

AValiação DOS PARâMETROS DE SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5: EFEITOS DO TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO E DO USO DE AQUECIMENTO NA CRISTALINIDADE DO MATERIAL

Patrícia Fernandes Tomaz ¹
Leonardo Romero Brito Silva ²
Diogo Pierre Alves Rodrigues ³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁴

RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos formados por tetraedros de Silício e Alumínio, são amplamente utilizados na indústria por apresentarem propriedades de peneiramento e seletividade molecular, sendo estas de origem mineral ou sintética. A zeólita ZSM-5 é comumente utilizada em processos industriais por sua estabilidade térmica, ácida e hidrotérmica. O presente trabalho relata um estudo da influência do aquecimento durante o processo de formação do gel precursor da Zeólita ZSM-5, como também a variação do tempo de forno na etapa de cristalização do material. Realizaram-se 05 sínteses, e utilizou-se a técnica de caracterização de Difração de Raio-X para compreender a influência dos parâmetros na cristalização do material. Por meio dos difratogramas obtidos foi possível observar que: conforme há o aumento no tempo de forno, etapa em que ocorre a cristalização do material, aumenta-se a presença dos picos característicos do material e diminuem as faixas amorfas, percebeu-se também que para o mesmo tempo de forno, apesar do dobro de tempo de envelhecimento, as sínteses com maior temperatura durante a agitação, formaram materiais menos cristalinos que a síntese com temperatura ambiente e menor tempo de envelhecimento.

Palavras-chave: Zeólitas, ZSM-5, Cristalinidade, Análise de Parâmetros

INTRODUÇÃO

As zeólitas são uma ampla área que vem sendo estudadas e aplicadas em diversas áreas da indústria. Apresentam estabilidade térmica e química, capacidade de adsorção, troca catiônica, dentre outras propriedades. Visando compreender se a utilização da temperatura no processo de formação do gel precursor da zeólita ZSM-5 auxiliaria na redução do tempo de cristalização, o que reduziria os custos com a síntese, realizou-se adaptações na síntese

¹ Mestranda do Curso de Pós- Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, patriciafernandestomaz@gmail.com;

² Graduando pelo Curso de Engenharia da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, leoromero1998@gmail.com;

³ Mestrando do Curso de Pós- Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, diogopierrealvesrodrigues@gmail.com;

⁴ Professora orientadora: Professora titular da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meirygr@hotmail.com;

patenteada por Lau (1987), sendo todas as sínteses utilizadas hidrotérmicas. Analisando os pós obtidos por meio de Difração de Raio-X e verificando se houve a formação dos picos característicos da zeólita ZSM-5. Ficou perceptível que o aquecimento durante o processo de formação do gel precursor da zeólita, não influenciou positivamente na formação da zeólita mesmo quando se analisa os mesmos tempos de cristalização.

METODOLOGIA

Síntese da zeólita ZSM-5: Método Hidrotérmico

A zeólita ZSM-5 convencional foi realizada com base na patente registrada por Lau (Patente nº 8506248) (1987). Tal síntese utiliza como reagentes Sílica Aerosil 380 (Evanik), Aluminato de Sódio (NaAlO_2 , Riedel-deHaen), Hidróxido de Sódio (NaOH 97%, Dinâmica Ltda), Brometo de tetrapropilamônio - TPABr ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}$, Aldrich), Álcool Etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 95%, Neon), Água Deionizada e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 95%, Dinâmica Ltda) na seguinte ordem:

Preparação da mistura reacional: Adicionou-se à um becker de teflon, posicionado em agitador magnético (IKAC-MAG HS 7) em temperatura ambiente (298,15 K), 10 g de Água Deionizada e 2,064 g de Hidróxido de Sódio, após homogeneização, adicionou-se 0,45 g de Aluminato de Sódio e 54,8 g de Água Deionizada. Adicionou-se ainda 0,24 g de Brometo de Tetrapropilamônio como direcionador de estrutura e 13,8 g de Álcool Etílico como co-direcionador de estrutura. Após total homogeneização, em um agitador mecânico, iniciou-se a adição da Sílica Aerosil 380, em pequenas quantidades até total adição.

