>02</b>	67,00 g solução de sílica 30%
<b>03</b>	4,30 g H <sub>2</sub> O + 3,57 g Aluminato de Sódio

O gel preparado foi envelhecido por 24 h a temperatura ambiente. A cristalização foi realizada em 7 dias a 140 °C em sistema estático ou sob agitação.

### Caracterização dos materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios X, análise textural por adsorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise química.

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

A caracterização textural dos materiais foi realizada utilizando um aparelho 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 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N<sub>2</sub> 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.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. O espectro foi obtido com 32 varreduras e com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução. Para a análise, a amostra foi preparada na forma de pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Uma diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

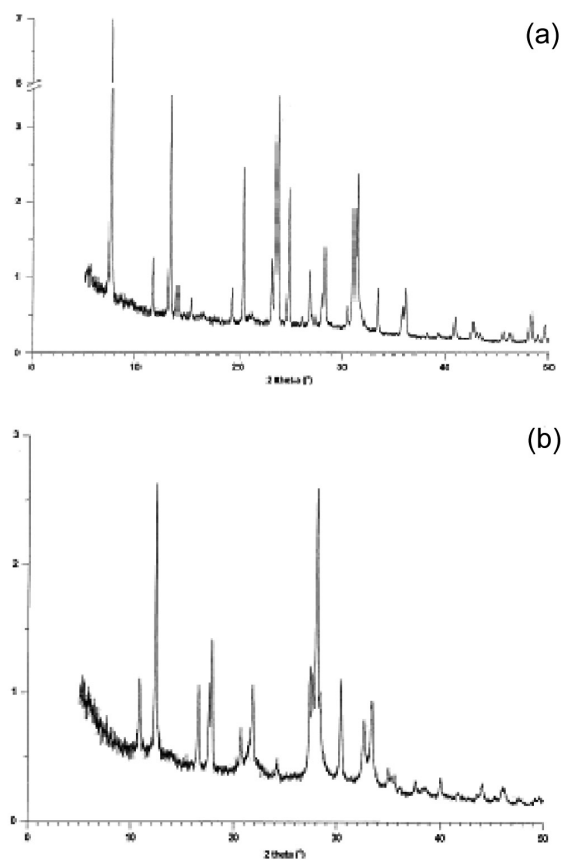
A análise da composição química foi realizada por fluorescência de raios X (FRX). Para esta análise, a zeólita é misturada com um fundente (mistura de tetraborato e metaborato de lítio), numa relação em massa de 1:5 (zeólita:fundente). Esta mistura é homogeneizada e, a seguir, são adicionadas 0,3 mL de solução de LiBr a 4% em peso. O cadinho contendo a mistura é levado a fusão num forno Rigaku à 1200 °C, por aproximadamente 7 min. A pastilha formada é analisada utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X Philips modelo PW 1480. Este equipamento possui um tubo gerador de raios X de ródio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

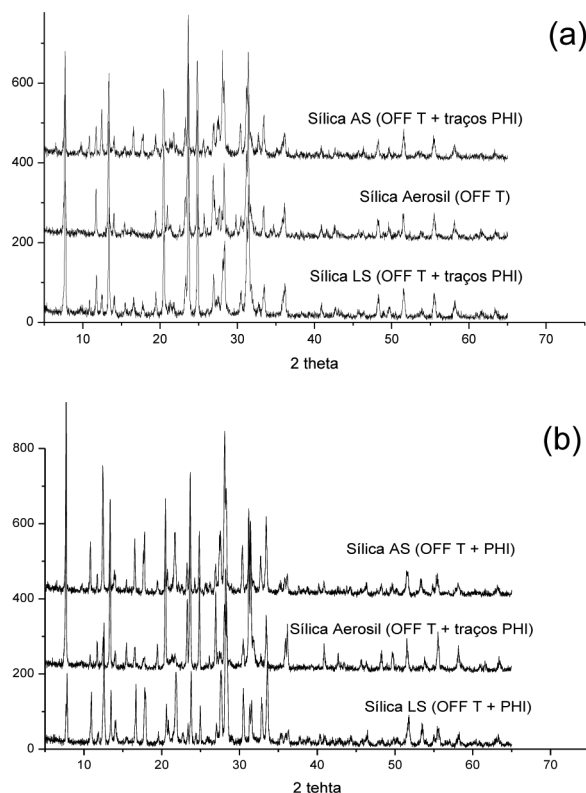
Os resultados de difração de raios X, ao serem comparados com o difratograma padrão da zeólita em questão<sup>13</sup> (Figura 1), mostraram que a fase OFF Tipo T foi sintetizada com sucesso, independente da fonte de silício empregada.

