

SÍNTESE DA ZEÓLITA SILICALITA NANOCRISTALINA

Synthesis Of Nano-Crystalline Silicalite Zeolite

Reus Tiago Rigo¹; Miguel Torres Rodriguez²; Sibebe Berenice Castellã Pergher³

¹ Aluno da pós-graduação em Química, Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

² Professor, Área de Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana – UAM – Azcapotzalco, México.

³ Professora do curso de Química do Petróleo e da pós-graduação em Química, Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Email: sibebepergher@gmail.com

Data do recebimento: 14/05/2014 - Data do aceite: 17/09/2014

RESUMO: Com o objetivo de estudar a cristalização de nanopartículas da zeólita Silicalita (estrutura tipo MFI) foi aplicado o método de síntese hidrotermal a 150°C durante 3 dias em modo estático, onde observa-se uma grande diferença na formação dos cristais, empregando duas diferentes fontes de silício. Com a sílica Ludox HS 40% obtêm-se cristais com tamanho uniforme, enquanto que para a sílica aerosil degussa 200 os cristais obtidos são na forma de prismas e esferas. Observa-se a obtenção da zeólita nanocristalina e que esta poderá ser empregada na síntese de membranas zeolíticas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (ATG), Dessorção de amônia a Temperatura Programada (DTP) e análise textural por adsorção de nitrogênio. Foi obtido com sucesso a zeólita silicalita nanocristalina empregando sílica Ludox HS 40%.

Palavras-chave: MFI. Silicalita. Zeolita. Nanocristalina.

ABSTRACT: The aim of this paper was to study the crystallization of nanoparticles of Silicalite zeolite (MFI structure type). The hydrothermal synthesis method was applied at 150 °C for 3 days in static mode. Employing two different sources of silicon, a great difference in the formation of crystals was observed. Crystals of uniform size are obtained with Ludox HS 40% silica, whereas for the aerosil degussa 200 silica the crystals which were obtained

have the shapes of spheres and prisms. It was noticed the achievement of nanocrystalline zeolite, which may be employed in the synthesis of zeolite membranes. The synthesized materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Ammonium Temperature Programmed Desorption (ATPD) and textural analysis by nitrogen adsorption. Anano-crystalline silicalite zeolite was successfully obtained using Ludox HS 40% silica.

Keywords: MFI. Silicalite. Zeolite. Nanocrystalline

Introdução

Zeólitas são materiais com estruturas que apresentam poros bem definidos na faixa de 0,2 a 2 nm. Uma das primeiras definições sobre zeólitas foi apresentada por Breck (1974), onde ele dizia que estruturalmente e quimicamente, as zeólitas são classificadas como aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional baseada na rede tetraédrica $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Uma vez que os átomos de oxigênio se ligam aos tetraedros, isto é, são compartilhados, o tetraedro de Al contribui com uma carga negativa líquida, enquanto que o tetraedro de Si possui uma carga líquida neutra. Essa carga negativa da estrutura é balanceada pelos cátions de compensação que não ocupam posições na rede estrutural.

Meier, Olson e Baerlocher (2001), em nome da comissão de estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA), chegaram a seguinte conclusão sobre o que é uma zeólita: qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados unidos entre si por átomos de oxigênio e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos – T) por 1000 Å, podem ser considerados como sendo semelhantes às zeólitas.

Tipicamente, para realizar uma síntese de zeólita com estrutura MFI, uma fonte de

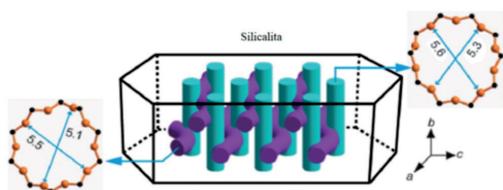
silício, uma fonte de alumínio (opcional), no caso da cristalização da zeólita Al-ZSM-5, uma base como agente mineralizante, agente direcionador de estrutura (SDA) e água como solvente são empregados na síntese. A síntese sem agente direcionador de estrutura da zeólita Al-ZSM-5 também é possível (LAI et al, 2003). Os SDAs mais empregados são os sais quaternários de tetrapropilamônio (TPA), que podem exercer uma função de agente mineralizante desempenhando um papel de modelo quando adicionado sob a forma de hidróxido. Conteúdos elevados de SiO_2 e concentração de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) nas misturas de síntese favorecem a formação de pequenos cristais em forma cúbica. Variando o tipo de agente direcionador de estrutura, tem-se o controle na formação dos cristais. Com a utilização de sais de trimeros de TPA, como agente direcionador de estrutura, ocorre um aumento no crescimento dos cristais na direção cristalográfica *b* (veja Figura 1), devido ao processo de oclusão preferencial dessas moléculas nos canais retos durante a cristalização da zeólita tipo MFI (LAI et al, 2003).