Envelhecimento da mistura reacional: A mistura reacional passou então por uma agitação de 30 minutos para a síntese convencional. Após o tempo de envelhecimento, iniciou-se a adição do Ácido Sulfúrico gota a gota para ajuste do pH até pH 11. Após o ajuste, o gel obtido foi direcionado à um cadinho de Teflon e autoclave de aço inoxidável, para ser direcionado ao forno.

Cristalização da mistura reacional: Para compreender a influência dessas modificações realizaram-se sínteses para três tempos de cristalização (24, 48 e 72 h) utilizando as condições convencionais (25 °C e 0,5 h de envelhecimento) e condições utilizadas na literatura (40 °C e 1,0 h de envelhecimento).

As autoclaves foram então direcionadas ao forno para etapa de cristalização com as condições de tempo acima mencionadas, todas em uma mesma temperatura (150°C).

Lavagem e secagem: Após a etapa de cristalização, as autoclaves foram resfriadas em água corrente e abertas após estarem totalmente frias. O conteúdo dos recipientes de teflon foram lavados com Água Deionizada e filtrados com auxílio de uma Bomba à vácuo Dia-Pump – Fanem e funil de büchner até atingir pH 7. Após lavagem, foi levada à estufa para secagem à 60°C por 24 horas.

Para melhor identificação das sínteses realizadas segue a Tabela 1 com o código utilizado para cada síntese:

Tabela 1- Códigos e Condições utilizadas para as sínteses

| Código | tempo de Cristalização (h) | Temperatura de Agitação (°C) | tempo de Envelhecimento (h) | tempo de Estufa (h) |
|---------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| ZSM-5_1 | 24 | 25 | 0,5 | 24 |
| ZSM-5_2 | 24 | 40 | 1,0 | 24 |
| ZSM-5_3 | 48 | 25 | 0,5 | 48 |
| ZSM-5_4 | 48 | 40 | 1,0 | 48 |
| ZSM-5_5 | 72 | 25 | 0,5 | 72 |
| ZSM-5_6 | 72 | 40 | 1,0 | 72 |

Fonte: O autor (2019)

Caracterização: Difração de Raio-x

A difração de raio x foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,020 e tempo por passo de 0,6 segundos, com uma velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando 3° à 50°.

DESENVOLVIMENTO

Zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos que apresentam microporos, formadas por tetraedros de Silício e Alumínio ligados por átomos de Oxigênio entre si, que produzem estruturas que apresentam sistemas de poros e cavidades (MARTINEZ e PEREZ-PARIENTE, 2011). Após 1995, passou a incorporar também na definição de zeólitas os compostos que apresentem estruturas semelhantes e tetraédricas, contendo outros átomos, como por exemplo, Fe, Co e P (DYER, 1995). Estes tetraedros formam SBUs (do inglês: *Secondary*

Building Units) que são as unidades básicas de construção das zeólitas. Tais unidades básicas compõem diversas estruturas tridimensionais, permitindo assim a obtenção de diversas zeólitas (MARTINEZ e PEREZ-PARIENTE, 2011).

Atualmente, a definição de zeólita é dada por qualquer substância cristalina com uma estrutura caracterizada por tetraedros interligados, onde cada tetraedro consiste em quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion (GATTA e LOTTI, 2019).

As zeólitas são peneiras moleculares, que apresentam seletividade por determinadas moléculas. Tal seletividade é denominada por seletividade de forma e pode ser por reagentes, por estados de transição ou por produtos. Esta característica se dá com relação ao tamanho dos poros de cada zeólita: conforme o tamanho dos poros, determinadas moléculas conseguem adentrar nas estruturas, já moléculas que apresentem tamanhos superiores a abertura dos poros não fazem essa transição. (GIANETTO, 1990) (YOUUDI et al, 2019).

