

Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre

(Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange)

E. L. Foletto, N. C. Kuhnen, H. J. José

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Universidade Federal de Santa Catarina, C. P. 476

Florianópolis, SC, 8840-900

Resumo

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada utilizando sílica “Aerosil-Degussa – 380 m²/g” como fonte de silício, em substituição ao trissilicato de sódio, que é normalmente utilizado na síntese dessa zeólita. Subseqüentemente, foi incorporado cobre à ZSM-5 através do método convencional de troca iônica. Técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial e análise elementar por absorção atômica foram utilizadas para verificar a formação da zeólita sintetizada e suas propriedades após troca com cobre. Os resultados mostraram que houve a formação da ZSM-5 nas condições de síntese empregadas e que a amostra modificada pelo processo de troca manteve as propriedades da zeólita original.

Palavras-chave: zeólita, ZSM-5, síntese, troca iônica.

Abstract

The ZSM-5 zeolite was synthesized using silica “Aerosil-Degussa – 380 m²/g” as silicon source, in substitution to the sodium trisilicate, which is usually employed in the zeolite synthesis. Subsequently, the copper was incorporated to ZSM-5 by conventional ion-exchange method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, surface area and elemental analysis by atomic absorption have been used to verify ZSM-5 formation and its properties after copper exchange. The results presented ZSM-5 formation in the employed synthesis conditions. The ion-exchanged sample conserved the original ZSM-5 properties.

Keywords: zeolite, ZSM-5, synthesis, ion-exchange.

INTRODUÇÃO

O termo zeólita foi utilizado inicialmente por Crönsted em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino terrosos. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que, sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra) [1].

Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns. Uma característica muito importante das zeólitas é sua grande porosidade. A estrutura é formada por canais e cavidades regulares e uniformes e são de dimensões moleculares, pois suas medidas (3-13 Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de moléculas. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa [2].

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angström) faz parte da família pentasil. Se caracteriza por um alto teor de silício (Si/Al > 15). A cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica: $M_n Al_n Si_{(96-n)} O_{192} \cdot 16 H_2O$, onde M é o cátion de valência n. Nas

zeólitas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, cátions orgânicos diversos) [3].

Muitos estudos da síntese da zeólita ZSM-5 têm sido realizados nas mais diferentes condições [4-9].

A ZSM-5 possui muitas aplicações industriais devida à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida.

Um importante desafio para o controle da poluição atmosférica consiste na eliminação de óxidos de nitrogênio (NO_x), pois estes são nocivos ao meio ambiente e à saúde humana [10]. Aproximadamente 95% do NO_x é constituído de óxido de nítrico (NO).

Vários materiais que incluem principalmente metais, óxidos metálicos e zeólitas tem sido usados para a decomposição do NO [11-15]. Entretanto, depois que Iwamoto *et al.* [16] descobriram a alta atividade dos catalisadores de cobre suportados em zeólita para a decomposição do NO, o sistema Cu-ZSM-5 tem sido alvo de intensa pesquisa.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar a zeólita ZSM-5, utilizando sílica dispersa (aerosil - Degussa S.A., 380 m²/g) como fonte de silício, e verificar as suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção da zeólita ZSM-5. O procedimento utilizado para a síntese da zeólita ZSM-5 foi similar ao método desenvolvido por Cardoso *et al.* [8], que emprega a sílica dispersa (aerosil - Degussa S.A.) como fonte de silício em substituição ao tri-silicato de sódio. O aerosil Degussa consiste em um xerogel formado por partículas esféricas de sílica que possuem áreas entre 100 e 380 m²/g.

