

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA ZEÓLITA ZSM-5 VIA TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NA AUSÊNCIA DO DIRECIONADOR

A. B. Sousa, M. B. Queiroz, S. B. B. L. Villar, V. J. Silva, M. G. F. Rodrigues,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina
Grande, 58.429-970, Campina Grande - PB, Brasil
e-mail: aeciovan@hotmail.com

RESUMO

As zeólitas ZSM-5 possuem grande potencial catalítico, troca iônica e seletividade, sendo efetivas mesmo em baixas concentrações, altas umidades e altas temperaturas. Possui estrutura microporosa, com canais e cavidades regulares e uniformes. Este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização estrutural e morfológica da zeolítica ZSM-5 através da síntese hidrotérmica. Utilizou-se a metodologia baseada na patente de Lam Yiu Lau (nº 8506248). Uma fase do gel é observada e colocada em autoclave, onde um sólido branco no fundo do recipiente na forma Na⁺ZSM-5 foi observado. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O DRX mostrou a formação da estrutura MFI com picos intensos e bem definidos localizados entre $2\theta = 7-9^\circ$ e $3-25^\circ$. De acordo com o MEV foi possível observar a forma e o tamanho dos cristais com etapas de nucleação e crescimento simultâneos, apresentando-se de forma hexagonal.

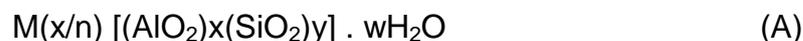
Palavras-chave: Zeólitas ZSM-5, síntese hidrotérmica, catálise.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são as peneiras moleculares de maior importância comercial, mostrando grande potencial como catalisadores ou como suportes catalíticos^(5,13). São capazes de adsorver seletivamente moléculas em seus canais de pequenos poros (5Å de diâmetro)⁽¹¹⁾. Designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons, rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]_4$ e $[\text{AlO}_4]_5$ ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias⁽¹⁾.

As zeólitas possuem diferentes estruturas. As propriedades podem variar de acordo o processo e variáveis da síntese, tais como: temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contraíons catiônicos. Além dos aspectos estruturais: razão Si/Al, tamanho do poro, determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em seqüência, e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária)⁽¹⁾. O tipo de cátion presente pode dirigir a estrutura a ser formada, agindo como um “direcionador” (“template”). Visando menor custo, é interessante o desenvolvimento da síntese sem utilização do direcionador (TPA^+), de alto custo, ou também, utilizando um co-direcionador, como neste trabalho. No controle destes, há flexibilidade na seletividade e polaridades do zeólito originado.

A zeólita ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil” – poro 5^oA) faz parte da família pentasil⁽¹²⁾, caracterizando-se pelo alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). Segundo a regra de Löwenstein, assume valores nunca inferiores a 1 (no caso em que $n_{\text{Si}} = n_{\text{Al}}$, ou seja, o número de átomos de Si iguala o número de átomos de Al)^(2, 13, 14). Genericamente, a célula unitária dos zeólitos é representada na sua composição química em função do teor em óxidos de Si e Al:



onde, n a valência do cátion M , w o número de moléculas de água e x e y o número total de tetraedros⁽⁹⁾. Para a ZSM-5 tem-se 96 tetraedros TO_4 , apresentando a seguinte fórmula empírica: $\text{M}_n\text{Al}_n \text{Si}(96 - n) \text{O}_{192} 16\text{H}_2\text{O}$, onde M é o cátion de valência n (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , cátions orgânicos diversos), encontrando-se grande variedade de cátions, provenientes da síntese ou de troca iônica⁽⁷⁾.

Como característica marcante das zeólitas ZSM-5 tem-se: a alta porosidade, onde a estrutura de dimensões moleculares permite que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais, alta resistência mecânica e térmica, grau de perfeição da estrutura cristalina, composição química global e a composição da malha elementar (Si, O, Al, cátions), tamanho e a formas dos cristalitos, propriedades de adsorção, natureza, localização, concentração e força dos centros ativos (tipo Lewis ou Brönsted). Assim, este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização estrutural e morfológica da zeolítica ZSM-5 através da síntese hidrotérmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

