

1. INTRODUÇÃO

A incorporação de mesoporos (diâmetros maiores que 2 nm) em zeólitas tipo ZSM-5, material tipicamente microporoso (diâmetro característico de 0,5 nm), pode aumentar grandemente a transferência de massa e a acessibilidade de moléculas aos sítios catalíticos. Ainda, é possível diminuir a deposição de coque, principal desativador dos catalisadores zeolíticos em processos de craqueamento [1], ao aumentar o tamanho médio de poro.

Uma metodologia para se atingir tal efeito é o emprego de direcionadores de estrutura volumosos, ao redor dos quais a matriz cristalina se forma. Esses direcionadores são então removidos, dando origem a poros na estrutura do material [2].

Zeólitas tipo ZSM-5 foram sintetizadas empregando sílica extraída de cinza de casca de arroz e caulim, na presença de semente, etanol e ácido oleico. Avaliou-se a estrutura cristalina da ZSM-5, assim como o tamanho e distribuição de poros, ao variar-se a razão entre ácido oleico e sílica (RAO-S).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas conforme descrito por ALBIEIRO (2015), com caulim mineral e cinza de casca de arroz como fontes de alumina e sílica, e semente e etanol como, respectivamente, direcionador e co-direcionador de estrutura. A diferença da síntese foi a adição de ácido oleico como segundo direcionador. O mesmo foi solubilizado em uma solução equivolúmica de etanol e água deionizada, a qual era então adicionada à solução alcalina contendo as fontes de silício e alumínio e as sementes. A quantidade de etanol foi mantida constante (30 mL) e a massa de ácido oleico variou de 0 g (branco), 0,064 g, 0,117 g e 0,130 g.

A estrutura cristalina característica da ZSM-5 foi verificada por Difração de Raio-X em equipamento marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação Cu K α e fonte de energia 30 kV e 10 mA. A varredura foi feita entre ângulos 5 e 50° com passo 0,02° por 0,3 segundo.

O diâmetro e distribuição de poros foram caracterizados por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, no Equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020. As amostras foram previamente aquecidas a 120 °C, sob vácuo, por 12h. As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método BJH e o método DFT [3].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As zeólitas sintetizadas apresentam os picos de difração característicos de ZSM-5 [4], indicando que a presença de ácido oleico não teve efeito negativo na formação da estrutura zeolítica. A análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BJH mostra uma concentração de poros em diâmetros próximos a 2 nm. Sínteses com RAO-S superiores a 0,10, apresentam também uma pequena concentração de poros em diâmetros próximo a 4 nm (Figura 1). A análise de microporos, pelo método DFT, mostra um deslocamento da distribuição de poros de diâmetros próximos a 1 nm (branco) para diâmetros próximos a 2 nm à medida que mais ácido oleico é adicionado à síntese (Figura 2).

