

SÍNTESE DE ZEÓLITAS ZSM – 5 A PARTIR DE METACAULIM COMERCIAL E CASCA DE ARROZ COMO FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA E ALUMINA

R. Souza^a, M.V. Folgueras^a, S. H. W. Medeiros^b

^aUniversidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT)

^bUniversidade da Região de Joinville (UNIVILLE)

^aCampus Universitário Prof. Avelino Marcante, s/n, CEP 89.219-710
Departamento de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PGCEM)
rafaela.univille@gmail.com

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar uma metodologia de síntese de zeólitas ZSM – 5, utilizando como fontes alternativas de sílica e alumina um metacaulim comercial e casca de arroz. Esta zeólita foi sintetizada hidrotérmicamente utilizando metacaulim comercial como fonte de sílica e alumina, brometo de tetrapropilamonio (TPABr) como direcionador estrutural e hidróxido de sódio como agente de zeolitização. A zeólita ZSM-5 possui uma relação Si/Al > 15, sendo assim, foi necessário o emprego de uma fonte complementar de sílica na mistura reacional. Para corrigir a relação molar Si/Al da composição da mistura da síntese, foi utilizado casca de arroz como fonte alternativa de sílica. O material zeolítico obtido foi caracterizado por fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Esta metodologia conduziu fases cristalinas típicas de zeólitas ZSM – 5.

Palavras chaves: ZSM – 5, síntese, metacaulim, casca de arroz.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais de grande interesse industrial, empregadas como catalisadores ou adsorventes em processos de separação química, química fina e refino. Sua versatilidade se origina 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⁽¹⁾.

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostos de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, etc.$) unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio. Outra característica importante das zeólitas é que se constituem em materiais cristalinos que apresentam distribuição de poros e canais bem definidas e uniformes, diferenciando-se dos materiais adsorventes comuns como as aluminas, carvão ativo e a sílica gel que são amorfos a difração de raios X e apresentam poros com diâmetros variáveis⁽¹⁾.

A zeólita ZSM-5 se caracteriza por um alto teor de silício ($Si/Al > 15$). Esta zeólita possui muitas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida⁽²⁾. Sua estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam, sendo um retilíneo e outro sinusoidal, formando aberturas compostas de 10 lados com dimensões de cerca de 5,5 Å. O sistema de poros desta zeólita não apresentam grandes cavidades, mas contem intersecções em que há maior espaço disponível para interações moleculares⁽³⁾.

Nos processos de síntese, existem grandes incentivos para a busca de materiais alternativos, que possam vir a substituir matérias-primas já utilizadas. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas para a utilização de materiais baratos, abundantes e renováveis, se enquadrando assim nos princípios da química limpa. Um exemplo desses materiais amplamente estudados são as argilas que possuem grupos compostos basicamente de tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 . Além disso, o emprego de argilominerais, neste caso, o caulim, não necessita de tratamentos químicos adicionais e vem a substituir as fontes de silício e alumínio geralmente utilizadas para síntese de materiais porosos. O caulim é um material que naturalmente já possui uma relação SiO_2/Al_2O_3 próxima da requerida para síntese de zeólitas de baixo teor de silício ($Si/Al \leq 2$), com propriedades adequadas ao uso ambiental⁽⁴⁾.

Outra fonte alternativa rica em sílica é a casca de arroz. Esta apresenta um teor de sílica superior a 92%, e se encontra distribuída principalmente na camada

exterior da casca. Na Indústria do arroz este é o subproduto mais volumoso, podendo ser aproveitado de diversas maneiras, como por exemplo, na produção de carvão de silício, de sílica pura, na produção de diferentes tipos de silicatos, síntese de zeólitas, entre outras⁽⁵⁾.

Neste contexto, este trabalho visa o estudo de uma metodologia de síntese de zeólita ZSM – 5, utilizando como fonte de sílica e alumina um metacaulim comercial e casca de arroz.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento de síntese de zeólita foi baseado nas metodologias publicada por MIGNONI *et al.* (2007)⁽⁶⁾ e FOLETTO *et al.* (2000)⁽²⁾, que tiveram como objetivo propor novas rotas de síntese para a zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais e sintetizar a zeólita ZSM-5 utilizando sílica dispersa como fonte de silício, respectivamente.

A zeólita foi sintetizada hidrotérmicamente utilizando metacaulim comercial como fonte de sílica e alumina, brometo de tetrapropilamonio (TPABr) como direcionador estrutural e hidróxido de sódio como agente de zeolitização.