Observa-se ainda (Figura 2a) que nas amostras obtidas na síntese em agitação há presença de pequenos picos de difração que indicam a formação de traços de outra fase zeolítica (a Philipsita (PHI) - padrão apresentado na Figura 1) nas sínteses realizadas com as sílicas coloidais Ludox AS-30 e Ludox LS-30. Já com a sílica pirolizada (Aerosil 200), se obteve a zeólita OFF Tipo T pura.

Quando analisamos os resultados de difração de raios X das amostras realizadas em sistema estático (Figura 2b), percebemos que há uma maior presença da fase PHI nas amostras obtidas a partir das sílicas coloidais Ludox AS-30 e Ludox LS-30, e formação de pequenos picos de difração desta mesma fase com a sílica pirolizada (Aerosil 200).



**Figura 1.** Difratograma de raios X dos padrões OFF Tipo T (a) e Philipsita (b)



**Figura 2.** Difratograma de raios X das amostras sintetizadas em (a) agitação e (b) estático

**Tabela 2.** Área e volume de poros dos materiais calculados a partir dos dados da análise textural por adsorção de N<sub>2</sub>

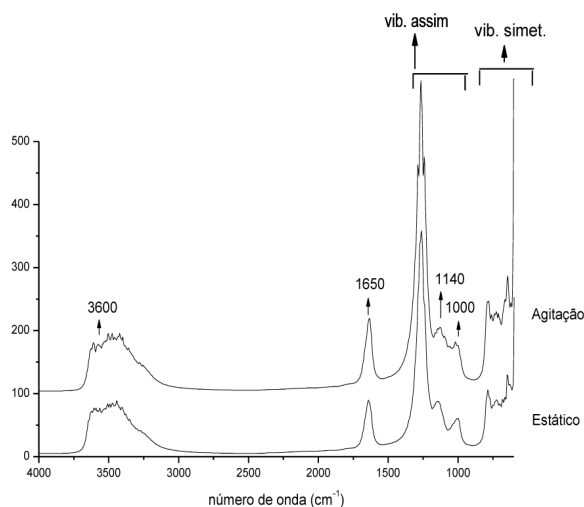
Fonte de Silício		A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
LS 30% pH = 8,2	Agitação	240,3	212,2	28,1	0,143	0,109	0,024
	Estático	83,6	74,6	8,9	0,047	0,039	0,006
AS 30% pH ≈ 10	Agitação	198,1	174,5	23,6	0,122	0,090	0,025
	Estático	119,9	106,4	13,5	0,068	0,055	0,007
Aerosil 200 D	Agitação	251,1	223,5	27,6	0,152	0,115	0,028
	Estático	234,9	220,7	14,2	0,127	0,114	0,007

A<sub>BET</sub>: área superficial específica obtida pelo método BET (área total); A<sub>micro</sub>: área superficial específica referente à contribuição de microporos obtida pelo método t-plot; A<sub>ext</sub>: área superficial específica externa obtida pela diferença entre a A<sub>BET</sub> e a A<sub>micro</sub>; V<sub>total</sub>: volume total de poros obtidos para p/po = 0,99; V<sub>micro</sub>: volume de poros referente à contribuição de microporos obtido pelo método t-plot; V<sub>BJH</sub>: volume de poros referente à contribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH.

Todos os materiais sintetizados foram analisados por adsorção de N<sub>2</sub>. Estes apresentaram isoterma do tipo I (Figura 2S, material suplementar) indicando a presença de microporos. A partir destes resultados foram calculados as áreas superficiais específicas e os valores de poros (Tabela 2) empregando as equações de BET, t-plot e o método BJH.<sup>1</sup>

De forma geral, observa-se alta área superficial devido à contribuição de microporos, principalmente nas sínteses realizadas sob agitação e com a sílica pirolizada (Aerosil 200). Nota-se que, quando a síntese é realizada em sistema estático, se obtém uma maior área com o emprego da mesma fonte de silício. É importante ressaltar que a área externa aumenta ao mesmo tempo em que a área superficial específica também aumenta.