São amplamente estudadas por apresentarem aplicações em processos adsorventes, hidrocrackeamento, isomerização, alquilação, reformação de reações, trocas iônicas, dentre outras aplicações (RHODES, 2010) (BRECK, 1984).

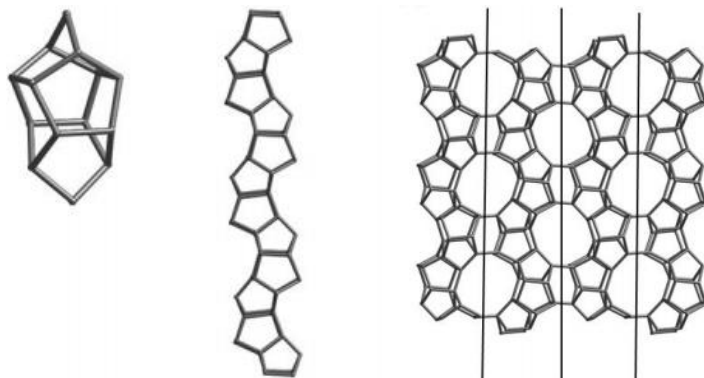
Dentre os fatores que influenciam a síntese das zeólitas estão: a razão entre a quantidade de Sílica e Alumínio, a quantidade de Água, o tempo e a temperatura de cristalização, a agitação utilizada no sistema, a concentração de Hidroxilas no meio, e a presença de moléculas orgânicas na síntese (YOUUDI et al, 2019) (ZOUBIDA e HICHEM, 2018).

Estes materiais apresentam propriedades diferenciadas, as quais são motivos de suas aplicações em processos de catálise. Dentre essas propriedades destacam-se a presença de centros ácidos fortes, a grande área superficial específica, a alta capacidade de troca iônica, a estabilidade térmica elevada e o sistema bem definido de microporos, o qual permite a condução catalítica de forma seletiva (FELICZAK-GUZIK, 2018).

A zeólita ZSM-5 (do inglês: *Zeolite Socony Mobil-5*) apresenta tamanho médio dos poros por volta de 5 Å, é uma peneira molecular com estrutura do tipo MFI sendo sintetizada por meio de hidrogéis precursores de silício e alumínio com uso de pressão autógena e em temperaturas superiores a 373,15 K (ZOUBIDA e HICHEM, 2018).

A zeólita ZSM-5 é constituída por dois tipos de canais interconectados entre si. Os canais retilíneos são formados por anéis de 10 tetraedros paralelos, e canais sinuosos formados por anéis com 10 tetraedros (ZOUBIDA e HICHEM, 2018) (SCHENK et al, 2005) e apresenta SBUs do tipo Pentasil, apresentadas na Figura 1.

Figura 1- Unidade básica de construção da ZSM-5, SBU do tipo Pentasil e estrutura do tipo MFI.



FONTE: Martinez e Perez-Pariente (2011)

Sua razão Sílica/Alumina é elevada, sendo compreendida entre 15 e infinito, apresentando ótima capacidade de troca iônica, visto que quanto maior a quantidade de alumínio na estrutura, maior o número de cátions de compensação de cargas presentes. É uma zeólita com alta estabilidade térmica, ácida e hidrotérmica, apresentando resistência para aplicações em diversos ramos industriais (SHAIKH et al, 2014)

A zeólita ZSM-5 é comumente utilizada em processos industriais como na recuperação do 1-Butanol (SARAVANAN, 2010), produção seletiva do Propileno a partir do Metanol (ALI et al, 2019), remoção de Mercúrio de solução aquosa (SEDIGHI e MOHAMMADI, 2018), redução de óxido nítrico utilizando catalizadores contendo a zeólita (QI et al, 2007), redução de olefinas em gasolina (HAIYAN et al, 2008), dentre outras (RABO, 1979).