A zeólita ZSM-5 possui uma relação Si/Al maior que 15, sendo assim necessária uma fonte complementar de sílica na mistura reacional. Para corrigir a relação molar Si/Al da composição da mistura da síntese, foi utilizado casca de arroz (94% de Si) como uma fonte alternativa de sílica.

As etapas da síntese da zeólita são descritas a seguir.

- a) Extração da sílica: A sílica foi extraída da casca de arroz, já devidamente calcinada a 600°C por um período de 3h, através da lixiviação com hidróxido de sódio (1M), sob agitação, a 90°C. Foi adicionado uma quantidade de casca de arroz calcinada, de modo que a relação molar Si/Na seja igual a 4. Esta solução foi agitada por 1h, até lixiviar a sílica e produzir a solução de silicato de sódio. Em seguida, a solução foi filtrada para remoção de resíduo. Na solução resultante do processo de filtração, foi gotejado ácido sulfúrico de modo a precipitar toda a sílica existente. A sílica gel precipitada foi lavada até pH = 8, depois foi seca em estufa por 24h a 110°C.
- b) Preparação da mistura reacional: Foi misturado sob agitação a solução de brometo de tetrapropilamonio (TPABr) sobre a solução de hidróxido de sódio.

Posteriormente, adicionou – se esta mistura ao metacaulim comercial, já devidamente calcinado, a 600°C por um período de 3h (a desidroxilação fornece um produto amorfo na difração de raios X, perdendo totalmente a natureza cristalina). Em seguida, foi adicionado uma quantidade da sílica extraída da casca de arroz, de modo que relação molar Si/Al seja >15. A Tabela 1 mostra a composição das soluções empregadas na mistura reacional da síntese.

Tabela 1. Composição das soluções empregadas na mistura reacional da síntese.

Reagentes	Quantidade (g) dos reagentes	Quantidade (g) de água
Hidróxido de sódio	5,9	192
TPABr	8,0	192
Metacaulim	18	

- c) Envelhecimento da mistura reacional: A mistura reacional foi envelhecida por 40 horas num banho termostático a 40 °C. Em seguida foi acondicionada em um frasco de teflon e posteriormente colocada no interior de uma autoclave de aço inox herméticamente fechada e levada para a cristalização.
- d) Cristalização da mistura reacional: O processo de cristalização foi realizado em estufa a 170°C, por um período de 50 horas. Após o processo de cristalização, a autoclave foi resfriada em água corrente.
- e) Lavagem e secagem: O sólido resultante do processo de cristalização hidrotérmica foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada até pH 8, e seco em estufa a 100°C por 24h.

O material resultante do processo de secagem foi calcinado a 550°C por 1 hora em atmosfera de N₂. Em seguida, o fluxo de N₂ foi substituído por atmosfera de ar mantendo – se a mesma temperatura de 550°C por 9h.

A zeólita sintetizada foi caracterizada através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa inicial da proposta considerou o processamento das matérias primas iniciais para a obtenção da zeólita. A bentonita foi utilizada em sua forma original enquanto a casca de arroz foi submetida aos processos de calcinação e lixiviação. A casca de arroz calcinada apresentou um teor de 93% em peso de sílica, enquanto o material lixiviado apresentou um teor de sílica da ordem de 89% em peso. Este material apresenta-se na forma de xerogel, sendo que a difratometria de raios X mostra claramente que este material apresenta-se na forma amorfa (Figura 01), o que é interessante quanto considerado que nesta forma a sílica apresenta maior reatividade.

