

SÍNTESE DE ZEÓLITA ZSM-5 ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: IDENTIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS PARA A SUA CRISTALIZAÇÃO SOB O CAMPO DE MICRO-ONDAS (3ª FASE)

Thalia Emiko Cruz¹; Renata Borges do Nascimento²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A baixa reprodutibilidade na formulação de zeólitas fundamenta o trabalho apresentado. Um conjunto de doze amostras de zeólitas foram preparadas conforme o planejamento experimental Plackett-Burmann tomando como base os fatores: (a) purezas da água e da soda; (b) massas de soda no gel de síntese, aluminato e porções de gel; (c) velocidades de agitação; (d) tipos de pá, além dos fatores detalhados na Tabela 1. Para a análise das zeólitas obtidas fez-se o uso das técnicas de difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura. A partir do efeito das 24 amostras analisadas pelo método Plackett-Burman, verificou-se que com 90% de confiança a variável rotação da pá durante a adição da sílica é significativa, e as variáveis temperatura da solução de soda e rotação da pá durante a adição do aluminato, são também significativas com 99% de confiança.*

Introdução

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos que formam redes tridimensionais compostas por estruturas tetraédricas (TO₄) constituídas por átomos de silício e de alumínio coordenados, cada um deles, com quatro átomos de oxigênio, respectivamente SiO₄ e AlO₄. A estrutura AlO₄ introduz uma carga negativa, que é compensada com a presença, na estrutura da zeólita, de cátions como o de potássio, de sódio, cálcio, entre outros. A forma desta rede é determinada pela repetição de unidades SiO₄ e AlO₄ que apresentam formas geométricas definidas pelo número de unidades presentes. Isto caracteriza o tamanho do poro da zeólita (Scott, M; 2003).

No caso da zeólita ZSM-5, cuja fórmula é Na_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂.16H₂O, com 0<n<27, a estrutura dos poros é determinada pelo agente direcionador, o hidróxido ou brometo de tetrapropilamônio, na forma anelar com dez unidades de TO₄ e diâmetro característico de 0,53 a 0,56 nm (Scott, M; 2003).

A síntese da ZSM-5 é bem descrita na literatura científica (Robson, H. 2001), porém sem o detalhamento necessário para um processo químico adequado. Vários detalhes são deixados ao critério do operador, assumindo-se que se trata de uma “operação trivial” e até “intuitiva” para um técnico da área. Esta falha é contornada pela vivência e astúcia laboratorial do técnico, via de regra com sucesso. Porém, quando se domina o procedimento de síntese, algum detalhe de controle de alguma variável operacional passa a não ser mais percebido, por ser bastante óbvio – pelo menos no momento em que se acertou o procedimento. Como consequência, um outro operador terá, praticamente, as mesmas dificuldades iniciais. Visando eliminar tal limitação e atingir elevado grau de reprodutibilidade, propõe-se o presente estudo.

Material e Métodos

O procedimento para o preparo da zeólita ZSM-5 é descrito a seguir.

Preparo do germe de sementeira: inicialmente foram misturados 71,0 mL de solução aquosa NaOH 19,4 g.L⁻¹ e 11,7 mL de solução de brometo de tetrapropilamônio a 20% em um béquer de 500 mL sob agitação mecânica constante. Após homogeneização adicionou-se 15,0 g de sílica coloidal, e deixou-se sob agitação por 1 hora. Terminado o tempo de agitação, deixou-se a mistura em estufa a 105 °C durante 16 horas.

Gel de cristalização: para síntese do gel de cristalização foi adicionado uma massa de NaOH de acordo com a Tabela 2, juntamente com um volume de água em um béquer de 500 mL, nessa solução foi colocou-se uma massa variável de aluminato de sódio sob agitação. Após essa primeira

etapa, foi adicionado 11,3 g de sílica coloidal sob agitação mecânica com velocidade determinada na Tabela 2, adicionou uma massa de germe de semente sob agitação durante um tempo determinado na Tabela 2.

Cristalização: foram utilizados dois tipos de aquecimento, elétrico em autoclave convencional, confeccionada pelo laboratório de micro-ondas e mufla. O tempo de cristalização para cada amostra é apresentado na Tabela 2.

Lavagem e filtração: retirada as amostras da autoclave, estas foram transferidas para um funil de Büchner com papel de filtro qualitativo, a filtração foi realizada a vácuo. Lavou-se a amostra com água destilada até pH neutro.

Secagem e calcinação: para a secagem, a amostra previamente filtrada foi separada em dois cadinhos de porcelana de 50 mL, um deles foi colocado em estufa a 105°C por 24 horas, e o outro foi seco sob campo de micro-ondas com potência de 500 W até massa constante. Para a calcinação, a amostra seca em estufa foi transferida para uma mufla a 900 °C por 24 horas. A amostra seca por micro-ondas, foi também calcinada sob micro-ondas durante 25 minutos, com potência de 1500 W.

No processo de secagem e calcinação sob micro-ondas foram utilizados dois tipos de cavidades, a piramidal e a hexagonal, que são apresentados na Figura 1.