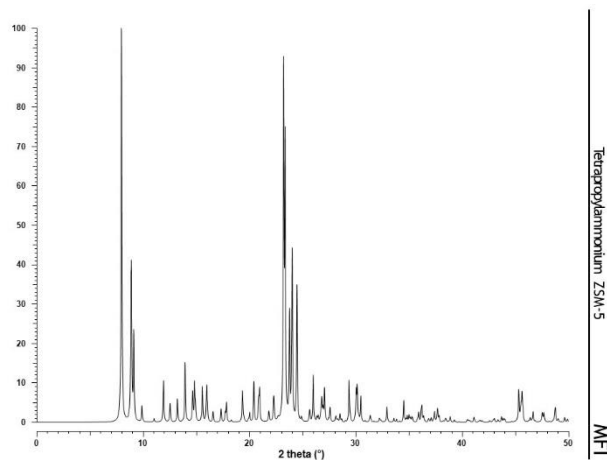
Estudos acerca da influência dos parâmetros de síntese da ZSM-5 são relatados na literatura, dentre eles, a fonte de sílica (MOHAMED et al, 2005a) (KALIPCILAR e CULFAZ, 2001), o uso de diferentes direcionadores de estrutura (SANG et al, 2004) e uso de diferentes tempos no processo de cristalização utilizando reator par à 230°C (MOHAMED et al, 2005b).

Buscou-se compreender neste trabalho como o aumento da temperatura de síntese e do tempo de envelhecimento influencia na formação da zeólita ZSM-5 utilizando o método de síntese hidrotérmica, sem reator par.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



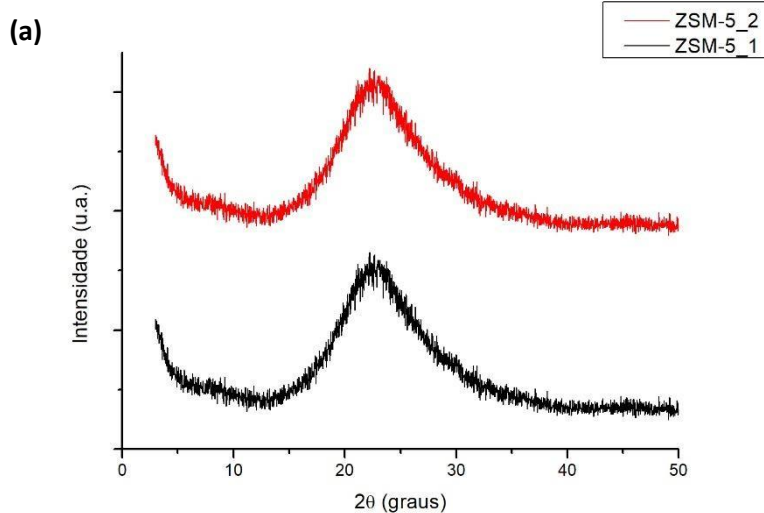
Figura 2- Difratoograma da zeólita ZSM-5