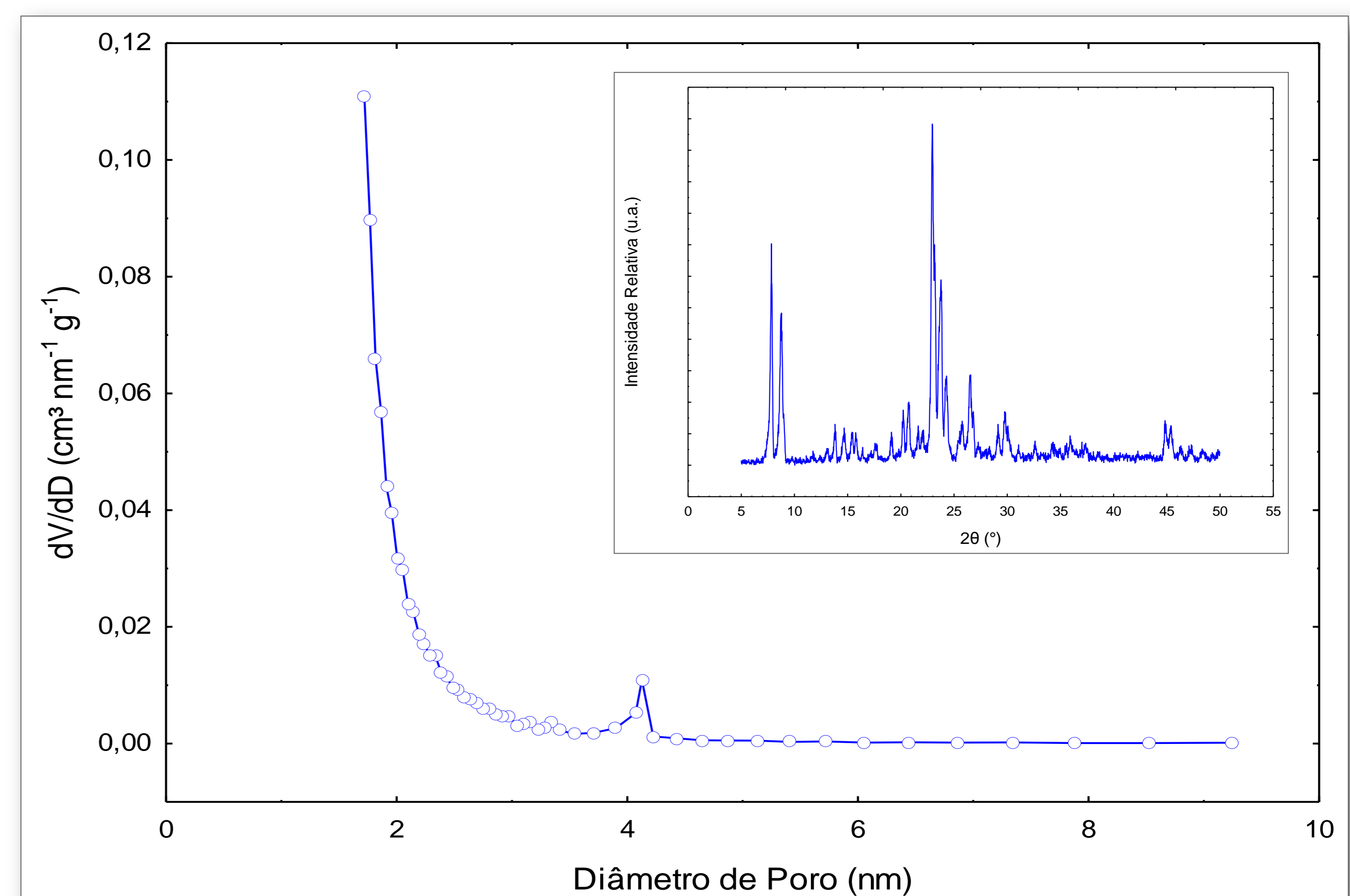


Figura 1 – Distribuição de poros BJH para a síntese com a maior RAO-S, explicitando o surgimento de poros perto de 4 nm. Na figura inserida, Difratograma de Raios-X da mesma síntese.

