

PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO APLICADO NO TRATAMENTO BÁSICO EM ZEÓLITA MORDENITA

L. C. O. Felipe, H. P. Macedo, L. B. Silva, L. M. P. Garcia, R. L. B. A. Medeiros, T. R. Costa, L. Bieseki, S. B.C. Pergher.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFRN –
Campus Natal, Avenida Senador Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova - Natal - RN,
CEP 59078-970, Brasil.
E-mail: liviacof@hotmail.com

RESUMO

As zeólitas têm recebido grande atenção devido às suas características ácidas e estruturais. A estrutura da zeólita pode ser utilizada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando assim reações paralelas. Porém, essa mesma estrutura cria restrições difusivas com relação ao acesso aos sítios ativos no interior dos microporos. Uma forma de favorecer a difusão de reagentes e produtos no interior da estrutura porosa das zeólitas baseia-se na criação de mesoporos. O objetivo inicial deste trabalho foi a modificação de estruturas zeolíticas da mordenita por dessilicação e a avaliação da influência das variáveis (temperatura e concentração de NaOH) na razão Si/Al da mordenita após tratamento básico. A diminuição da razão Si/Al para todos os experimentos comprova a retirada desse elemento. O planejamento estatístico mostrou-se uma ferramenta importante para o estudo das variáveis do tratamento básico, permitindo determinar quais variáveis exercem maior influência sobre as respostas, possibilitando a otimização.

Palavras-chave: Mordenita, planejamento estatístico, razão Si/Al.

INTRODUÇÃO

As zeólitas têm recebido grande atenção acadêmica e industrial devido às suas características ácidas e estruturais. A estrutura da zeólita pode ser utilizada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando assim reações paralelas. Porém, essa mesma estrutura cria restrições difusivas com relação ao acesso aos sítios ativos no interior dos microporos. A mordenita é uma zeólita com uma estrutura ortorrômbica com as dimensões de uma célula unitária com parâmetros: $a = 18,13 \text{ \AA}$; $b = 29,49 \text{ \AA}$; $c = 7,52 \text{ \AA}$. Sob a forma de sódio completamente hidratada tem a composição ideal de $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

(1). Uma forma de favorecer a difusão de reagentes e produtos no interior da estrutura porosa das zeólitas baseia-se na criação de mesoporos (2,3). O fato de que a mordenita apresentar uma razão Si / Al molar ≥ 5 , faz com que seja muito resistente a severos tratamentos térmicos e químicos. O tratamento com soluções alcalinas em condições controladas leva a remoção dos átomos de Si da estrutura cristalina da zeólita, gerando mesoporos e preservando os átomos de Al associados á geração de acidez, esse processo é chamado de dessilicação (4).

O objetivo inicial deste trabalho foi a modificação de estruturas zeolíticas da mordenita comercial por dessilicação e a avaliação da influência das variáveis (temperatura e concentração de NaOH) na razão Si/Al da mordenita comercial após tratamento básico. O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado: redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos; redução do tempo do processo; redução do custo operacional; melhoria no rendimento do processo. Algumas aplicações típicas do planejamento de experimentos são: avaliação e comparação de configurações básicas de projeto; avaliação de diferentes materiais; seleção de parâmetros de projetos e determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos (5).

MATERIAIS E MÉTODOS

A mordenita utilizada foi de origem comercial e o hidróxido de sódio - NaOH (97% P.A.) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos. Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , com réplicas no ponto central, com o objetivo de investigar a influência das variáveis, concentração de NaOH e da temperatura sobre a razão Si/Al das amostras de mordenita. As variáveis independentes e os níveis dos fatores se encontram na tabela 1.

Tabela 1: Variáveis independentes e níveis dos fatores do planejamento

Variáveis	Nível inferior	Ponto Central	Nível superior
Independentes	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura (°C)	30	50	70
Concentração (Mol/L)	0,1	0,5	1,0

O tratamento alcalino foi realizado adicionando-se 50 ml da solução de NaOH em 1,5 gramas de mordenita, sob agitação e temperatura, por duas horas. As concentrações de NaOH e os valores da temperatura foram apresentados na tabela 1 acima. O tempo de reação foi igual para todas as amostras. Em seguida, a solução foi centrifugada por 30 minutos sob 2000 rpm, em centrífuga Hettich Zentrifugen, modelo ROTANTA 460-R. Posteriormente, a solução foi filtrada em bomba a vácuo com água destilada a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido de modo a obter-se um pH entre 9 e 10. Em seguida o pó foi seco em mufla a uma temperatura de 85 °C por 24 horas.

