

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5 UTILIZANDO CAULIM CALCINADO E AVALIAÇÃO DO TEOR DE DIRECIONADOR DE ESTRUTURA

* J. J. Rodrigues, V. J. da Silva, M. G. F. Rodrigues

jocielys@yahoo.com.br

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de
Engenharia Química (UAEQ), Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
(LABNOV), Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.429-970, Campina Grande - PB,
Brasil.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do teor do direcionador de estrutura, brometo de tetrapropilamônio, sobre as características estrutural e morfológica da zeólita ZSM-5 obtida utilizando caulim calcinado como de silício e alumínio. As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, MEV e Adsorção Física de N₂. Por meio dos patamares de difração de raios X verificou-se a formação da estrutura da zeólita ZSM-5 com picos intensos e bem definidos, característicos de material cristalino. As micrografias mostraram que as amostras consistem de aglomerados e/ou agregados de partículas característicos da estrutura MFI típico da zeólita ZSM-5. E através das isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ foi possível observar que as amostras apresentam histerese do tipo I, típica de materiais microporosos com áreas superficiais específicas de 218 e 222 m²/g. Portanto, a utilização do caulim calcinado para obter a zeólita ZSM-5 foi eficaz.

Palavras-chaves: Zeólita ZSM-5, caulim calcinado, direcionador de estrutura.

Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura define a possibilidade de sua aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e de purificação como em processos químicos de refino e petroquímica ⁽¹⁾.

As zeólitas apresentam características peculiares que se traduzem em excelentes propriedades, tais como a elevada capacidade de troca iônica; uma grande área superficial; elevada acidez e estabilidade térmica ⁽²⁾.

Estudos têm sido realizados com o objetivo de buscar novos modelos e novas matérias-primas para a síntese de zeólitas ^(3, 4, 5). A utilização de zeólitas naturais ou produzidas a partir de outras fontes de Si e/ou Al, com o mínimo ou na ausência de direcionador de estrutura se apresenta como uma tecnologia limpa de fácil aplicação e com grande relevância no que diz respeito às questões econômicas e ambientais. Devido a sua natureza e composição mineralógica, caulins de origens diversas, têm sido utilizados na preparação de zeólitas sintéticas com propriedades adequadas ao uso ambiental. Esses fatores despertaram o interesse em estudar e desenvolver processos de síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área tecnológica ambiental, somando-se ao fato de que o país não possui depósitos significativos de zeólitas naturais de valor comercial e um empenho no sentido da utilização de matéria-prima natural é importante para o desenvolvimento do país nesta área, além disso, o Brasil possui extensas reservas minerais de caulim ⁽⁵⁾.

Silva et al. (2011) utilizaram caulim calcinado como fonte de Si e Al na obtenção da zeólita ZSM-5 por meio da síntese hidrotérmica. Segundo os autores, as condições de síntese adotadas foram eficazes para se obter um material de elevada cristalinidade (89%) com um tamanho médio de cristalito de 55 nm e uma área superficial específica de 232 m²/g ⁽⁶⁾.

Silva (2012) também utilizou caulim calcinado como fonte de Si e Al na síntese da zeólita ZSM-5 avaliando o teor de direcionador de estrutura e preparação de catalisadores a base de cobalto e rutênio destinados a síntese de Fischer-Tropsch. Segundo o autor, as caracterizações revelaram que os catalisadores apresentaram excelentes características estruturais e morfologias, tais como: uma elevada cristalinidade (acima 80%), uma morfologia típica da estrutura zeolítica ZSM-5 e uma área superficial específica superior a 200 m²/g ⁽⁷⁾.

Assim, o objetivo deste trabalho consiste em sintetizar a zeólita ZSM-5 utilizando caulim calcinado como fonte de silício e alumínio e avaliar o teor de direcionador de estrutura sobre as características estrutural e morfológica desta zeólita.

MATERIAIS E MÉTODO

- Ativação Térmica do Caulim

Antes de ser utilizado na síntese da zeólita ZSM-5 como fonte de silício de alumínio o caulim foi submetido a uma ativação térmica. Este procedimento consistiu em dispersar pó de caulim sob agitação constante a temperatura ambiente numa solução de sílica onde a razão molar do caulim para a sílica foi de 1:2. A solução final foi seca em estufa a 100 °C e submetida à calcinação na mufla a 700 °C/2 horas.

- Síntese da zeólita ZSM-5

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para obtenção da zeólita ZSM-5 utilizando caulim calcinado foi baseada nos resultados obtidos por Feng et al. (2009)⁽⁸⁾ e no método da Mobil®, onde uma etapa essencial durante a síntese é o uso de cátions de tetrapropilâmonio (TPA^+), utilizados como agentes direcionadores de estrutura durante a formação dos cristais da zeólita ZSM-5.