Neste trabalho utilizou-se aerosil – 380 m²/g. A mistura reacional foi envelhecida por um período de 40 horas e utilizou-se um tempo de 50 horas para a cristalização. As etapas da síntese da zeólita são descritas a seguir.

a) *Preparação da mistura reacional:* adicionou-se lentamente a solução de sulfato de alumínio (P.A.) sobre a solução de hidróxido de sódio (P.A.) que se encontrava em um béquer, sob agitação. Em seguida acrescentou-se a solução de sulfato de sódio (P.A.) e, por último, a n-butilamina (P.A.). Posteriormente, adicionou-se esta mistura à sílica, sob agitação. O gel homogêneo foi agitado vigorosamente por mais quinze minutos, obtendo-se, assim, a mistura reacional. A solução de sulfato de alumínio foi preparada por dissolução de 4,42 g em 79,5 cm³ de água destilada. A solução de sulfato de sódio foi preparada por dissolução de 14,80 g em 314,5 cm³ de água destilada. A solução de hidróxido de sódio foi preparada por dissolução de 6,37 g em 81,2 cm³ de água destilada. Utilizou-se 19,43 cm³ de n-butilamina e 39,89 g de aerosil 380.

b) *Envelhecimento da mistura reacional:* a mistura reacional contida no béquer foi envelhecida por 40 horas num banho termostático a 40 °C. O gel foi distribuído em quatro recipientes de teflon, que foram postos no interior de pequenas autoclaves de aço inox hermeticamente fechadas e levadas para a cristalização.

c) *Cristalização da mistura reacional:* a cristalização da zeólita foi realizada em estufa a 170 °C, por um período de 50 horas. As autoclaves foram levadas à estufa quando a temperatura desta última já tinha atingido os 170 °C.

d) *Lavagem e secagem:* após a etapa de cristalização, as autoclaves foram resfriadas em água corrente. O conteúdo dos recipientes de teflon foram filtrados a vácuo através de um funil de büchner e lavados com água destilada até o efluente atingir um pH igual a 8. O precipitado resultante (zeólita) foi seco em estufa a 100 °C por um período de 24 horas.

e) *Preparo da zeólita ZSM-5:* a zeólita ZSM-5 foi calcinada a 500 °C em mufla sob fluxo de gás inerte (mistura de nitrogênio e hélio) por duas horas, para decompor a base orgânica n-butilamina ocluída nos poros das zeólitas e retirar a água não eliminada durante a secagem. A seguir, por mais quatro horas sob fluxo de ar, com o objetivo de eliminar algum coque que tenha se formado pela decomposição da base orgânica.

Troca iônica. Utilizou-se o método convencional de troca iônica para obtenção da zeólita Cu-ZSM-5. O sal utilizado para a incorporação de cobre na ZSM-5 foi o acetato cúprico (P.A.). O procedimento para a troca, realizado neste trabalho, foi similar ao método desenvolvido por Iwamoto *et al.* [17], que consiste na obtenção de zeólitas ZSM-5 com alto nível de troca iônica com Cu²⁺. Este processo consiste no ajuste de pH da solução de troca pela adição de solução amoniacal para aumentar o grau de troca iônica. Colocou-se 10,0 gramas de ZSM-5 em 500 cm³ de solução aquosa de NaNO₃ (0,3 N) por três horas sob agitação, com o objetivo de saturar a zeólita com íons sódio. A suspensão foi então filtrada e lavada sob vácuo. A massa resultante foi posta em contato com 1,0 litro de

solução aquosa de acetato cúprico (10 mmol.dm⁻³). Adicionou-se, lentamente, uma solução de hidróxido de amônia, a 3,0 mol.dm⁻³, até que a solução de troca atingisse pH = 7,5. Após 24 horas de agitação, filtrou-se a zeólita a vácuo, lavando a torta com 3,0 litros de água destilada a 50 °C. A seguir, a zeólita foi posta a secar em estufa a 100 °C por 24 horas.

Preparo da Cu-ZSM-5. A Cu-ZSM-5 foi calcinada a 500 °C em mufla sob fluxo de gás inerte por duas horas para remover a água não eliminada durante a secagem. A seguir, por mais quatro horas sob fluxo de ar, com o objetivo de eliminar possíveis impurezas agregadas durante o processo da troca iônica. Após a calcinação, a Cu-ZSM-5 foi prensada hidraulicamente a 1060 Kg/cm². As pastilhas assim formadas foram trituradas em cápsula de porcelana e peneiradas. A granulometria da zeólita foi entre 45 e 80 mesh. Esse material será utilizado posteriormente como catalisador para a reação de decomposição do NO.