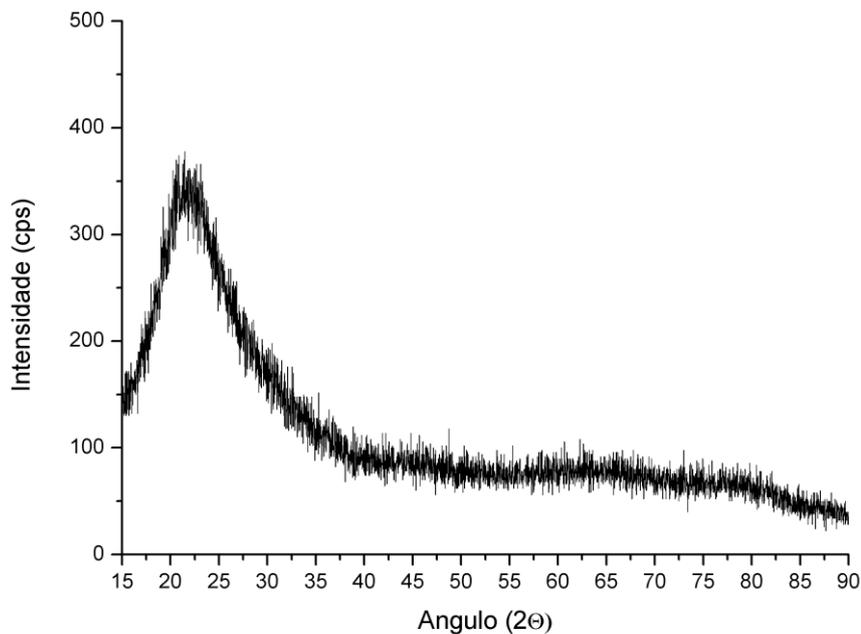


Figura 1. Difratograma de raios X da sílica extraída da casca de arroz calcinada.

A morfologia da casca de arroz foi caracterizada em cada uma das etapas de processamento. A Figura 2a representa a estrutura da casca de arroz antes do tratamento térmico (a); a Figura 2b representa o material após a calcinação a 600°C; a Figura 2c representa a sílica extraída por lixiviação com hidróxido de sódio. A casca de arroz inicial apresenta partículas com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho, característico da casca de arroz. Comparando as Figuras 2b e 2c, nota – se que a calcinação favorece a redução do tamanho de

partícula, enquanto a extração resulta em mudança na morfologia da superfície das partículas.