Todos os materiais sintetizados apresentaram espectros no infravermelho similares. A Figura 3 apresenta o espectro no infravermelho da amostra obtida na síntese utilizando a sílica pirolizada (Aerosil 200).



**Figura 3.** Espectro no infravermelho das amostras com a sílica aerosil 200 degussa

A banda a 3600 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à combinação de oscilações simétricas e antissimétricas do OH da molécula de água. A banda a 1650 cm<sup>-1</sup> refere-se à interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica.

Segundo a correlação FKS<sup>1</sup> podem-se classificar as vibrações estruturais das zeólitas e obter informações sobre modificações estruturais. Entretanto, como na literatura não foi apresentado o espectro no infravermelho da OFF Tipo T, fica difícil obter informações da estrutura e observar possíveis modificações. Por trabalhos anteriores em outras estruturas zeolíticas, sabe-se que vibrações assimétricas ocorrem entre 950 e 1250 cm<sup>-1</sup> e vibrações simétricas entre 650 e 950 cm<sup>-1</sup>. No material OFF Tipo T sintetizado, observamos a 1000 cm<sup>-1</sup> uma vibração assimétrica referente à vibração TO<sub>4</sub> insensível à estrutura e uma outra vibração assimétrica a 1140 cm<sup>-1</sup> referente também à vibração de ligação de tetraedros TO<sub>4</sub> sensíveis à estrutura. Entre 300 e 650 cm<sup>-1</sup> observam-se bandas referentes à vibração das estruturas associadas a anéis duplos de seis membros e à abertura de poros.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras (Figuras 4, 5 e 6) mostra a morfologia típica dos cristais da zeólita OFF Tipo T. Observa-se que os materiais preparados pelo procedimento utilizando-se um sistema agitado conduziram a cristais menores com morfologia de agulhas (< 5 μm), o que está de acordo com as maiores áreas superficiais específicas e externas obtidas. Os materiais obtidos na síntese em sistema estático conduziram a cristais maiores (20 a 60 μm) e com morfologia de prisma hexagonal. De forma geral, a fonte de silício não influenciou na morfologia dos cristais. Quando a síntese é realizada em um sistema estático, um maior crescimento dos cristais é promovido, entretanto quando a síntese é realizada sob agitação, os cristais permanecem pequenos. Isto porque a agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional. Durante a cristalização de uma zeólita, a agitação pode aumentar a “colisão de criação” de núcleos (colisão produtiva). Consequentemente, nas sínteses realizadas sob agitação foram obtidos cristais muito pequenos da zeólita OFF Tipo T.

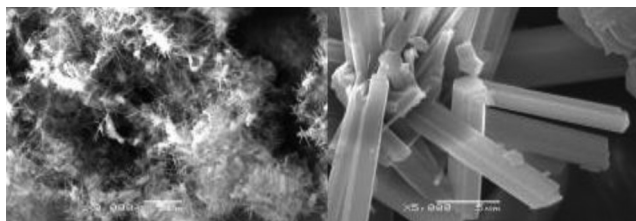
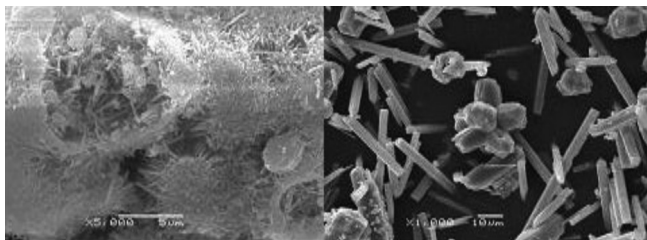
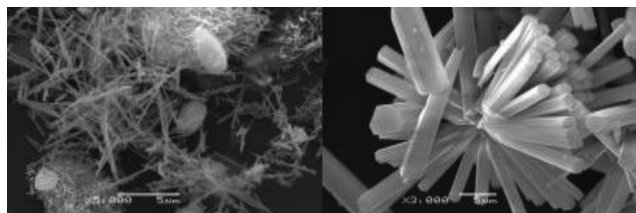
Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por análise química. A relação molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida nos materiais (Tabela 3) é um pouco menor que o valor do gel de síntese (6,65), indicando uma maior quantidade de Al impregnada na rede. Não foi encontrada nenhuma conexão entre a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as áreas e fases obtidas. Observa-se ainda a presença de Na e K nos materiais.