Para obtenção da zeólita foi utilizado o método de síntese sob cristalização direta “ex situ” com etapas de nucleação e crescimento simultâneos. A preparação da zeólita ZSM-5 procedeu-se através de uma solução de síntese alcalina ou hidrogel que contém os nutrientes de sílica, alumina e sódio juntamente com um agente co-direcionador otimizado (*síntese hidrotérmica*). Foram preparadas três soluções: **A** (*dissolução das sementes de zeólitas*), **B** (*adição da solução A ao $Al_2(SO_4)_3$*) e **C** (*dissolução do NaOH e adição da solução A*), todos em agitação constante e temperatura ambiente. Logo após total homogeneização, a suspensão formada na solução B foi adicionada à solução C, em seguida o co-direcionador - etanol (C_2H_5OH). Para o controle do pH em aproximadamente 10, adicionou-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, homogeneizando por agitação mecânica durante 20 minutos, em seguida, a solução é transferida para um vaso de teflon e colocada em autoclave de aço inox a temperatura de 170°C na estufa. Nestes, são observados os processo de cristalização, e conseqüente, filtração, lavagem e secagem.

Este procedimento de síntese hidrotérmica para obtenção do ZSM-5 está baseado na patente nº 8506248 - registrada pela PETROBRÁS (Lam Yiu Lau). A característica essencial deste procedimento está na retirada dos cátions de tetrapropilamônio (TPA^+), onde, para semente foi utilizada a zeólita pelo método convencional, baseados nos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do LABNOV ⁽⁴⁾.

(MISTURA REACIONAL)

CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações realizadas das amostras foram :

- **Difração de Raios-X (DRX):** Os ensaios de difração de raios-X foram realizados para identificação da fase cristalina na massa cerâmica⁽⁸⁾ após sinterização dos suportes cerâmicos e membranas zeolíticas. Utilizando-se o método do pó empregando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente 30 mV, tamanho do passo de 0,020 - 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 3 à 50° . Descrita pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria (Lei de Bragg)⁽¹⁷⁾:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (\text{C})$$

Onde, n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos difratantes de índice de Miller ($h\ k\ l$) e θ é o ângulo de difração de Bragg do plano cristalino ($h\ k\ l$);

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** São ensaios morfológicos com aumentos de até 300.000 vezes⁽⁶⁾, onde um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra ocorrendo uma interação entre a parte do feixe refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE)⁽¹⁰⁾. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Philips, modelo XL30.

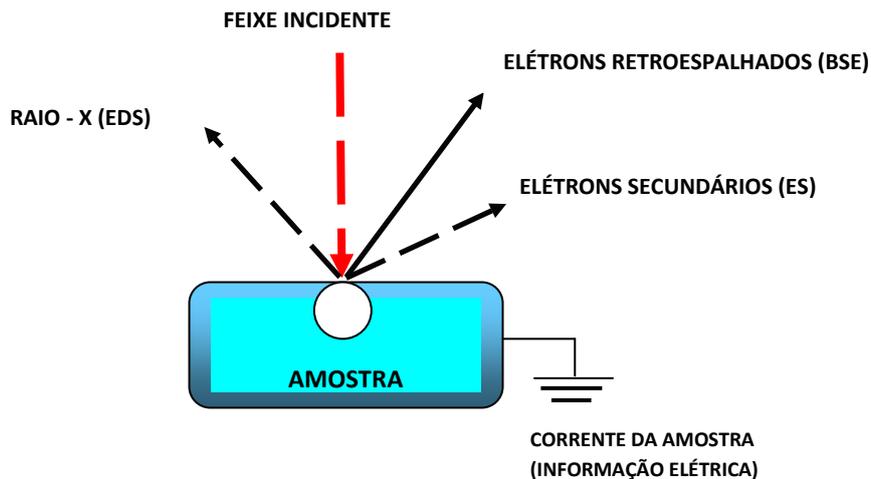


Figura 1: Comportamento do MEV sobre amostra (Fonte: Adaptação de Klauss, 2002.)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX):

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra de zeólita ZSM-5 obtida através da síntese hidrotérmica na ausência de direcionador.