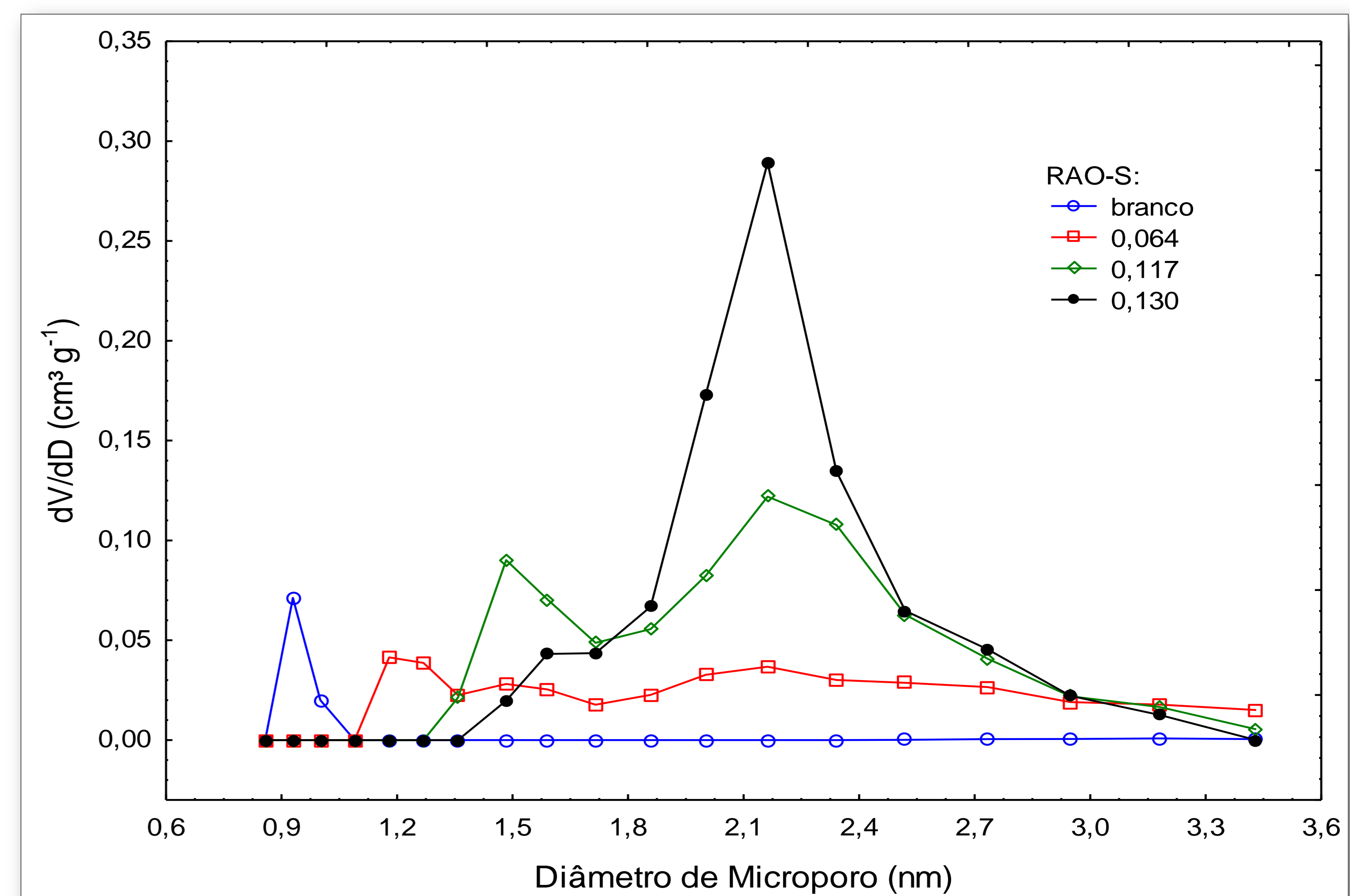


Figura 2 – Distribuição de microporos pelo método DFT. Nota-se o deslocamento dos tamanhos de poros para valores próximos a 2 nm com o aumento da RAO-S.

4. CONCLUSÃO

A presença de ácido oleico como co-direcionador na síntese de zeólita ZSM-5 parece ter efeito significativo em deslocar a faixa de tamanho de poros de menos de 1 nm para próximo a 2 nm. Dentro da faixa analisada, esse deslocamento foi tão mais evidente quanto maior a quantidade de ácido oleico em síntese.

As duas sínteses com maior quantidade de ácido oleico ainda apresentaram uma pequena concentração de poros próximo a 4 nm.

[1] J. K. Albiero, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

[2] L. Frunz, R. Prins, G. D. Pirngruber, Microporous Mesoporous Mater. 2006, 88, 152–162.

[3] Gregg SJ, Sing KSW (1982) Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed. Academic, London.

[4] International Zeolite Association, Database of Zeolite Structure. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: junho/2016.