Foram preparadas duas soluções. *Solução A*: direcionador de estrutura (brometo de tetrapropilamônio – TPABr) foi dissolvido em água deionizada sob agitação constante a temperatura ambiente. *Solução B*: hidróxido de sódio (NaOH) e caulim calcinado também foram dissolvidos em água deionizada nas mesmas condições da *solução A*.

A *solução A* foi adicionada a *solução B* sob agitação constante e temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado a mistura (*solução A* + *solução B*) etanol que atuou como co-direcionador. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) foi adicionado a essa mistura para o controle do pH. A solução final (em forma de um gel) foi submetida a tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 170 °C/48 horas.

Após a etapa de cristalização, o material obtido foi filtrado a vácuo, e lavado com água deionizada até atingir pH neutro. O material resultante foi seco a uma temperatura de 70 °C. Em seguida o produto final foi submetido à calcinação na mufla a 500 °C/4 horas para liberar o direcionador de estrutura (TPABr).

As combinações entre os reagentes foram definidas com base em 1 mol de SiO₂, ou seja, 60,084 g/mol. A composição molar utilizada foi definida como sendo: xCK:0,06TPABr:0,07C₂H₅OH:10H₂O.

Utilizou-se as seguintes razões:

- ✓ Al₂O₃/SiO₂ = 0,04
- ✓ OH⁻/SiO₂ = 0,4
- ✓ TPABr/SiO₂ (C₁₂H₂₈NBr/SiO₂) = 0,4
- ✓ Semente ZSM-5/SiO₂ = 0,03
- ✓ Etanol (C₂H₅OH/SiO₂) = 4,0
- ✓ H₂O/SiO₂ = 40

Para definir as quantidades em gramas a serem usadas de cada reagente foi feita uma relação considerando 100% do gel e 1g de caulim calcinado.

A zeólita ZSM-5 comercial foi adotada como amostra de referência.

CARACTERIZAÇÕES

Difração de Raios X (DRX): foi adotado o método do pó, a qual as amostras foram peneiradas em uma peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) em seguida colocada em um porta amostra de alumínio para a difração de raios X, utilizou-se um equipamento Shimadzu DRX 6000, com radiação de cobre K α a 40 KV/30 mA, velocidade de 2°/min, passo de 0,02° e faixa de varredura 2 θ de 5° a 50°.

Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX): a análise elementar do Si, Al, Ni, Ti, Fe, S, Ca, Zr elementos que podem ser apresentadas na amostra foi realizado por meio de um espectrômetro de dispersão de energia de raios X Shimadzu EDX-700.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): as amostras foram colocadas sobre um porta-amostra de alumínio e submetidas a uma metalização por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica

necessária para análise. As amostras foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550.

Adsorção Física de Nitrogênio: as amostras foram avaliadas pelas isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ a -196 °C utilizando um equipamento ASAP 2020 Micromeritics numa faixa de pressão relativa (p/p_0) variando entre 0,02 a 1,0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas utilizando caulim calcinado como fonte de silício e alumínio e teores de 100 e 50% de TPABr.

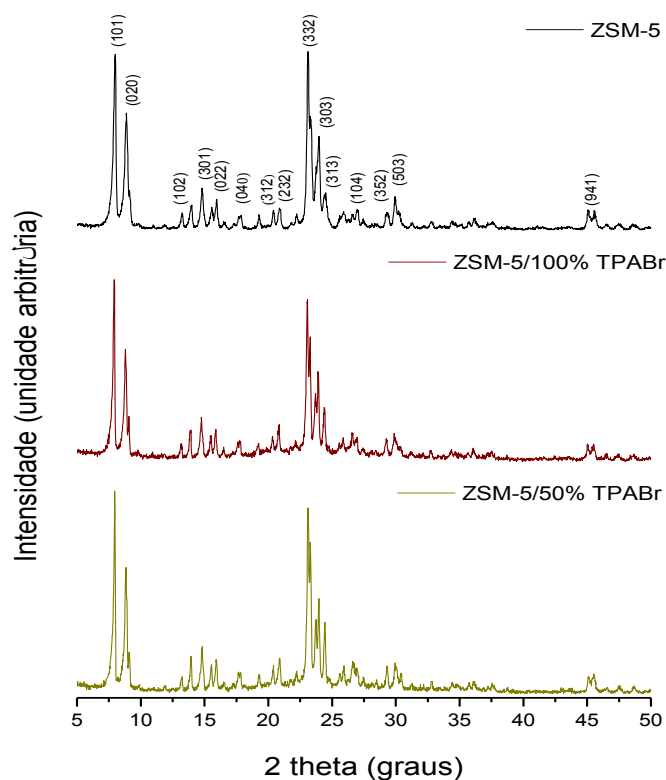


Figura 1: Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas

Por meio do difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 é possível observar que esta amostra apresenta picos intensos e bem definidos característicos de material cristalino, com ênfase para os localizados nos intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $2\theta = 23-25^\circ$. Todos os picos identificados com seus respectivos índices de Müller em $2\theta = 5$ a