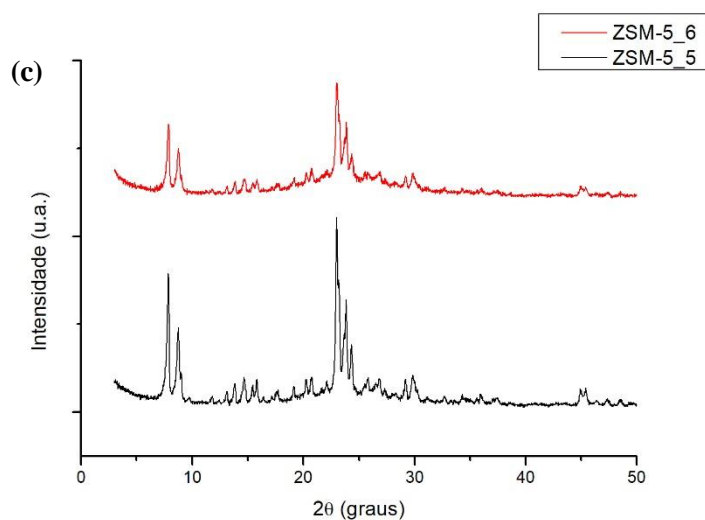
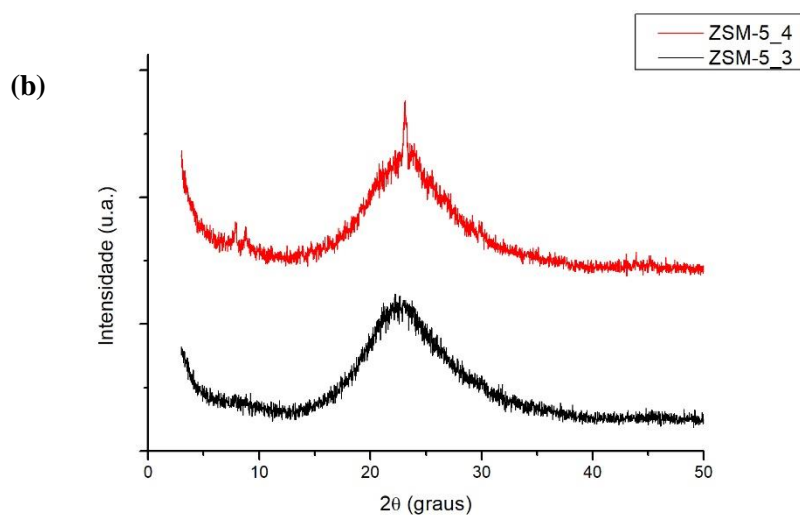


FONTE: Structure Commission of the International Zeolite Association (2001)

A difração de Raio-X revelou que apenas com a síntese convencional (agitação a temperatura ambiente (25 °C), tempo de envelhecimento de 30 minutos e tempo na estufa de 72 horas) foi possível a obtenção da zeólita ZSM-5 cristalina, com os picos bem evidenciados. Os difratogramas das sínteses realizadas estão apresentados na Figura 3, sendo a 3a as sínteses com tempo de cristalização de 24 horas, 3b como o tempo de 48 horas e 3c com o tempo de 72 horas. Os gráficos em vermelho representam as sínteses com maior temperatura na síntese e tempo de envelhecimento.

Figura 3- Difratoogramas dos pós obtidos nas seis sínteses





FONTE: O autor (2019)

Por meio do método de Segal et al (1972), realizou-se o cálculo de cristalinidade relativa, considerando o pico de maior intensidade, e a ZSM-5_5 (método convencional patenteado por Lau) como a amostra de cristalinidade igual a 100%, visto que a mesma apresenta os picos característicos do material com a maior intensidade obtida. Realizou-se o cálculo para todos os materiais obtidos, incluindo os de natureza semi-cristalinas (WANG et al, 2002). Os percentuais de cristalinidade calculados estão relatados na Tabela 2.

Tabela 2- Cristalinidade relativa dos materiais

| Código | Tempo de Cristalização (h) | Temperatura de Agitação (°C) | Porcentagem de cristalinidade (%) |
|---------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| ZSM-5_5 | 72 | 25 | 100,00 |
| ZSM-5_6 | 72 | 40 | 61,89 |
| ZSM-5_3 | 48 | 25 | 38,29 |
| ZSM-5_4 | 48 | 40 | 28,19 |
| ZSM-5_1 | 24 | 25 | 22,39 |
| ZSM-5_2 | 24 | 40 | 20,89 |

FONTE: O autor (2019)

Por meio do cálculo da cristalinidade relativa, pôde-se analisar o percentual de cristalinidade dos materiais semi-cristalinos apresentados nas Figuras 3a e 3b, conforme descrito na literatura (WANG et al, 2002).

Com o cálculo da cristalinidade relativa foi possível confirmar que conforme aumentava-se o tempo de cristalização, mais cristalino ficava o material, para ambos os grupos de condições utilizadas.

Percebeu-se também que a utilização de aquecimento durante a agitação do procedimento da síntese não influenciou positivamente na cristalização do material, visto que os difratogramas das sínteses com maior temperatura no período da síntese mesmo apresentando maior tempo de envelhecimento, apresentaram maior fase amorfa quando comparadas às de mesmo tempo de cristalização mas com temperatura de síntese menor.