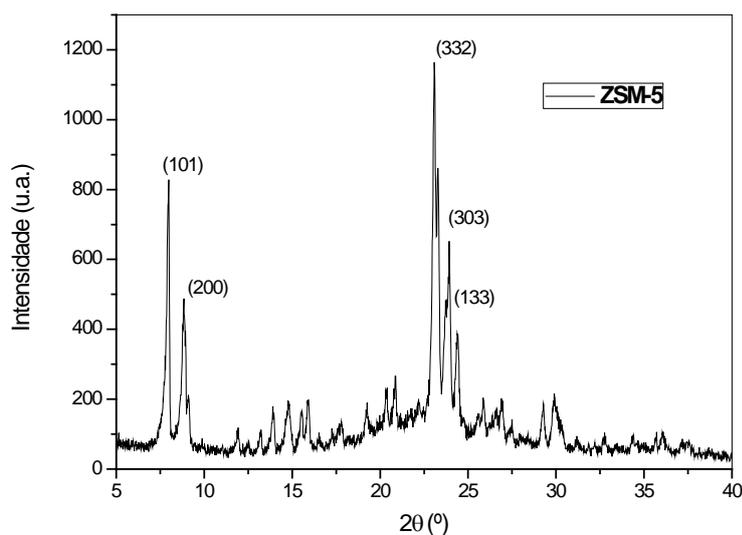


Figura 2: Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 obtida através da síntese hidrotérmica na ausência de direcionador.

De acordo com o difratograma de raios-X, foi possível observar a zeólita ZSM-5 na ausência de base orgânica (Figura 2). Esta, apresentou picos bem definidos a fase cristalina, característicos da estrutura da família MFI nos intervalos de $2\theta = 7 - 9^\circ$ e $23-25^\circ$, padrões estes compatíveis com a literatura^(3, 15). Observou-se a cristalinidade de 56,09% e não foi encontrada a presença de fases secundárias.

Os parâmetros cristalográficos da fase cristalina obtidos no DRX da amostra ZSM-5 são descritos e comparados na tabela 1, de acordo com o padrão IZA:

Tabela 1: Resultados dos parâmetros cristalográficos da amostra da Zeólita ZSM-5, obtidos por difração de raios X.

Amostras	Parâmetros de rede (nm)			Volume de cela unitária (nm) ³
	a	b	c	
ZSM-5 (Padão IZA – não calcinada)	2,002	1,989	1,338	5,327
ZSM-5 sem direcionador orgânico	2,028	1,987	1,325	5,339

Com os resultados da Tabela 1, os parâmetros cristalográficos calculados para as amostras ZSM-5 na ausência de base orgânica é praticamente idêntico ao padrão IZA não calcinado, com $a = 2,028$ nm, $b = 1,987$ nm e $c = 1,325$ nm, não havendo distorções acentuadas na estrutura, indicando que o suporte zeolítico cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma. A distorção entre o padrão IZA e a amostra ZSM-5 nos parâmetros de rede são: **a = 2,6%**, **b = 0,2%** e **c = 1,3%**. A simetria Pnma já foi comprovada como o grupo espacial estável da ZSM-5. A síntese clássica da zeólita ZSM-5 utiliza TPA⁺ como direcionador orgânico, o que poderia criar uma distorção na estrutura idealizada como ortorrômbica, visto que durante a análise por DRX a molécula orgânica ainda continua no interior do cristal⁽¹⁾.

A Figura 3 ilustra as micrografias da zeólita ZSM-5 obtidas através da síntese hidrotérmica na ausência de direcionador.

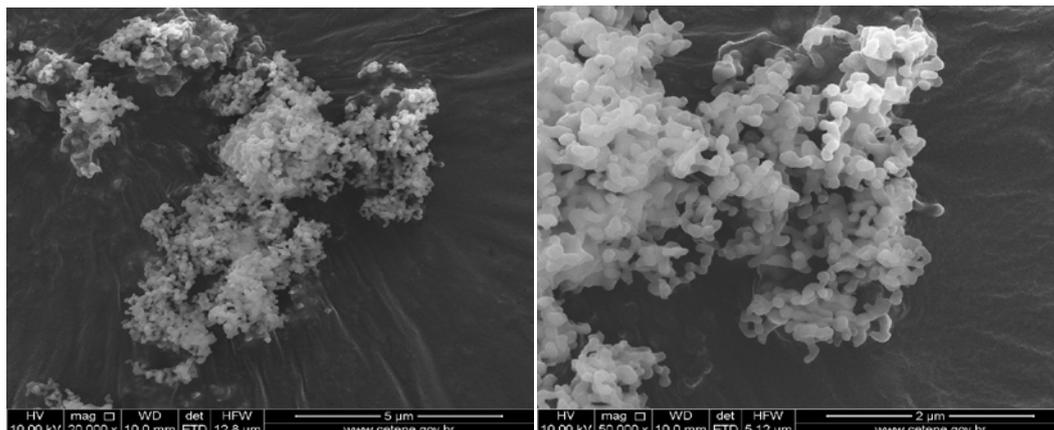


Figura 3: Micrografias da zeólita ZSM-5 obtidas através da síntese hidrotérmica na ausência de direcionador.