50°, correspondem apenas a fase zeolítica ZSM-5 sem que se observe a presença de outras fases (impurezas). A estrutura deste material é do tipo MFI do grupo espacial Pnma e cela unitária de simetria ortorrômbica, cujos parâmetros $a = 19,965$, $b = 20,096$ e $c = 14,354 \text{ \AA}$ foram calculados com base no padrão IZA (*International Zeolite Association*) da zeólita ZSM-5 calcinada. Além disso, podemos verificar um considerável alargamento basal dos picos de difração caracterizando a natureza nanométrica das partículas deste material.

Analizando os espectros de difração de raios X das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, verifica-se que a síntese hidrotérmica e a utilização do caulim calcinado como fonte de Si e Al foram eficazes para a formação da fase majoritária ZSM-5, corroborando com a amostra de referência.

A Tabela 1 apresenta os resultados das características estruturais obtidos pelo DRX das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas.

Tabela 1. Características estruturais

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade (%) *	Dimensão de cela unitária (Å)		
			a	b	c
ZSM-5	28	72	19,965	20,096	14,354
ZSM-5/100%TPABr	60	85	19,927	20,111	15,146
ZSM-5/50%TPABr	58	90	19,965	20,096	13,354

* Calculada com base na área total sobre a curva de todos os picos de difração com $2\theta = 5-50^\circ$.

Analizando os dados da Tabela 1 pode-se observar que o tamanho médio de cristalito aumentou em 53 e 51% e a cristalinidade aumentou em 15 e 20% para os teores de 100 e 50% de TPABr, respectivamente, quando comparados com a amostra de referência. Os parâmetros de cela unitária não sofreram mudanças significativas, não havendo, portanto, distorções acentuadas na estrutura, indicando que o suporte zeolítico cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma.

A Tabela 2 apresenta os resultados da composição química na forma de óxidos das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas.

Tabela 2. Composição química na forma de óxidos

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)
ZSM-5	95,00	4,01	23,61	0,07	1
ZSM-5/100%TPABr	85,10	14,00	6,30	0,22	1
ZSM-5/50%TPABr	84,21	14,40	6,00	0,24	1

Por meio dos dados da Tabela 2 pode-se observar que a zeólita ZSM-5 apresenta um elevado percentual de óxido de silício (SiO₂) e baixo teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) o que lhes confere uma elevada relação SiO₂/Al₂O₃. Observa-se ainda que esta zeólita apresenta um pequeno teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) e de outros elementos denominados de impurezas.

Analisando as amostras zeolíticas ZSM-5 sintetizadas, é possível observar que todas apresentam um elevado percentual de SiO₂ e de Al₂O₃. Comparando estes dados, temos que a diferença das zeólitas ZSM-5 sintetizadas em relação à amostra ZSM-5 é de 10% menor para o SiO₂ e 71% maior para o Al₂O₃.

Segundo Gianneto (1990), à razão molar Si/Al para a síntese da zeólita ZSM-5 deve estar compreendida entre 15 e infinito, no entanto, podemos observar que as amostras ZSM-5 sintetizadas apresentam valores abaixo dos teoricamente previstos. Além disso, é possível identificar a presença de pequenos percentuais de óxido de ferro (Fe₂O₃) e de outros elementos, denominados de impurezas, os quais não interferiram na obtenção da fase majoritária ZSM-5. Porém outros autores afirmam que esta razão pode ser inferior a 15 ^(1, 2).

A Figura 2 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas.

