

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5 EMPREGANDO CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE ALTERNATIVA DE SÍLICA

A. J. Schwanke*¹, R. T. Rigo, S. B. C. Pergher^{1,2}.

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 59078-970, Natal RN.

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Programa de Pós-Graduação em Química, 59078-970, Natal RN.

*Rua dos Tororós, nº 2398 ap. 306, Lagoa Nova, Natal, RN, CEP 59054550. anderson-js@live.com

RESUMO

A síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 foi proposta empregando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica com diversos tratamentos. O procedimento de síntese foi baseado na patente nº 8506248 registrada pela Petrobrás. Os materiais foram caracterizados por difratograma de raios-X, área específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que os melhores resultados são empregando cinzas de casca de arroz calcinada e lixiviada com difratograma de raios-X, área específica (BET) de 247 m²/g e morfologia característica da zeólita ZSM-5, confirmando a possibilidade de síntese.

Palavras-chave: zeólitas, ZSM-5, casca de arroz.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite was proposed employing rice husk ash as silicon source with different treatments. The synthesis procedure was based on Petrobrás patent 8506248. The materials were characterized by X-ray diffraction, (BET) surface area and scanning electron microscopy. With the characterization, better results are showing employing calcined and leached rice husk ash, showing X-ray diffraction, specific surface area (BET) of 247 m²/g and characteristic morphology of ZSM-5 zeolite, confirming the possibility of synthesis.

Keywords: zeolites, ZSM-5, rice husk ash.

INTRODUÇÃO

As zeólitas sintéticas, que não possuem estruturas similares na natureza, são cada vez mais valorizadas uma vez que possuem um alto grau de pureza e eficiência em aplicações específicas nas áreas de troca iônica, peneira molecular e catálise ^{(1), (2), (3)}. Basicamente, as zeólitas são formadas por tetraedros de silício e alumínio unidos entre si por átomos de oxigênio onde o seu crescimento estrutural parte de um tetraedro inicial até a sua estrutura final. Um destes exemplos é a zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*) que possui uma estrutura com dois sistemas de canais que se entrecruzam, um retilíneo e outro sinusoidal, os quais possuem aberturas formadas por anéis de dez membros (10 MR) de diâmetro, cerca de 6 ângstrons como observado na Figura 1. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) ⁽⁴⁾. Além disso, o uso materiais alternativos para síntese de zeólitas necessita de maiores estudos. Na literatura existem poucos trabalhos realizados em síntese da zeólita ZSM-5 com cinza da casca de arroz. Devido a estes fatores, torna-se atrativo maiores estudos sobre estes materiais.

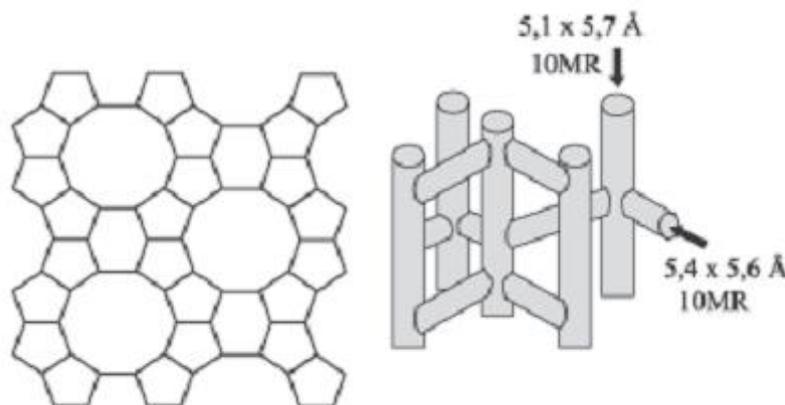


Figura 1. Estrutura da zeólita ZSM-5 ⁽⁵⁾.

Assim, o objetivo do presente trabalho é a síntese da zeólita ZSM-5 empregando fontes alternativas de silício, como a cinza da casca de arroz com diversos tipos de tratamento em sua composição.

EXPERIMENTAL

As cascas de arroz (RH) foram fornecidas por produtores agrícolas da região de Criciúma, Santa Catarina. As cascas de arroz foram submetidas a diferentes tipos de tratamento: lixívia ácida, para a remoção dos cátions anteriormente citados, e calcinação. O tratamento ácido foi realizado em refluxo com uma solução de HCl 3% por 2 horas à 100°C, e um relação de 50 g de casca/L⁻¹ (6). Após lixiviação, a casca foi lavada com água destilada e seca em uma estufa à 100° C por 24 horas. A amostra foi então calcinada à 600° C em cadinho de porcelana por 4 horas. A casca de arroz calcinada foi denominada CRH, enquanto que a submetida à lixiviação (L), e então calcinação (C), LCRH. Outra amostra foi calcinada à 600°C, lixiviada, conforme descrito acima, e recalcinada à 900°C, sendo denominada CLCRH.