Caracterização da zeólita. Para verificar a formação da zeólita e suas propriedades estruturais após troca iônica, utilizou-se técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de absorção atômica, medida de área superficial específica e volume de microporos.

Os difratogramas foram obtidos no equipamento Philips X'PERT a 40 kV e 30 mA, usando radiação de Cu-Kα (λ = 1,54060 Å) com filtro de Ni. A velocidade angular foi de 0,05°/s e o intervalo de varredura foi de 2θ = 5° a 40°. A microscopia eletrônica foi realizada utilizando o equipamento XL 30 da Philips para verificar a morfologia e tamanho dos cristais. Foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica (Hitachi, modelo V8230) para análises dos teores de silício, sódio e alumínio da amostra sintetizada e do teor de cobre após troca iônica. Efetuou-se a medida da área superficial específica e do volume de microporos através de adsorção de N₂ à 77 K, utilizando-se o equipamento GEMINI 2370 da Micrometrics. A área superficial específica (B.E.T.) foi determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio pelo uso de dados até P/P₀ = 0,3. O volume total de microporos foi obtido da adsorção de nitrogênio até P/P₀ = 1.

A identificação quantitativa das amostras zeolíticas foi feita calculando-se a percentagem de ZSM-5 (cristalinidade) a partir da expressão (A) [18, 19]. Considerou-se neste trabalho a soma das áreas dos picos dos difratogramas entre os ângulos de difração (2θ) de 22,71 a 24,91°. Para o cálculo da área dos picos utilizou-se o software PW1876 PC Identify, da PHILIPS. Tomou-se como amostra padrão a zeólita ZSM-5 sintetizada. No caso da zeólita ZSM-5, não existe um padrão comercial. Portanto, só foi possível comparar a cristalinidade relativa entre a amostra sintetizada (ZSM-5) e a amostra obtida após troca iônica (Cu-ZSM-5).

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\text{Área sob os picos da amostra em estudo}}{\text{Área sob os picos da amostra padrão}} \quad (\text{A})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta um difratograma de raios X para a zeólita ZSM-5 sintetizada. Este difratograma é típico de zeólitas ZSM-5.

A Fig. 2 corresponde ao difratograma da zeólita trocada ionicamente, a Cu-ZSM-5. Esse difratograma é semelhante ao da Fig. 1 e característico da zeólita ZSM-5 original.

A análise quantitativa da fase cristalina presente em cada amostra de zeólita foi feita através do cálculo da área dos picos dos difratogramas, dada pela equação (A). A ZSM-5 sintetizada foi

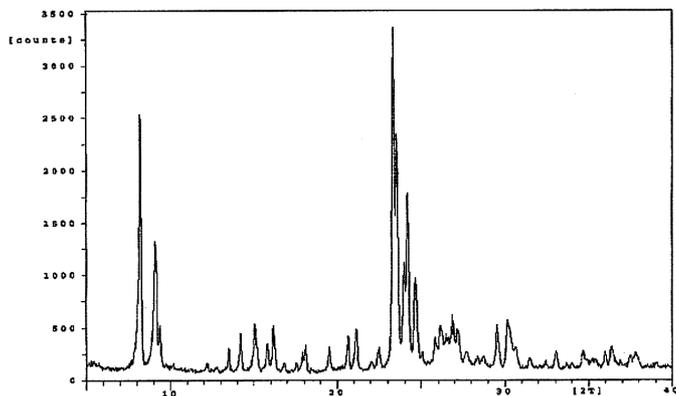


Figura 1: Difratoograma de raios X da zeólita ZSM-5 sintetizada.

tomada com referência (padrão), logo considerou-se a área dessa zeólita correspondente a $2\theta = 22,71$ a $24,91^\circ$ como sendo 100% cristalina. Obteve-se uma percentagem de cristalinidade de 98,68% para a amostra Cu-ZSM-5. Logo, não há diferença entre a amostra original e a modificada após troca com cobre, podendo-se atribuir essa pequena diferença (1,31%) a erro experimental de análise.