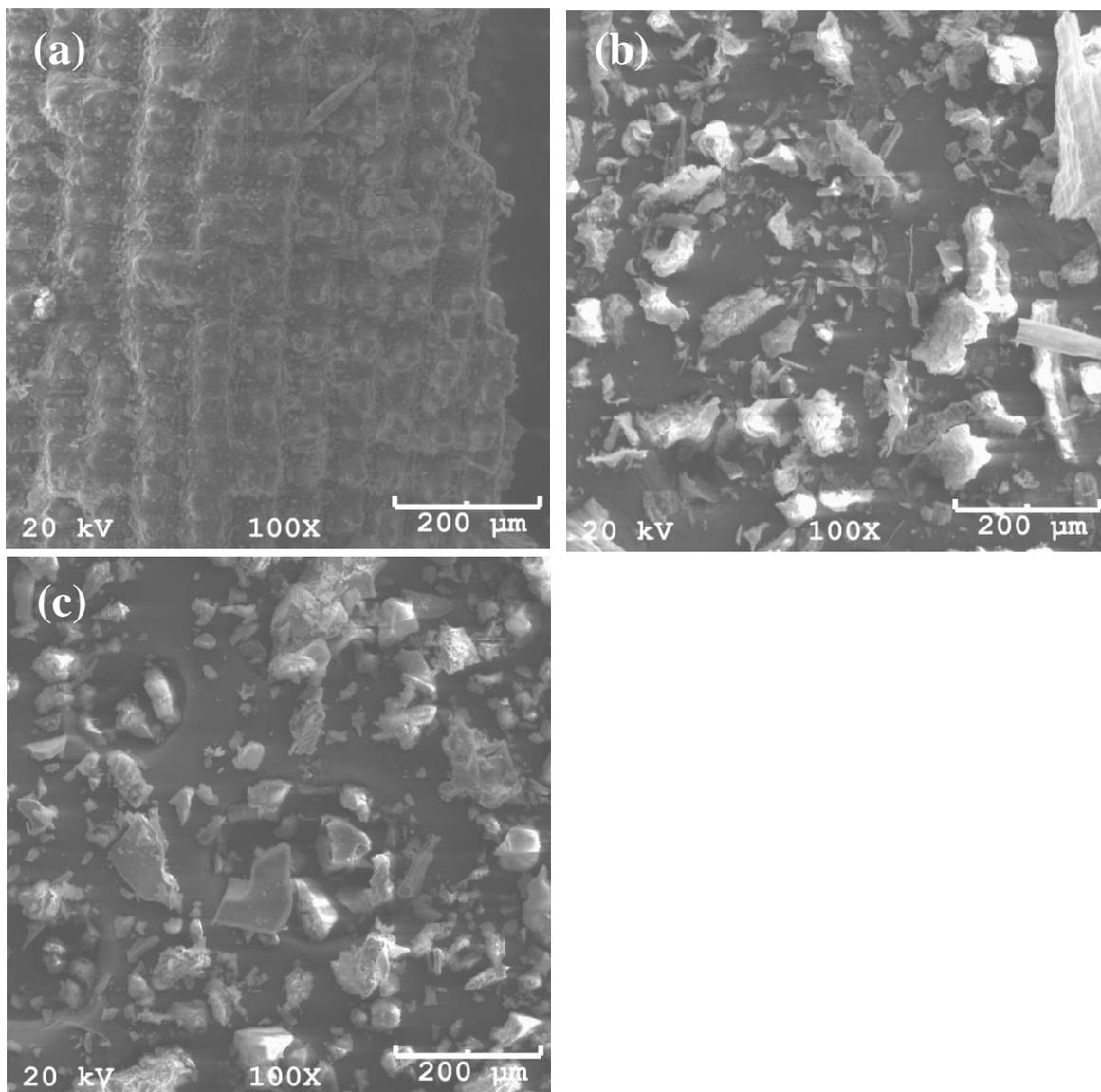


Figura 2. Micrografias eletrônicas da casca de arroz antes do tratamento térmico (a), após calcinação a 600°C (b) e da sílica extraída por lixiviação com hidróxido de sódio (c).

Após a combinação da sílica extraída da casca de arroz e do metacaulim comercial para a síntese da zeólita, foi levado a cabo o processo de síntese do material zeolítico com o foco na síntese de uma zeólita com estrutura do tipo ZSM-5.

A síntese foi realizada em duas condições distintas, sendo uma considerando pressão atmosférica e a outra considerando pressão autógena. Ambos foram

realizadas considerando a temperatura de síntese de 170°C e sistema reacional similar.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X do material processado hidrotérmicamente a 170°C com pressão autógena (a) e em pressão atmosférica (b). Quando é utilizada a pressão atmosférica o resultado é um difratograma típico de material não cristalino enquanto o uso de pressão autógena resultou na formação de fases cristalinas. Os picos formados na difração coincidem com os picos característicos da zeólita ZSM – 5 (ficha ICCD 440003), existindo apenas dois picos de intensidade baixa que devem ser associados à fase residual a ser identificada.

Assim, os difratogramas mostram que a síntese da zeólita só pode ser alcançada através do controle da pressão. Este resultado é corroborado por autores que mostraram que a zeólita ZSM - 5 necessita de elevados teores de sílica, temperaturas entre 100 e 200°C e controle restrito da pressão, com o aumento desta⁽⁷⁾. Isto é explicado pela maior complexidade do processo de nucleação e precipitação da fase cristalina.

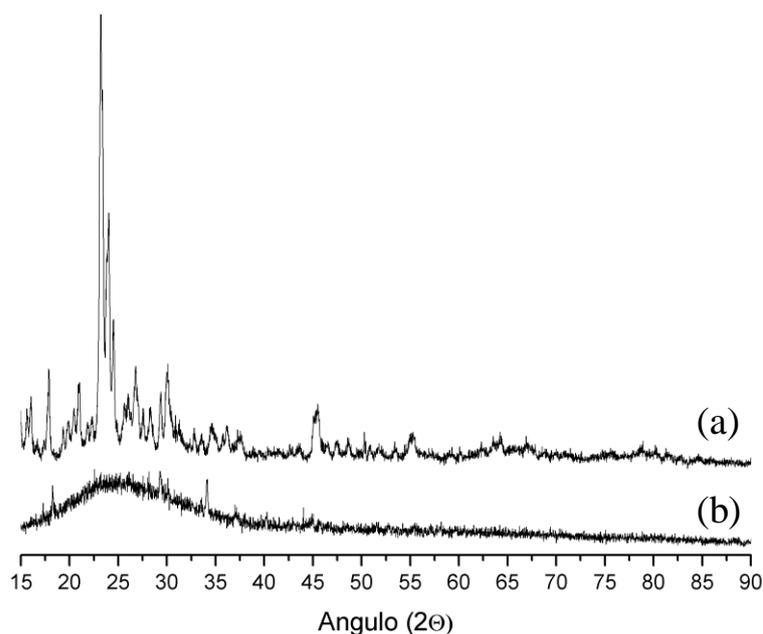


Figura 3. Difratogramas de raios X da zeólita sintetizada hidrotérmicamente a 170°C com pressão autógena (a), e em pressão atmosférica (b).

Para a zeólita sintetizada foi avaliada a composição por fluorescência de raios X que permitiu identificar a presença de 80% em peso de SiO_2 e 16% em peso de Al_2O_3 para o material obtido após o processo de síntese.