A zeólita tipo MFI é largamente estudada e com grande importância industrial, e pode ser sintetizada com relação Si/Al variando de 7 ao infinito. Quando contém alumínio é denominada Al-ZSM-5 e na forma sem alumínio é denominada Silicalita (ARGAUER; LANDOLT, 1972; GROSE; FLANIGEM, 1977). A Silicalita é geralmente empregada

em diversos estudos fundamentais sobre zeólitas, devido a grande importância da estrutura MFI em processos da catálise através da zeólita ZSM-5 e também da possibilidade de simplificação proporcionada por ser uma estrutura pura silício (Silicalita), sem a presença de cátions de compensação de carga na estrutura zeolítica.

A variabilidade na relação Si/Al da zeólita tipo MFI, permite inúmeras possibilidades de modificações em suas propriedades, partindo da hidrofílica para a hidrofóbica cataliticamente ativa para inerte. Assim, esta zeólita é amplamente utilizada em escala industrial na catálise heterogênea na produção de etilbenzeno e isomerização do xileno (WEITKAMP, 2000) e em processos de separação/adsorção (MARCILLY, 2001). Possui uma rede tridimensional de poros com anéis de 10 membros, com canais sinusoidais de 0,51 x 0,55 nm ao longo da direção cristalográfica *a*, intersecção com os canais retos de 0,53 x 0,56 nm ao longo da direção *b* (Figura 1) (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

Figura 1 - Estrutura de poros da zeólita tipo MFI. Adaptada da referência PHAM; NGUYEN; YOON, (2013).



Diante do exposto, o estudo da síntese desse material é de grande importância, uma vez que as propriedades desse material podem ser modificadas e controladas através de sua síntese. O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da zeólita Silicalita (estrutura MFI puro silício) empregando diferentes condições, visando a obtenção de um material com cristais uniformes e de tamanhos

nanométricos para a sua futura aplicação em síntese de membranas zeolíticas.

Material e métodos

Síntese dos Materiais

Os materiais foram preparados de acordo com o procedimento adaptado de PAN; LIN (2001) descrito a seguir: (1) uma solução de NaOH – TPAOH foi preparada pela dissolução do NaOH (0,35 g) na solução de 1 mol/L de TPAOH (25 g, Sigma Aldrich); (2) uma quantidade de sílica Ludox HS 40 % (5 g de SiO₂, Sigma Aldrich) ou sílica aerosil degussa 200(5 g) foi dissolvida na solução de NaOH – TPAOH sob agitação vigorosa; (3) após obter uma solução clara, transferiu-se a mesma para autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de Teflon à 150°C/72h; (4) os materiais obtidos foram separados por filtração e lavados com água destilada, em seguida foram secos à 100 °C/24h.

Posteriormente, foram calcinados em um forno de calcinação tubular contendo um tubo interno de quartzo a uma temperatura de calcinação de 500 °C/3 h, comum a taxa de aquecimento de 1,58 °C/min com fluxo de ar comprimido (100 mL/min) e uma rampa de arrefecimento de 2 °C/min. Este procedimento de calcinação é realizado com a finalidade de remover o agente direcionador de estrutura dos canais e cavidades da zeólita.

Técnicas de caracterização

Análises de difração de raios X (DRX) foram utilizadas para identificar a fase cristalina sintetizada. Os materiais foram analisados em um equipamento Bruker D8 Discover, equipado com Gadsd Briker System, com radiação CuKα_{1,2}, utilizando o Philips X'Pert.