Nas Figs. 3 e 4 são apresentadas as micrografias das amostras ZSM-5 sintetizada e Cu-ZSM-5, respectivamente. As amostras apresentam uma morfologia bem definida. Os cristais possuem formas arredondadas, com dimensões de 18-28 μm .

Na zeólita sintetizada (Fig. 3), as partículas apresentam-se limpas, isoladas e com formas arredondadas, com presença de uma pequena quantidade de material não cristalino. As partículas da zeólita Cu-ZSM-5 (Fig. 4) apresentam-se também com a presença de material sem forma definida, não cristalino. Comparando as duas

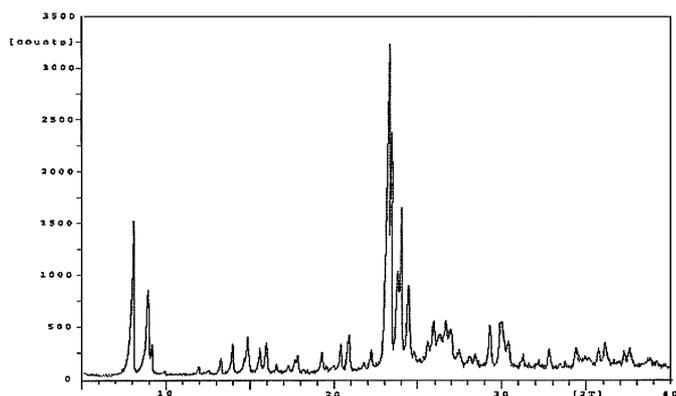


Figura 2: Difratoograma de raios X da zeólita Cu-ZSM-5.

micrografias, percebe-se que não houve modificação na morfologia e tamanho das partículas da zeólita com o processo de troca iônica.

O teor de Si^{4+} , Al^{3+} e Na^+ na amostra original foi de 42,07% (em peso), 1,11% (em peso) e 69,2 ppm, respectivamente. Obteve-se assim, um material com alto teor de Si (razão Si/Al = 38). A zeólita após troca apresentou um teor de Cu^{2+} de 2,19% (em peso).

Determinou-se ainda as áreas superficiais específicas que foram de 307 e 306 m^2/g para as zeólitas ZSM-5 e Cu-ZSM-5, respectivamente. Quanto ao volume de microporos, obteve-se os seguintes resultados: 0,103 cm^3/g para a zeólita ZSM-5 e 0,099 cm^3/g para a Cu-ZSM-5.

CONCLUSÕES

O conjunto dos resultados apresentados mostrou que houve a formação da zeólita ZSM-5 nas condições de síntese empregadas,