As propriedades térmicas das amostras de mordenita foram obtidas através de análise termogravimétrica (modelo TG 60-H da Shimadzu). A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento utilizada foi de x°C/min em um intervalo de 25 a 1200 °C. A análise de difração de raios-x (Shimadzu – modelo XRD-7000), utilizada para verificar a estrutura cristalina, as fases presentes e o grau de cristalinidade das amostras. Os dados foram coletados em um intervalo de variação angular entre 5 e 60°, usando radiação CuK. As porcentagens de silício e alumínio foram determinadas através da fluorescência de raios-x (FRX). Para essa análise foi utilizado um espectrômetro por energia dispersiva ultra compacto da Shimadzu, modelo EDX 720/800HS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma de raios-X da amostra comercial, a fase mordenita foi confirmada a partir da comparação dos valores da distância interplanar e da posição 2θ dos picos característicos. O pico com maior intensidade relativa, localizado na posição 2θ de 25,7072° e distância interplanar de 3,4655Å refere-se ao pico característico da fase mordenita.

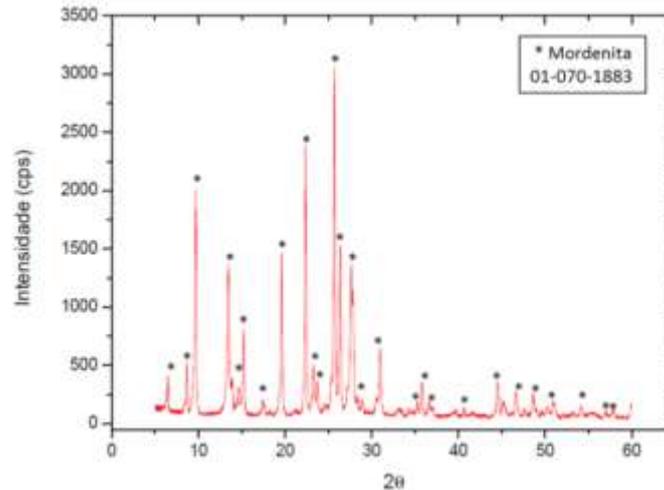


Figura 1: Difratograma da mordenita comercial.

Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X para realizar uma análise química semi-qualitativa da amostra comercial e das amostras após o tratamento básico. A tabela 2 mostra os resultados obtidos na forma de porcentagem em peso. Pode-se observar que nos experimentos de 1 a 4 o teor de silício diminuiu com o aumento da temperatura e da concentração de NaOH. Ainda, nos experimentos de 1 a 4 pode-se constatar o aumento da concentração de sódio (Na), uma vez que já era esperado devido ao uso do NaOH no tratamento básico. Nos experimentos realizados nos pontos de centrais (experimentos 5, 6 e 7) observou-se que o teor de silício ficou em valores próximos, mostrando uma boa reprodutibilidade do tratamento básico.

Tabela 2: Resultados da análise química semi-quantitativa.

Amostra	Si (%p)	Al (%p)	Na (%p)
Mordenita Comercial	89,18	9,97	0,17
Experimento 1	85,68	10,09	3,63
Experimento 2	84,76	10,22	4,36
Experimento 3	85,69	9,79	3,93
Experimento 4	81,75	11,94	5,23
Experimento 5	84,71	10,44	4,18
Experimento 6	84,84	10,14	4,33
Experimento 7	84,53	10,48	4,30

Com base nos resultados obtidos na tabela 2, pode-se calcular a razão Si/Al das amostras após o tratamento básico, os resultados são mostrados na tabela 3. Conforme esperado, o aumento da temperatura e da concentração de

NaOH diminui a Razão Si/Al, devido a retirada do silício da estrutura. A tabela 8 mostra os resultados da análise estatística, onde conforme discussão introduzida no item anterior, tanto as variáveis temperatura e concentração de NaOH como as suas interações são consideradas estatisticamente significativas a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os valores negativos para os efeitos mostram que as variáveis e suas interações diminuem a Razão Si/Al. Ainda, de acordo com a tabela 8, a variável concentração de NaOH exerce maior influência na diminuição da razão Si/Al do que a variável temperatura.

Tabela 2: Valores de Razão Si/Al após o tratamento básico.

Experimentos	Temperatura (°C)	Concentração (mol/l)	Razão Si/Al
1	30 (-1)	0,1 (-1)	8,27
2	70 (+)	0,1 (-1)	8,41
3	30 (-1)	1,0 (+)	8,22
4	70(+)	1,0 (+)	6,58
5	50 (0)	0,5 (0)	7,79
6	50 (0)	0,5 (0)	7,74
7	50 (0)	0,5 (0)	8,04

Tabela 8: Análise estatística da resposta razão Si/Al.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p	Coeficiente
Média	7,864	0,0497	0,000001	7,864
⁽¹⁾ Temperatura, °C	-0,750	0,1316	0,010717	-0,375
⁽²⁾ Concentração, mol/l	-0,940	0,1316	0,005652	-0,470
Interação ⁽¹⁾ com ⁽²⁾	-0,890	0,1316	0,006608	-0,445