Ao realizar o produto dos comprimentos das arestas que formam a célula unitária, os quais são denominados parâmetros de rede, obtém-se o volume da célula unitária.

Realizou-se o cálculo dos parâmetros de rede e do volume das células unitárias de três das seis sínteses realizadas, utilizando os valores de h, k e l dos cinco picos característicos da zeólita ZSM. Os valores foram obtidos segundo as seguintes equações:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{(Equação 1) (Lei de Bragg)}$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{(Equação 2)}$$

$$V = a \cdot b \cdot c \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo:

$d_{(hkl)}$: distância entre os planos de índice ($h k l$).

(h, k e l): índices do plano cristalográfico ou índices de Miller.

(a, b e c): parâmetros de rede em Angstrom e V : volume da célula unitária Angstrom

Por meio dos cálculos dos parâmetros de célula, foi possível identificar o percentual de erro dos parâmetros das três sínteses realizadas, como também calcular o volume da célula unitária (em Angstrom). Acerca das sínteses faltantes: não foi possível a realização dos cálculos visto que necessitam dos valores da largura a meia altura dos picos característicos da ZSM-5, e estas não apresentavam tais picos. Tais valores estão elencados na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros de rede e volume unitário das sínteses com os picos característicos do material

| | a (Å) | Erro [a] (%) | b (Å) | Erro [b] (%) | c (Å) | Erro [c] (%) | Volume da Célula Unitária |
|------------------|---------|-----------------|---------|--------------|---------|-----------------|------------------------------|
| ZSM-5_3 | 20,0078 | 0,071 | 7,4942 | 62,42 | 13,4589 | 1,792 | 2018,066 |
| ZSM-5_5 | 20,1424 | 0,601 | 19,7377 | 1,0329 | 13,6089 | 2,926 | 5410,417 |
| ZSM-5_6 | 20,1426 | 0,602 | 19,7377 | 1,0329 | 13,5088 | 2,169 | 5370,675 |
| Valores Teóricos | 20,022 | - | 19,899 | - | 13,383 | - | 5332,025 |

FONTE: O autor (2019)

Os parâmetros de rede apresentam o tamanho das arestas que foram a célula unitária de um material cristalino. No caso da zeólita ZSM-5, a célula unitária apresenta características que configura-se como célula do tipo ortorrômbica, apresentando ângulos iguais (90°) e os três comprimentos das arestas divergentes entre si ($a \neq b \neq c$), de acordo com a literatura (ZOUBIDA e HICHEM, 2018).

Após obtenção dos parâmetros de rede, realizou também o cálculo do volume da célula unitária e do tamanho médio dos cristalitos, ambos em Angstrom, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Volumes de Célula unitária e Tamanho médio dos cristalitos calculados

| | Volume da Célula Unitária (Å ³) | Tamanho médio dos Cristalitos(Å) |
|------------------|--|-------------------------------------|
| ZSM-5_3 | 2018,066 | 53,15 |
| ZSM-5_5 | 5410,417 | 170,62 |
| ZSM-5_6 | 5370,675 | 210,75 |
| Valores Teóricos | 5332,025 | - |

FONTE: JCPDS nº 33-0664

O material sintetizado que apresentou volume da célula unitária mais semelhante ao da literatura (conforme Parâmetros de Rede contidos na JCPDS nº 33-0664 presente na biblioteca do ICDD-JCPDS) foi a ZSM-5_6, a qual foi sintetizada com temperatura de aquecimento de 40°C durante a síntese, tempo de envelhecimento de 1 hora e condições de cristalização de 72 horas à 150°C, mesmo não sendo o material mais cristalino.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio deste estudo, pode-se observar que a influência do aumento da temperatura no processo de síntese juntamente com um maior tempo de envelhecimento não apresentam resultados que otimizem a síntese da zeólita ZSM-5.

Obteve-se a zeólita ZSM-5 com sucesso apenas na síntese convencional, onde mantém-se as condições de temperatura à 25 °C, 0,5 horas de envelhecimento e período de cristalização de 72 horas à 150 °C.