Síntese de zeólitas

O procedimento de síntese foi baseado na patente nº 8506248 registrada pela Petrobrás (7) e o mesmo segue descrito na Tabela 1. As fontes de sílica foram: CRH, LCRH, CLCRH.

Tabela 1. Ordem dos reagentes.

01	0,455 g de Aluminato de Sódio + 54,8 g H ₂ O + 2,064 g de NaOH
02	0,24 g de TPABr
03	13,8 g álcool etílico (como co-direcionador de estrutura)
04	9,0 g SiO ₂ , mantém-se o gel sob agitação por 30 min.

O gel preparado é colocado em autoclaves de aço inoxidável com fundas internas de teflon com 60 mL de capacidade. As autoclaves permaneceram em estufa a 150 °C por três dias em agitação. Com o término do processo de cristalização, o material resultante é lavado e filtrado com água destilada, em seguida seco a 100 °C overnight.

Caracterização

As matérias primas e as zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por uma série de técnicas analíticas.

A análise de difração de raios X do pó foi realizada em DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) usando um filtro de Ni e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um MEV SSZ 550 (Shimadzu) trabalhando com magnificações de 200x e voltagem de aceleração de 20 Kv. As amostras foram fixadas em fita de carbono e colocadas num *stub* e recobertas com ouro.

As análises de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um aparelho Quanta Chrome-Nova 1000 series. O pré tratamento das amostras foi realizado sob vácuo (10^{-1} bar) a uma temperatura de 300°C por 3 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os difratogramas de Raios-X das amostras sintetizadas. Observa-se que houve formação da zeólita ZSM-5 apenas na amostra empregando casca de arroz calcinada e lixiviada. Quando se emprega casca de arroz calcinada a 600°C (ZCRH), e casca de arroz primeiramente calcinada à 600°C, lixiviada e recalcinada a 900°C (ZCLCRH) obtêm-se material amorfo.

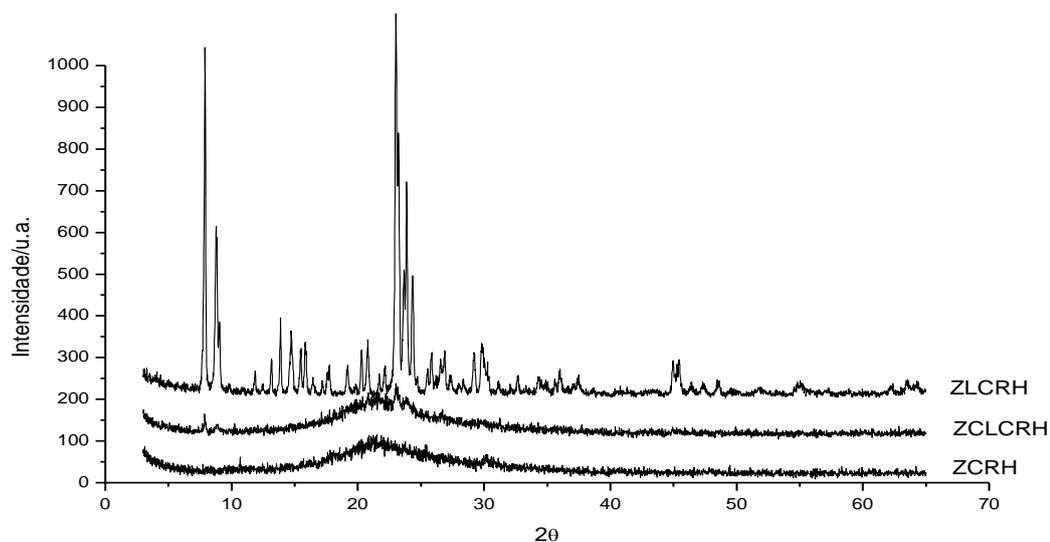


Figura 1. DRX das amostras sintetizadas ZLCRH, ZCLCRH e ZCRH.

A Tabela 1 indica os resultados de área específica BET das amostras sintetizadas. É observado que os maiores valores são obtidos na zeólita sintetizada empregando a casca de arroz calcinada e lixiviada, ZLCRH.

Tabela 1. Área específica BET das amostras sintetizadas.