De acordo com as micrografias da Figura 3 é possível observar que a amostra consiste de aglomerados e/ou agregados de cristais característicos da estrutura zeolítica ZSM-5, onde a presença de fases amorfas não foi detectada na superfície dos cristais, cujas características estão em concordância com a literatura⁽¹⁶⁾.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

Através da difração de raios X, foi possível verificar que o método de síntese empregado foi efetivo na obtenção da zeólita ZSM-5 cujo difratograma apresentou espectros típicos das estruturas MFI sem presença de fases secundárias.

De acordo com as micrografias observou-se que a amostra consiste de aglomerados e/ou agregados de cristais característicos da estrutura zeolítica ZSM-5.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos se destinam ao suporte financeiro da PETROBRAS, CAPES, PIBIC/CNPq e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

1. BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos (Descriptions of Crystalline Structures of Zeolites). **Química Nova - Instituto de**

Química, Universidade Estadual de Campinas, v.30, N°1, p. 178-188, Campinas - SP, Brasil, 2007.

2. CARDOSO, D. **Catálise sobre zeólitas com seletividade de forma**. In: Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, São Carlos: UFSCar, Cap. 2, p. 323-342, 1995

3. CHENG, Y.; WANG, L. J.; LI, J. S.; YANG, Y. C.; SUN, X. Y. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 3247-3430, 2005.

4. CRISPIM, A. C., SILVA, V. J., LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F., Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas (Na-ZSM-5/ Alumina), VI Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Campina Grande, 2009.

5. DAVIS, R. J., New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. **J. Catal.**, v. 216, p. 396-405, 2003.

6. DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Pesquisas em Geociências, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

7. FOLLETO, E. L.; KUHNEN, H. J., JOSÉ, H. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210-213, São Paulo, 2000.

8. GARCIA, A.; SUZUKI, C.; FREIRE, C. M.; IERARDI, M. C.; CARAM, R. **Difração e Espectrometria de Raios-X – Experimento nº 02 (EM 662)**. Laboratório de Engenharia de Materiais - UNICAMP/FEM/DEMA, Campinas, São Paulo, 2000.

9. JUNKES, J. A., **Síntese in situ de zeólitas ZSM-5 sobre substratos biomórficos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC, 58p, 2007

10. KLAUSS, PRISCILA, **Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Micro-Análise por Energia Dispersiva**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC / EMC – LabMat / LCMAI), p.1-19, 2002.
11. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificações de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, Campinas, São Paulo, 2001.
12. MIGNONI, M. L.; DETONI, C. PERGHER S.B. C. **Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais**. Química. Nova - Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, vol.30, nº.1, São Paulo, 2007.
13. MONTEIRO, J. L. F. **Introdução a peneiras moleculares**. In: Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, São Carlos: UFSCar, 1995, Cap. 2, p. 1-18.
14. MONTES, A.; GIANNETTO, G. **Catalizadores Bifuncionales Gálio-Zeólita**. In: Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, São Carlos: UFSCar, Cap. 2, p. 295-310, 1995.
15. QINGJUN, Z. **Identification of active sites for N₂O activation over iron containing pentasil zeolites**. 146 f. Tese. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2003.
16. RIBEIRA, A; ARENDS, I. W. C. E.; VRIES, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SHELDON, R. A. Preparation, characterization, and performance of FeZSM-5 for the selective oxidation of benzene to phenol with N₂O, **J. Catal.**, v. 195, p. 287, 2000.
17. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed., v.1 São Paulo: Edgard Blücher. v. 1, p. 408, 1989.

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ZSM-5 HYDROTHERMAL TREATMENT VIA THE ABSENCE OF TEMPLATE

ABSTRACT

Zeolites ZSM-5 catalysts have great potential, and ion exchange selectivity, being effective even at low concentrations, high humidity and high temperatures. Has microporous structure, with voids regular and uniform. This work aims at the preparation and structural and morphological characterization of zeolite ZSM-5 by hydrothermal synthesis. We used a methodology based on patent *Lam Yiu Lau (nº 8506248)*. A gel phase is observed and placed in an autoclave, where a white solid in the bottom of the container in the form Na + ZSM-5 was observed. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD showed the formation of MFI structure with well defined and intense peaks located between $2\theta = 7-9^\circ$ and $3-25^\circ$. According to the SEM was possible to observe the shape and size of crystals with stages of nucleation and growth simultaneously, presenting a hexagonal shape.

Key-words: zeolite ZSM-5, hydrothermal synthesis, catalysis.