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios-x das zeólitas sintetizadas a 170°C em atmosfera autógena, antes da calcinação e após a calcinação com nitrogênio. O que pode ser observado é que o processo de calcinação não resultou em variação sobre as fases cristalinas formadas.

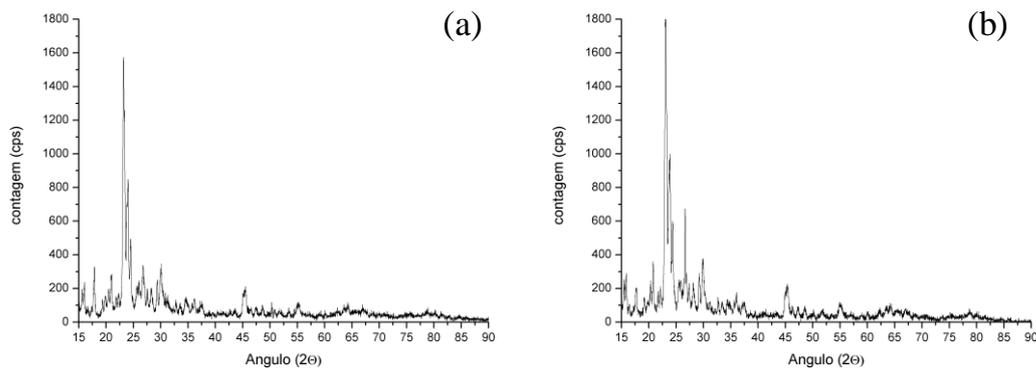


Figura 4. Difratogramas de raios x da zeólita ZSM – 5 sem tratamento térmico (a) e calcinado a 550°C em atmosfera de N_2 (b).

A figura 5 mostra as micrografias do material zeolítico obtido na síntese, sem tratamento térmico (a, b e c) e após calcinado a 550°C em atmosfera de N_2 (d, e, f). O processo de síntese de zeólita ZSM -5 geraram partículas com formato preferencialmente esféricos (Figura 5a), com presença de estruturas também na forma de fibras (Figura 5c). Em ampliações maiores pode ser observado que as esferas são constituídas por aglomerados de cristais com dimensões de ordem micrométrica (Figura 5b). Após calcinação os materiais mantiveram a morfologia formada na síntese (Figuras 5d e f), entretanto em aumentos maiores percebe-se que muitas em muitas das esferas não existe mais a identificação dos cristais presentes no material não calcinado (Figura 5e).