## CONCLUSÃO

Através dos métodos de síntese empregados, ou seja, uso de diferentes fontes de silício e realização da síntese em sistema estático ou sob agitação, foi possível obter com sucesso a zeólita OFF

**Tabela 3.** Resultados da análise química dos materiais

Fonte de Silício		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si/Al
LS 30% pH = 8,2	Agitação	5,80	11,55	16,89	65,75	3,9
	Estático	6,01	11,54	16,91	65,52	3,9
AS 30% pH ≈ 10	Agitação	3,98	16,61	11,81	67,58	5,7
	Estático	4,25	16,77	11,83	67,13	5,7
Aerosil 200 Degussa	Agitação	4,79	12,37	16,55	66,28	4,0
	Estático	4,13	16,57	11,92	67,37	5,6

**Figura 4.** Micrografias da amostra sintetizada com a Sílica Ludox AS-30%. Sistema em agitação representado à esquerda e sistema em estático à direita**Figura 5.** Micrografias da amostra sintetizada com a sílica Ludox LS-30%. Sistema em agitação representado à esquerda e sistema em estático à direita**Figura 6.** Micrografias da amostra sintetizada com a sílica aerosil 200 degussa. Sistema em agitação representado à esquerda e sistema em estático na direita

Tipo T. Observa-se que fases Ofretitas mais cristalinas são obtidas utilizando-se sílica coloidal (Ludox AS-30 e LS-30) e uma fase pura (aerosil 200 degussa) são alcançadas nas sínteses realizadas em agitação. Nota-se ainda que com o emprego de sílica pirolizada, se obtém uma maior área externa e também área específica, indicando a presença de cristais pequenos.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Um esquema representativo das estruturas das zeólitas Ofretitas e Erionita está apresentado na Figura 1S. Uma projeção destas mesmas estruturas sobre o plano [001] está representada na Figura 2S. A Figura 3S apresenta as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> obtidas para os materiais sintetizados.

## AGRADECIMENTOS

À URI – Campus de Erechim pela bolsa de Iniciação Científica. Ao laboratório de difratometria de raios X – EPGq, Instituto de Geociência, UFRGS, pelas análises de difração de raios X. Ao laboratório de microscopia eletrônica de varredura – UFRGS pelas análises de MEV. Ao laboratório de fluorescência de raios X – COPPE pelas análises de composição química.

## REFERÊNCIAS

- Gianetto, G.; Montes, A.; Rogrigues, G.; *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, EdIT: Caracas, 2000.
- Staples, L. W.; Gard, J. A.; *Mineral. Mag.* **1959**, *32*, 261.
- Hey, M. H.; Fejer, E. E.; *Mineral. Mag.* **1962**, *33*, 66.
- Bennett, J. M.; Gard, J. A.; *Nature* **1967**, *24*, 1005.
- Bengoa, J. F.; Marchetti, S. G.; Gallegos, N. G.; Alvez, A. M.; Cagnoli, M. V.; Yeramian, A. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 83.
- Yang, S.; Evmiridis, N. P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1996**, *6*, 19.
- Cichocki, A.; Koscielniak, P.; Michalik, M.; Bus, M.; *Zeolites* **1997**, *18*, 25.
- Cichocki, A.; Koscielniak, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 369.
- Maijasic, A.; Patarin, J.; *Microporous Mesoporous. Mater.* **1999**, *29*, 405.
- Gao, F.; Li, X.; Zhu, G.; Qui, S.; Wei, B.; Shao, C. Terasaki, O.; *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 1.
- Akay, G.; Tong, L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239*, 342.
- Arous, W.; Tounsi, H.; Djemel, S.; Ghorbel, A.; Delahay, G.; *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 281.
- [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org), acessada em Julho 2009.