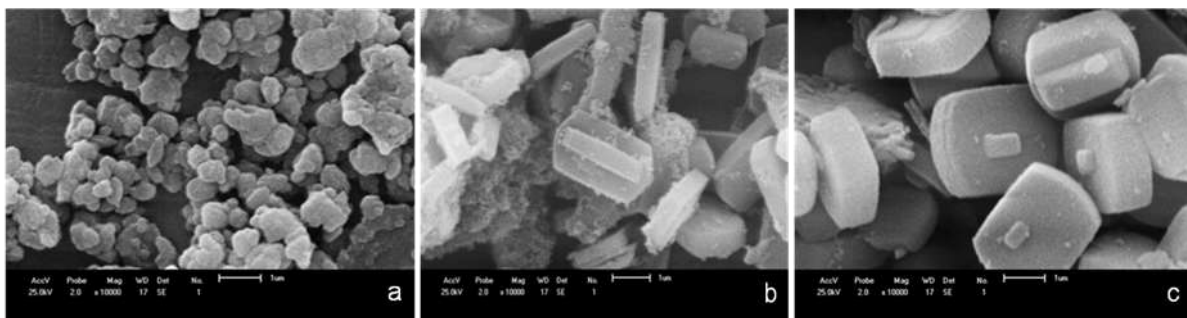


Figura 2: Micrografias das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5/100%TPABr e c) ZSM-5/50%TPABr.

Por meio da micrografia da zeólita ZSM-5 (Figura 2a) é possível observar aglomerados de partículas, cujo crescimento e distribuição são relativamente uniformes com aspecto morfológico regular sem fissuras nas superfícies e formato aproximadamente esféricos, considerando uma magnitude de 10000x.

As micrografias das zeólitas ZSM-5 sintetizadas (Figuras b e c) mostram a formação de aglomerados de partículas, que se apresentam com simetria do tipo ortorrômbica típica da estrutura zeolítica ZSM-5, sem fissuras sobre as camadas, como também não se observa a formação de fases secundárias, considerando uma magnitude de 10000x. No entanto, observa-se na superfície e entre os cristais (Figuras b e c) a deposição de material com aspectos diferentes dos cristais zeolíticos, os quais são atribuídos à sílica livre e a fragmentos da caulinita.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção física de N_2 a $-196^\circ C$ das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas.

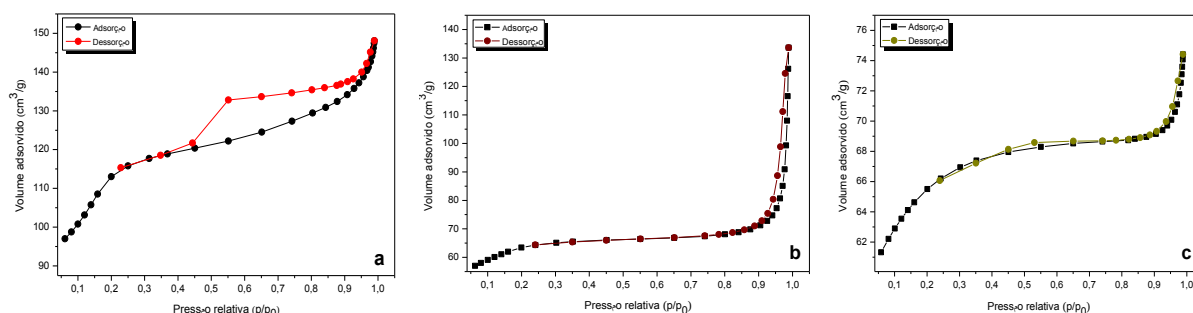


Figura 3: Isotermas de adsorção-dessorção física de N_2 das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5/100%TPABr e c) ZSM-5/50%TPABr.

De acordo com a isoterma de adsorção-dessorção física de N₂ da zeólita ZSM-5, é possível observar que a mesma apresenta histerese do tipo II, típica de materiais com sistemas de poros cilíndricos tamanhos uniformes ou não, ou formados a partir de aglomerados ou agregados de partículas aproximadamente esféricas. Esse tipo de histerese é atribuído geralmente, aos diferentes tamanhos de poros da entrada e no interior dos tubos ou a um diferente comportamento de adsorção e de dessorção nos poros cilíndricos. Essa característica de material, que apresenta um largo laço (*loop*) é típica de uma classe de materiais onde a pressão relativa p/p_0 varia de 0,15 a 1, indicando a presença de mesoporos confinada na estrutura do material para uma relação de pressão p/p_0 abaixo de 0,45 e uma larga estrutura de meso e macroporos para uma pressão p/p_0 acima de 0,45 ⁽⁴⁾.

Analisando as isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, observa-se que todas as amostras apresentam um perfil de histerese do tipo I, típico de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Além disso, a superfície exposta encontra-se no interior dos microporos, os quais, uma vez preenchidos com o adsorbato, ocupam praticamente toda a superfície, não possibilitando uma adsorção adicional. Este comportamento está compatível com a literatura quando se utiliza caulim calcinado para obtenção de zeólitas ^(4, 9).