A microscopia eletrônica de varredura dos materiais foi realizada para identificar a

morfologia e tamanho dos cristais. O equipamento empregado foi um Leica Zeiss LEO-LTD Modelo 440 e Supra 55 PV Carl Zeiss.

A temperatura de decomposição do TPA-OH na zeólita foi avaliada por análise térmica num equipamento TA instruments DSC-TGA Modelo SDTQ-600.

A força dos sítios ácidos foi determinada pela análise de dessorção de amônia a temperatura programada para as amostras calcinadas. Um equipamento Catalyst Analyzer BELCAT-B, BEL JAPAN, INC, foi utilizado para efetuar as análises.

Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas num equipamento Varian 3600 com a finalidade de avaliar a estrutura dos materiais.

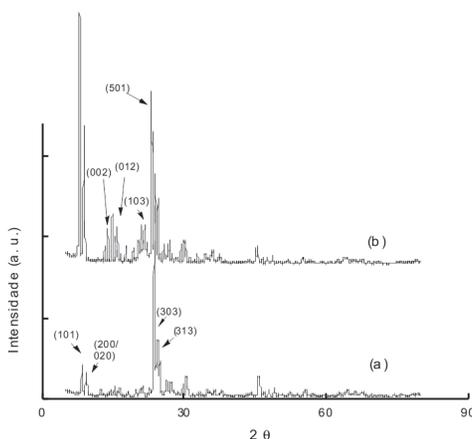
Análises de fissorção de N_2 foram realizadas para avaliar a microporosidade e área específica dos materiais. Foi utilizado um equipamento BelsorpBelJapan, empregando nitrogênio líquido (-196°C). Antes de efetuar a análise, a amostra foi pré-tratada sob um fluxo de hélio a 250°C por 24h, para evacuar gases e limpar a superfície do sólido.

Resultados e discussões

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para a síntese da zeólita Silicalita com agente direcionador de estrutura (a) e para a amostra calcinada (b). Podemos observar que foi sintetizada a zeólita com estrutura MFI (a) comparando com o padrão encontrado na literatura. Após o processo de calcinação que consiste na remoção do TPAOH dos canais da zeólita, as reflexões da zeólita aumentam consideravelmente, indicando um rearranjo da estrutura zeolítica. Existe um consenso de que na MFI puro silício, a transição de fase ortorrômbica para monoclinica está situada em torno de 70°C . O comportamento da expansão térmica da zeólita MFI utilizando

TPA como agente direcionador de estrutura relativas a calcinação, ainda não são totalmente compreendidas. O emprego da técnica de difração de raios X, tem demonstrado que ocorrem alterações substanciais nas dimensões da célula unitária durante a remoção do TPA. Devido ao caráter transitório destes fenômenos, é bastante difícil de executar as mesmas medidas por análise de DRX, para tal necessita-se empregar uma técnica que requer longos tempos de exposição para obtenção de dados suficientes.

Figura 2 - Difração de raios X das amostras sintetizadas (sílica Ludox HS-40%): (a) MFI com agente direcionador de estrutura e (b) MFI calcinada.



Na Figura 3, apresenta-se o espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier da Silicalita, o espectro mostra os valores característicos de absorção no IR de uma zeólita na região de 450 a 1220 cm^{-1} . Observam-se valores característicos das vibrações internas, que são insensíveis às modificações na estrutura, tais como, estiramento assimétrico no valor de 1111 cm^{-1} , estiramento simétrico na região de 795 cm^{-1} e vibração da ligação T – O na região de 450 cm^{-1} . Observam-se também valores característicos de vibrações externas, que são sensíveis as mudanças na estrutura, tais como, na região de 550 cm^{-1} que corresponde

ao anel duplo de cinco membros e a 1220 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico (PACE; RENDÓN; FUENTES, 2000).

Figura 3 - Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier da zeólita Silicalita empregando sílica aerosil (com agente direcionador de estrutura).