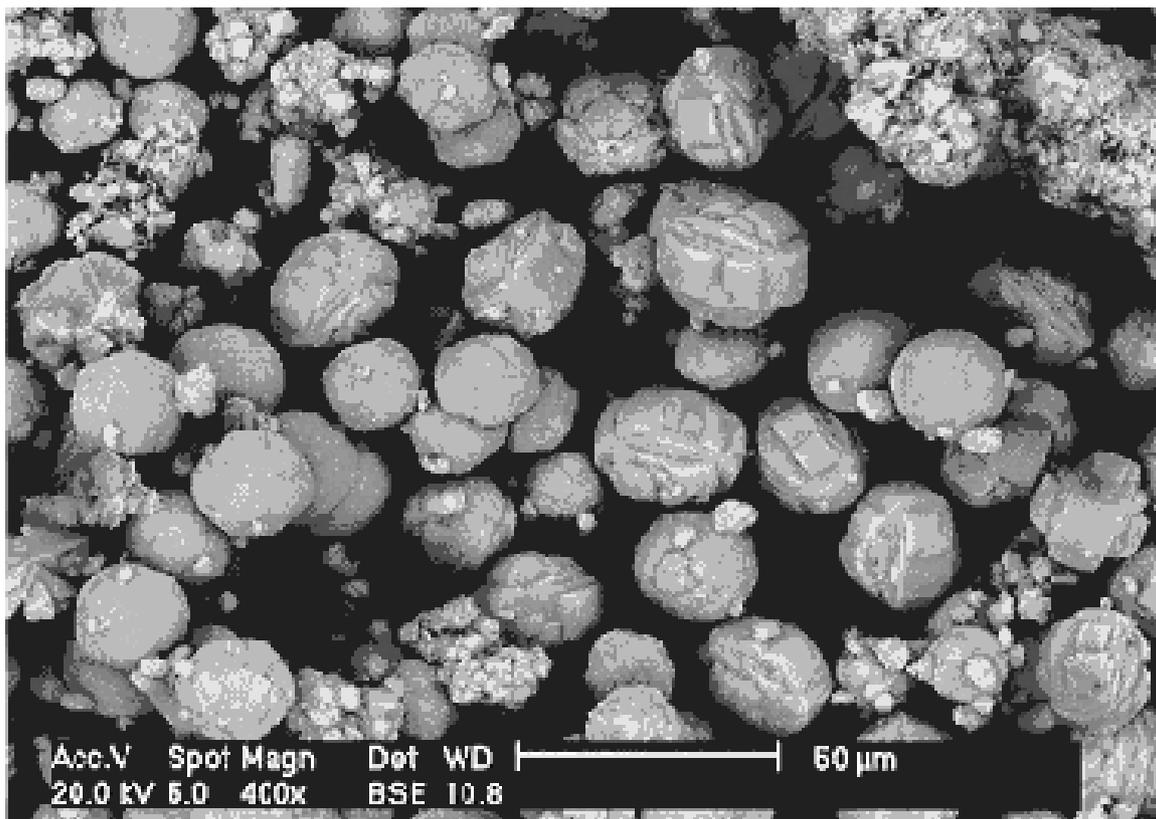


Figura 3: Micrografia da zeólita ZSM-5 sintetizada (ampliação 400 vezes).