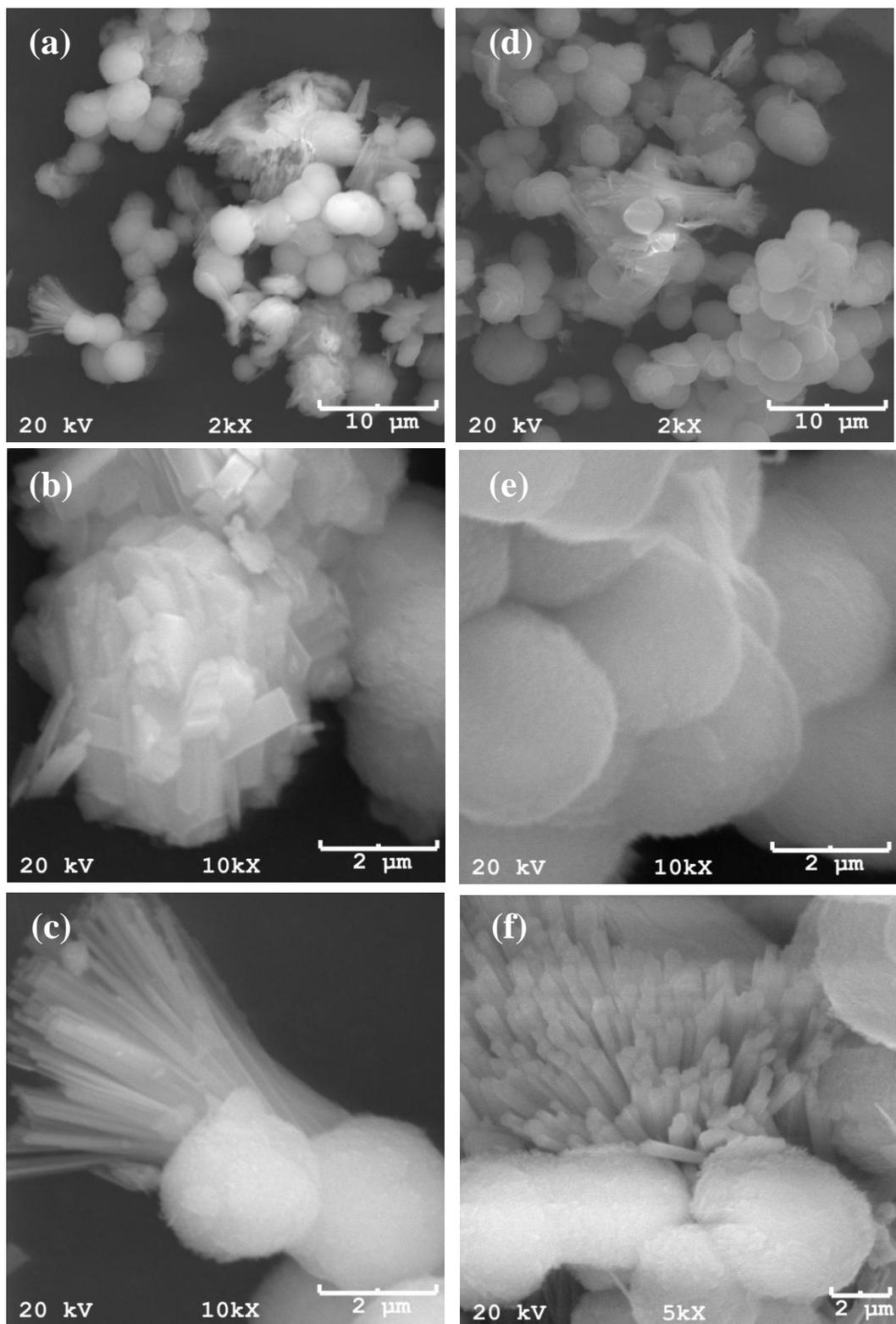


Figura 5. Micrografias do material zeolítico obtido na síntese, sem tratamento térmico (a, b e c) e após calcinado a 550°C em atmosfera de N₂ (d, e, f).

CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento do procedimento para a síntese de zeólita a partir da combinação de casca de arroz e metacaulim comercial concluiu-se que o uso destas matérias primas combinadas permitem a síntese da zeólita ZSM-5, em temperatura de 170°C, desde que seja controlada a pressão. O material sintetizado apresenta-se na forma de partículas esféricas aglomeradas com morfologia predominantemente esférica de diâmetro da ordem de 2 microns.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LUZ, A. B. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, nº 68, 1994.
- (2) FOLETTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, V.46, p.210-213, 2000.
- (3) FERNANDES, A. A; *Síntese de Zeólitas e Wolastonita a partir das cinzas da casca e arroz*. Tese (Doutorado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2006.
- (4) SCHWANKE, A. J.; SPAZZINI, T. S.; PENHA, F. G. *Síntese da zeólite cancrenita a partir de caulim: uma alternativa viável a redução de impactos ambientais*. Tecno – lógica; Revista do departamento de Química, Física, Engenharia, Arquitetura, Ciências agrária e do Mestrado em Tecnologia ambiental. 2011.
- (5) FOLETTO, E. D.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L.; JAHN, S. L.; *Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz*. *Quím. Nova*, V. 28, nº 6, p. 1055 – 1060, 2005.
- (6) MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM – 5 a partir de argilas naturais. *Quím. Nova*, V. 30, nº 1, p. 45 – 48, 2007.
- (7) DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.*, V.4, p. 756-768, 1992.

SYNTHESIS OF ZEOLITE ZSM - 5 FROM COMMERCIAL METAKAOLIN AND RICE HUSK AS ALTERNATIVE SOURCES OF SILICA AND ALUMINA

ABSTRACT

This work aims to study a methodology for the synthesis of zeolite ZSM - 5, using as alternative sources of silica and alumina one commercial metakaolin and rice husk. This zeolite was hydrothermally synthesized using commercial metakaolin as a source of silica and alumina, tetrapropylammonium bromide (TPABr) as a driver structural and sodium hydroxide as zeolitização agent. The ZSM-5 zeolite has a Si / Al ratio > 15, so it was necessary to use a complementary source of silica in the reaction mixture. To correct the molar ratio Si / Al composition of the synthesis mixture was used rice husk as an alternative source of silica. The zeolitic material obtained was characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. This methodology led doest typical crystalline zeolite ZSM - 5.

Key-words: ZSM – 5, synthesis, metakaolin, rice husk.