Amostra	Área BET (m ² /g)
ZCRH	41.1
ZLCRH	247.3
ZCLCRH	31.5

A Figura 3 indica as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra calcinada e lixiviada e da zeólita sintetizada ZLCRH em diferentes magnificações. Observa-se na imagem (a) a casca de arroz calcinada e lixiviada, observa-se sua morfologia irregular com partículas de tamanhos diferentes. Nas imagens (b), (c) e (d), da amostra sintetizada, é observado a morfologia típica dos cristais da zeólita ZSM-5.

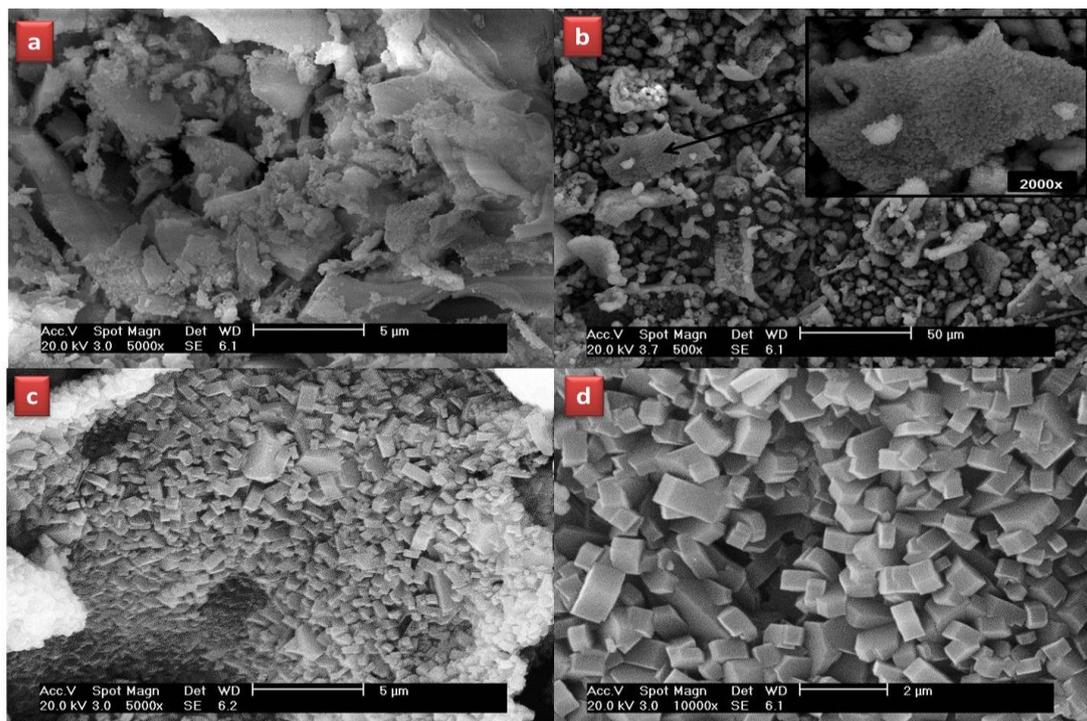


Figura 3. MEV das amostras de (a) casca de arroz calcinada e lixiviada. (b) (c) e (d) representam a zeólita sintetizada ZLCRH em diferentes magnificações.

CONCLUSÕES

A síntese da zeólita ZSM-5 utilizando matérias primas de baixo valor, como a cinza da casca de arroz foi realizada com sucesso. Obteve-se a zeólita ZSM-5 com alta cristalinidade e pureza quando se lixivia e calcina amostras de casca de arroz, como observado na amostra ZLCRH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AZAD, F. S.; ZHANG, D., *Catalysis Today* 68 (2001) 161–171
- 2 - LIU, H.; ZHANG Z.; XU, Y., CHEN Y. ; LI, X. *Chin J Catal*, 2010, 31: 1233–1241.
- 3 - ÖHMAN, L.O; B. GANEMI, E. BJÖRNBOMB, K. RAHKAMAA, R.L. KEISKI,J.PAUL., *Materials Chemistry and Physics* 73 (2002) 263–267
- 4 - GIANETO, G. P.; *Zeolitas Características, propiedades y aplicacione industriales*, Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
- 5 - PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I.; *Quim. Nova* 2005, 28, 751.
- 6 - YALÇIN, N.; SEVINÇ, V.; *Ceram. Int.*, Studies on sílica obtained from rice husk, 2001, 27, 219.
- 7 - LAU, L. Y.; *BR PI 8506248, 1987.*