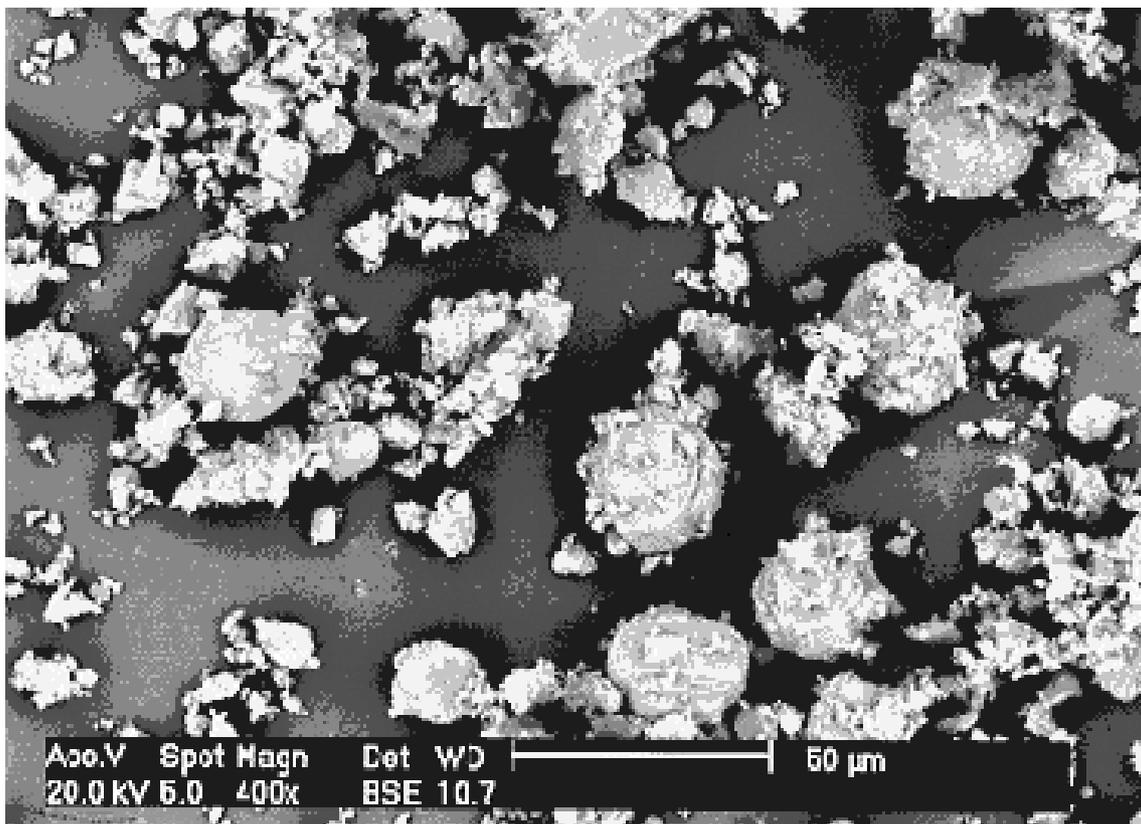


Figura 4: Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5 (ampliação 400 vezes).

com grande área superficial.

Não houve mudanças na morfologia e tamanho dos cristais da zeólita após troca com cobre. A área superficial e o volume de microporos mantiveram-se inalterados após o processo de troca. Com base no conjunto de resultados obtidos, não houve mudanças na estrutura zeolítica após incorporação com cobre nas condições de teste empregadas para o processo de troca iônica.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo auxílio financeiro a um dos autores (E. L. F.).

REFERÊNCIAS

- [1] F. M. Segovia, Tamices moleculares. In: 1° Curso Iberoamericano Tamices Moleculares, Caracas (1993) 1-24.
- [2] G. Gianetto, "Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: 1° Curso Iberoamericano Tamices Moleculares", Caracas (1993) 25-49.
- [3] J. L. F. Monteiro, "Introdução a peneiras moleculares. In: 2° Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares", S. Carlos, SP (1995) 1-18.
- [4] A. J. Zattera, "Formação de etiltoluenos por etilação do tolueno com etanol catalisada por zeólitas", Dissertação de mestrado, PPG-EQ/UFSCar, S. Carlos, SP (1988).
- [5] A. H. Munhoz Júnior, "Síntese de $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e NaZSM-5 em escala de laboratório", Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica de S. Paulo/USP, S. Paulo, SP, (1992).
- [6] L. Y. Lau, S.C. Fernandes, L. Nogueira, "Estudo do mecanismo de formação do zeolito tipo ZSM-5. II- O uso de co-direcionador", In: 4° Seminário Brasileiro de Catálise **12** (1987).

[7] G. Gianetto, G. Peret, M. Guisnet, "Catalytic properties of ZSM-11 e ZSM-5 zeolites. Zeolites - synthesis, structure, technology and application", Studies in Surface Science and Catalysis **24** (1985) 631-638.

[8] D. Cardoso, F. E. F. Almeida, R. P. Francisco, "Utilização de sílica dispersa na síntese da zeólita ZSM-5", In: 8° Seminário Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, RJ, Anais, IBP, **2** (1995) 295-302.

[9] C. C. "Carvalho, Influência dos íons inorgânicos na síntese da ZSM-5", Dissertação de Mestrado, PPG-EQ/UFSCar, S. Carlos, SP (1993).

[10] T.-S. Huang, H. Teng, "Control of NO_x emissions through combustion modifications for reheating furnaces in steel plants", Fuel **75**, 2 (1996) 149-156.

[11] A. Amirnazmi, J. E. Benson, M. Boudart, "Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum", J. Catalysis **30** (1973) 55-65.

[12] E. R. S. Winter, J. Catalysis **22** (1971) 158-170.

[13] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, Chem. Lett. (1984), 893.

[14] S. Shin, Y. Hatakeyama, K. Ogawa, K. Shimomura, Mat. Res. Bull. **14** (1979) 633-639.

[15] S. Kagawa, Y. Teraoka, H. Fukuda, Chem. Lett. **1** (1990) 1-4.

[16] M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, 77 (1981) 1629-1638.

[17] M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, J. Japan Petroleum Inst. **43**, 5 (1991) 375-390.

[18] S. P. Zhdanov, Adv. Chem. Ser. **20** (1971) 101.

[19] ASTM- Designação: D 3906 - 85a, "Standard test method for relative zeolite diffraction intensities" (1985).

(Rec. 01/06/00, Rev. 06/09/00, Ac. 22/09/00)