REFERÊNCIAS

- ALI, M. A. *et al.* Selective Production of Propylene from Methanol over Monolith-Supported Modified ZSM-5 Catalysts. **Energy Fuels**, v. 33, n. 2, p. 1458-1466, 2019.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**, Malabar, Robert E. Krieger Publishing Co., 1-18, Florida, 1984.
- DYER, A. Zeolite surface and reactivity. In: D. J. VANGHAN & R. A. D. PATTRICK (eds.) **Mineral Surfaces**. The Mineralogical Society Series, nº 5. London, Chapman & Hall, p. 333-354, 1995.
- FELICZAK-GUZYK, A. Hierarchical zeolites: synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33-45, 2018.
- GATTA, G.D.; LOTTI, P. **Systematics, Crystal structures, and occurrences of zeolites**. Capítulo de Livro. 2019. doi:10.1016/b978-0-12-814617-0.00001-3.
- GIANETTO, G. P. **Zeolitas Características, propiedades y aplicaciones industriales**, Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
- HAIYAN, W.; *et al.* Reducing Olefins Content of FCC Gasoline Using a NANO-HZSM-5 Catalyst. **Petroleum Science and Technology**, v. 26, p. 499-505, 2008.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **JCPDS-ICDD**. PCPDFWIN version 2.4, 2003.
- STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, 4 ed, 2001.

KALIPCILAR, H.; CULFAZ, A. Influence of Nature of Silica Source on Template-Free Synthesis of ZSM-5. **Crystal Research Technology**, 36 (11), 2001, 1197-1207.

LAU, L. Y. BR PI 8506248 (1987).

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods**, 1 ed, John Wiley & Sons, 2008.

MARTINEZ, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. (Org.) **ZEOLITES AND ORDERED POROUS SOLIDS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. Editorial Universitat Politècnica de València: València, 2011.

MOHAMED, R. M.; *et al.* Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 7-12, 2005a.

MOHAMED, R. M.; *et al.* Influence of crystallization time on the synthesis of nanosized ZSM-5. **Materials Letters**, v. 59, p. 3441-3444, 2005b.

QI, G. *et al.* Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over ZSM-5 based Catalysts for Diesel Engine Applications. **Catalysis Letters**, v. 121, p. 111-117, 2008.

RABO, J. A. **Zeolite Chemistry and Catalysis**. 2 ed. Series : American Chemical Society. ACS Monograph 171. United States of America : American Chemical Society, 1979.

RHODES, C. J.; The Properties and Applications of Zeolites. **Science Progress**, v. 93, n. 3, p. 1-63, 2010.

SANG, S.; *et al.* Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93, n. 95, p. 729-734, 2004.

SARAVANAN, V.; *et al.* Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, p. 33-39, 2010.

SCHENK, M.; *et al.* Molecular simulations of the adsorption of cycloalkanes in MFI-type sílica. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v.7, n. 13, p. 2622-2628, 2005.

SEDIGHI, M.; MOHAMMADI, M.; Application of Green Novel NiO/ZSM-5 for Removal of Lead and Mercury ions from Aqueous Solution: Investigation of Adsorption Parameters. **Journal Water Environmental Nanotechnology**, v. 3, n. 4, p. 301-310, 2018.

SHAIKH, I. R.; *et al.* H-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Sourcing Silica from the Wheat Husk Ash: Characterization and Application as a Versatile Heterogeneous Catalyst in Organic Transformations including Some Multicomponent Reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2015, p. 1-14, 2014.

YOU DI, M.; *et al.* Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 183-191, 2019.

WANG, Y.; *et al.* Zeolitization of diatomite to prepare hierarchical porous zeolite materials through a vapor-phase transport process. **Journal of Materials Chemistry**, v.12, p. 1812-1818, 2002.

ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. **The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5**. Capítulo de Livro. 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/nanocrystals-and-nanostructures/the-nanostructure-zeolites-mfi-type-zsm5> Acesso dia 22 de Julho de 2019.