O modelo matemático, equação A, para a resposta Razão Si/Al e a análise de variância (ANOVA) são mostrados logo abaixo. Os coeficientes do modelo foram retirados da tabela 8 e o coeficiente de ajuste (R^2) de 0,98 mostra que o modelo está bem ajustado com os valores experimentais. Na análise de variância (ANOVA) mostrada na tabela 9, indica que o modelo obtido na equação 3 é estatisticamente significativo, uma vez que o valor de $F_{\text{calculado}}$ (44,12) ser maior que o F_{tabelado} (9,28) (6).

$$\text{Razão Si/Al} = 7,86 - 0,38T - 0,48C - 0,45T \times C \quad (\text{A})$$

Tabela 9: Análise de Variância para a resposta Razão Si/Al.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc
Regressão	2,24	3	0,75	44,12
Resíduos	0,05	3	0,017	
Total	2,29	6		

A superfície de resposta é apresentada na figura 5. Pode-se observar que o aumento da temperatura e da concentração de NaOH promove uma diminuição da razão Si/Al. No entanto, somente a partir de valores de temperatura e de concentração NaOH de 50°C e 0,5 mol/l respectivamente, que os valores da razão Si/Al tem uma diminuição significativa.

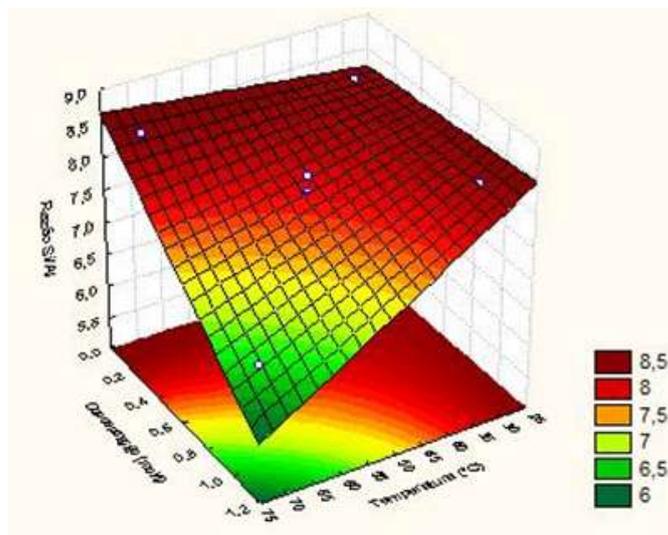


Figura 2: Superfície de resposta para a razão Si/Al.

CONCLUSÕES

As condições empregadas no tratamento básico foram eficientes na desilicação da zeolita mordenita. A diminuição da razão Si/Al para todos os experimentos comprova a retirada desse elemento. O planejamento estatístico mostrou-se uma ferramenta importante para o estudo das variáveis do tratamento básico, permitindo determinar quais variáveis exercem maior influência sobre as

respostas, possibilitando a otimização das condições e redução dos custos operacionais.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

REFERÊNCIAS

- (1) GIANETO, G. Zeolitas Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- (2) SCHIMIDT, I.; CHRISTENSEN, C.H.; HASSELRIS, P.; KUSTOVA, M.Y.; JOHANNSEN, K.; CHRISTENSEN, C.H. “Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion”, *Studies in Surface*
- (3) GROEN, J.C.; ZHU, W.; BROUWER, S.; HUYNINK, S.J.; KAPTEJIN, F.; MOULIJN, J.A.; PERES-RAMIREZ, J. “Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled dissilication”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, n.2, p.355-360, 2007.
- (4) GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; RAMIREZ, J.P. “Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolite by sequential dissilication-dealumination”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 87, p. 153-161, 2005.
- (5) CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando *Statística*. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais, 2003.
- (6) BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S., “Como Fazer Experimentos”. 2ª Ed., Editora da UNICAMP, São Paulo, 2003.

THE STATISTICAL DESIGN APPLIED IN THE BASIC TREATMENT IN ZEOLITE MORDENITE

ABSTRACT

Zeolites have received great attention due to their structural and acidic characteristics. The structure of the zeolite can be used to conduct a catalytic reaction towards the desired product, thus avoiding side reactions. However, this structure creates diffusive restrictions regarding access to active sites within the micropores. One way to promote the diffusion of reactants and products inside the porous structure of zeolites is based on the creation of mesopores. The initial objective of this work was structural alteration of mordenite zeolite by dessilicação and evaluation of the influence of variables (temperature and concentration of NaOH) in the Si / Al ratio of mordenite after basic treatment. The reduction in Si / Al ratio for all experiments demonstrates the removal of this element. The statistical design was shown to be an important tool for the study of basic treatment variables, allowing you to determine which variables most influence on responses, enabling the optimization.

Key-words: mordenite, statistical design, Si / Al ratio.