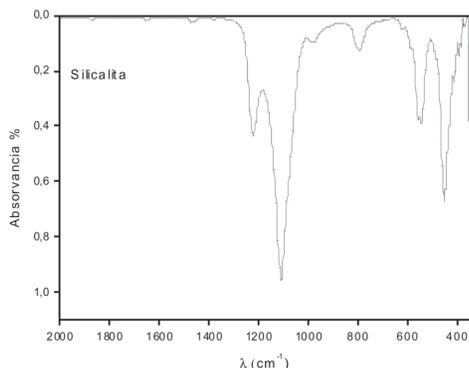
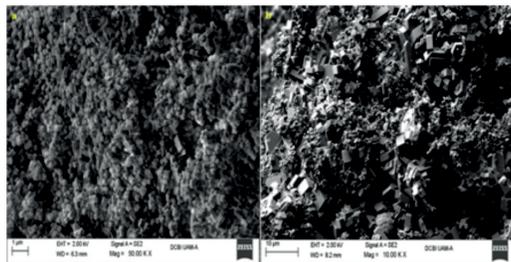


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas. (a) sílica Ludox HS 40% e (b) sílica aerosil.

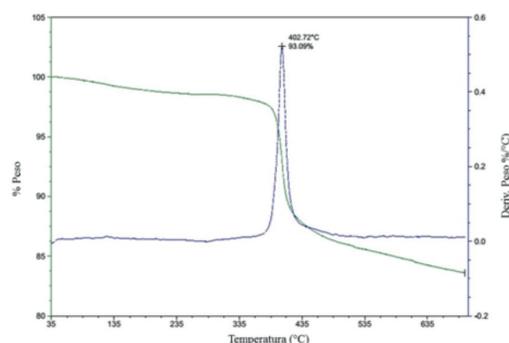


Para comprovarmos a morfologia dos cristais da zeólita Silicalita, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. Dois métodos de síntese distintos foram empregados, na Figura 4(a) utilizou-se sílica Ludox HS 40% e na Figura 4(b) empregou-se sílica aerosil. Na Figura 4(a) nota-se que os cristais apresentam uma morfologia homogênea de tamanhos nanométricos. Observa-se que na Figura 4(b) foram obtidos cristais de várias formas e tamanhos, desde prismas à esferas, também pode ser identificada a presença de espécies amorfas entre os cristais ou depósitos sobre os mesmos. Supõem-se que se faz necessário

um tempo maior de cristalização para que ocorra uma nucleação efetiva e com isso obtém-se cristais de tamanhos homogêneos.

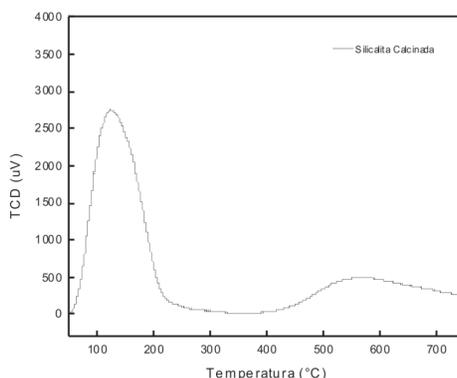
As curvas da análise térmica (TGA) para a Silicalita sintetizada com TPAOH são apresentadas na Figura 5. Observa-se que em $402,72\text{ °C}$ ocorre uma perda de massa significativa atribuída ao TPA, indicando que a temperatura de 500 °C é suficiente para a eliminação total do TPA.

Figura 5 - Curvas de TGA da zeólita Silicalita (sílica aerosil).



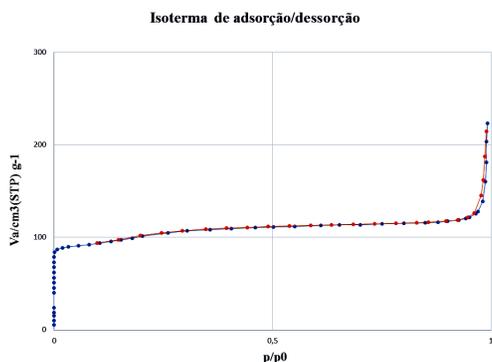
Na análise de dessorção da NH_3 , a temperatura programada para a amostra apresenta dois picos de dessorção, um a 125 °C e outro na região $450\text{ a }700\text{ °C}$ (Figura 6). O primeiro pico corresponde a amônia fisissorvida em sítios ácidos fracos e o segundo, em menor quantidade, a sítios fortes.