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise textural obtidos por adsorção física de N₂ referente à área superficial específica (S_{BET}) das zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 sintetizadas. Também são mostrados os dados de volume de micro (V_p^{micro}) e mesoporos (V_p^{meso}) e do volume total de poros (V_p^{total}).

Tabela 3. Dados da análise textural obtidos por adsorção física de N₂

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_p^{micro*} (cm ³ /g)	V_p^{meso**} (cm ³ /g)	V_p^{total} (cm ³ /g)
ZSM-5	394	0,10	0,20	0,22
ZSM-5/100%TPABr	218	0,05	0,12	0,20
ZSM-5/50% TPABr	222	0,07	0,04	0,11

V_p^{micro*} - método do *t*-plot

V_p^{meso**} - método do BJH

Com base nos dados fornecidos na Tabela 3 verifica-se que a zeólita ZSM-5 apresenta uma área superficial específica e um volume total de poros de $394 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O volume de microporos é inferior ao volume de mesoporos em 50%.

Analisando os dados das zeólitas ZSM-5 sintetizadas é possível observar que a área superficial específica diminuiu em 45 e 43% para os teores de 100 e 50% de TPABr, respectivamente, em relação a amostra de referência. Os volumes de microporos, mesoporos e volume total de poros diminuiram de 50 para 30%, 40 para 80% e de 10 para 50%, respectivamente, considerando os teores de 100 e 50% de TPABr, quando comparados com a amostra de referência.

Conclusões

A análise de DRX revelou que a síntese hidrotérmica a 170°C por 48 horas foi suficiente para se obter um material de elevada cristalinidade com teores de 100 e 50% de TPABr sem que fosse observada a presença de fases secundárias apenas picos característicos da estrutura zeolítica ZSM-5. O tamanho médio de cristalito e a cristalinidade aumentaram em relação à amostra adotada como referência.

Por meio das micrografias foi revelada a presença de aglomerados de partículas com simetria característica da classe MFI, sem fissuras sobre suas camadas, porém a presença de material que não reagiu durante a síntese foi observado, o qual foi atribuído a sílica livre, como também a presença de fragmentos da estrutura da caulinita.

A análise de adsorção física de N_2 mostrou que houve uma diminuição da área superficial específica em relação à amostra adotada como referência e, pelo método BJH ficou evidente que os volumes de micro e mesoporos diminuiram.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelas bolsas de doutorado concedidas e a PETROBRAS pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GIANNETO, G.P. Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Caracas: Ed. Innovación Tecnológica, 1990, p.170.
2. PAYRA, P.; DUTTA, P.K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., 2003, p. 1-17.
3. KIM, S.D.; NOH, S.H.; PARK, J.W.; KIM, W.J. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. Microporous and Mesoporous Materials, n. 92, p.181-188, 2006.
4. WANG, P.; SHEN, B.; SHEN, D.; PEN, T.; GAO, J. Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. Catalysis Communications, v. 8, p. 1452-1456, 2007.
5. MELO, C.R.; RIELLA, H.G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. Cerâmica, v. 56, p. 340-346, 2010.
6. SILVA, V.J.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite using kaolin as Si and Al source. Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology – PTECH. Florianópolis, Santa Catarina, Brazil, v. único, 2011.
7. SILVA, V.J. Síntese da zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch. 2012, 160p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Brasil.
8. FENG, H.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. Applied Clay Science, v. 42, p. 439–445, 2009.
9. SAN CRISTÓBAL, A.G.; CASTELLÓ, R.; MARTÍN LUENGO, M.A.; VIZCAYNO, C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified Kaolins A comparative study. Applied Clay Science, v. 49, p. 239-246, 2010.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZSM-5 AND CALCINED KAOLIN EVALUATION USING THE CONTENT OF STRUCTURE-DIRECTING

ABSTRACT

This study aims to evaluate the effect of the structure-directing content, tetrapropylammonium bromide, on the structural and morphological characteristics of ZSM-5 zeolite obtained using calcined kaolin as silicon and aluminum. The samples were characterized by XRD, EDX, SEM and Physics Adsorption N₂. Through X ray diffraction patterns was possible to observed the formation of the structure of ZSM-5 with intense peaks and well-defined characteristic of crystalline. The micrographs showed that the samples consist of agglomerates and/or aggregates of particles characteristic of the MFI struture typical of ZSM-5 zeolite. And through the adsorption-desorption isotherms physical N₂ was possible to observe that the samples show hysteresis type I typical of microporous materials with specific surface areas of 218 and 222 m²/g. Therefore, the use of calcined kaolin to obtain ZSM-5 zeolite was effective.

Keywords: ZSM-5 zeolite, calcined kaolin, template.