Figura 6 - TPD de NH_3 para a zeólita Silicalita calcinada (sílica aerosil).



Na Figura 7, apresentam-se as curvas das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a zeólita Silicalita sintetizada. A isoterma de adsorção obtida foi do tipo I, característica de materiais microporosos. Essa isoterma é reconhecida por uma rápida subida inicial, na zona de baixas pressões, devido ao preenchimento dos microporos, e uma larga plataforma pseudohorizontal na zona central da isoterma, que reflete a ausência de adsorção em multicamadas sobre a superfície do sólido.

Figura 7 - Isoterma de adsorção/dessorção da zeólita Silicalita (sílica aerosil).



Os valores obtidos de área específica calculada pelo método BET e de volume de poro foram $371,98 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores para a zeólita Silicalita, tratando-se de um material microporoso.

Conclusões

Foi possível sintetizar cristais de Silicalita com sílica aerosil e coma sílica Ludox HS 40%. Obteve-se um material com alta pureza,

a comparação entre a zeólita Silicalita contendo TPAOH, e após sua calcinação, mostrou um aumento da cristalinidade do material. Observaram-se cristais homogêneos quando da utilização da sílica Ludox. Empregando a sílica aerosil degussa 200 foram obtidos cristais maiores com diferentes formas, desde prismas a esferas.

No espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier verificou-se bandas características da zeólita Silicalita, como vibrações internas que são insensíveis às modificações na estrutura e vibrações externas que são sensíveis à mudanças na estrutura.

Nas análises de TGA encontrou-se que a temperatura de degradação do agente direcionador de estrutura (TPAOH) e a remoção dos produtos de degradação da estrutura empregado na síntese da zeólita ocorre na temperatura de $402,74 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na análise de dessorção, a temperatura programada da NH_3 apresentou uma pequena quantidade de sítios ácidos fortes, devido a amônia fissorvida estar localizada no interior dos poros da zeólita Silicalita.

Os resultados de análise textural por adsorção de nitrogênio apresentaram uma isoterma de adsorção e dessorção do tipo I, característica de materiais microporosos, e os valores obtidos de área específica calculada pelo método BET, bem como, volume de poro foram $371,98 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Os valores encontrados estão de acordo para a zeólita Silicalita, tratando-se de um material microporoso.

Conclui-se que foi possível sintetizar a zeólita MFI nanocristalina com propriedades interessantes para ser empregada na síntese de membranas zeolíticas.

REFERÊNCIAS

- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. **United States Patent Office**, U.S. Patent 3,702,886, 1972.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. **Elsevier**, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- BRECK D.W., Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Uses,. **John Wiley & Sons**, New York, 1974.
- GROSE, R. W.; FLANIGEM, E. M. Crystalline silica. **United States Patent**, U.S. Patent 4, p. 61-724, 1977.
- LAI, Z.; BONILLA, G.; DIAZ, I.; NERY, J. G.; SUJAOTI, K.; AMAT, M. A.; KOKKOLI, E.; TERASAKI, O.; THOMPSON, R. W.; TSAPATSIS, M.; VLACHOS, D. G. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. **Science (New York, N.Y.)**, v. 300, n. 5618, p. 456-460, 2003.
- MARCILLY, C. Evolution of refining and petrochemicals: what is the place of zeolites. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 5, p. 499-514, 2001.
- MEIER, W. M.; OLSON, D.H.; BAERLOCHER C., Atlas of Zeolites Structure Types, 5. ed., Amsterdam, Elsevier Sc. Pub, 2001.
- PACE, G. G.; RENDÓN, A. M; FUENTES, G. R. **Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Segunda Edición, Caracas, 2000.
- PAN, M.; LIN, Y. S. **Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 43, p. 319-327, 2001.
- PHAM, T. C. T; NGUYEN, T. H.; YOON, K. B., Gel-Free Secondary Growth of Uniformly Oriented Silica MFI Zeolite Films and Application for Xylene Separation, **Angew. Chem. Int.**, Ed. 52, p. 1-7, 2013.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188, 2000.