Figura 1 – (a) Cavidade piramidal

(b) Cavidade hexagonal

Análises DRX e MEV

Para análise das amostras foram usadas as técnicas difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A difração de raio X foi realizada no difratômetro de raio X *DD8 Focus, Bruker, AXS*, policristais, com tensões e correntes máximas de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Este equipamento possui fendas *soller* primária e secundária de 2.5° de divergência e de antiespelhamento, o detector utilizado foi o *silicon linear lynxeye*.

O microscópio de varredura eletrônico usado foi o JEOL, modelo 6000. Tanto o difratômetro de raio X quanto o microscópio eletrônico encontram-se na Universidade Federal do ABC. Os parâmetros usados para obtenção do resultados e posterior análise foram, para a difração de raio X as amostras foram analisadas de $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, tomando como base comparação com espectros padrões publicados em literatura (TREACY, 2001; SCOTT, 2003) com objetivo de aferir um índice de cristalinidade da amostra preparada. No microscópio eletrônico de varredura as imagens foram comparadas com imagens padrões de zeólita ZSM-5 também publicados em literatura (GABELICA, 1983; GAUGLITZ, 2003).

Para a determinação da cristalinidade das amostras obtidas a partir do DRX, utilizou-se os picos de maior intensidade do padrão e comparou-se com a amostra no mesmo ângulo (2θ), os ângulos escolhido foram, 7,95 °, 23,18°, 23,32°, 23,72 °, as equações a seguir apresentam como foi calculada a cristalinidade.

$$\text{Intensidade relativa} = \frac{\text{Intensidade}}{\text{Maior intensidade}} \times 100$$

Equação 1

$$\% \text{ cristalinidade} = \left(\frac{\text{Intensidade Relativa}}{\text{Intensidade Relativa padrão}} \right) \times 100$$

Equação 2

Tabela 1 – Codificação das amostras

Parâmetro	Nível	Codificação do nível	Parâmetro	Nível	Codificação do nível
Pureza da Água	+	Água destilada	rpm 2 (Sílica) no gel de síntese	+	300 rpm
	-	Água da torneira		-	500 rpm
Pureza da Soda	+	NaOH 99 %	Tipo de pá 2 (sílica) no gel de	+	Turbina
	-	NaOH Carbonatado		-	Âncora
Masa de Soda no Gel de Síntese	+	0,88 g	Tempo Agitação no gel de síntese	+	1 h
	-	1,76 g		-	30 min
Temperatura da Solução de Soda no gel de síntese	+	temperatura ambiente 20-22°C	Massa de Porções do gel de semeadura	+	5 g
	-	40°C		-	3 g
Velocidade de Adição de Aluminato	+	Adicionar tudo de uma vez	Velocidade da Agitação rpm 3 (após adição do gel de	+	300 rpm
	-	Adicionar 4 porções de 0,25 g		-	500 rpm
Volume de água no gel de síntese	+	25 mL	Tipo de pá 3	+	300 rpm
	-	50 mL		-	500 rpm
Massa Aluminato	+	1,03 g	Tempo 3	+	Turbina
	-	2,06 g		-	Âncora
rpm 1 (Aluminato)	+	300 rpm	Temperatura 3 de cristalização	+	1 h
	-	500 rpm		-	30 min
Tipo de pá 1	+	Turbina	Tipo de aquecimento	+	180 °C
	-	Âncora		-	150 °C
Vazão Sílica no gel de síntese	+	Usar uma canaleta para adição (V1)	Tempo de Cristalização	+	Banho de óleo
	-	Usar uma canaleta para adição (V2)		-	Resistência elétrica
Tipo de aquecimento na Secagem	+	Aquecimento elétrico	Tempo de	+	40 h
	-	Micro-ondas		-	20 h
Corrente de Ar no Autoclave	+	Com corrente de ar			
	-	Sem corrente de ar			

Resultados e Discussão

Difração de Raio X (DRX)

Como descrito no item materiais e métodos as amostras obtidas neste trabalho passaram pela técnica de difração de raio x tiveram seus difratogramas comparados com os já publicados em literatura específica. A Figura 2 apresenta o difratograma padrão da zeólita ZSM-5 (TREACY, 2001).

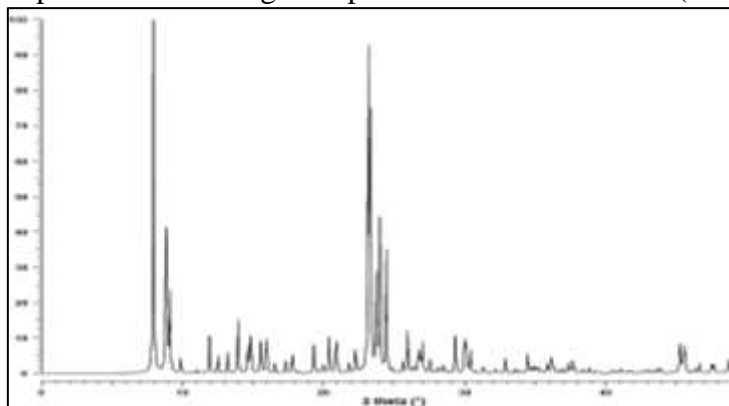


Figura 2 - Difratograma de amostra padrão de ZSM-5 (Tracy, 2001)

As figuras de 3 a 14 apresentam os resultados de DRX das amostras preparadas.

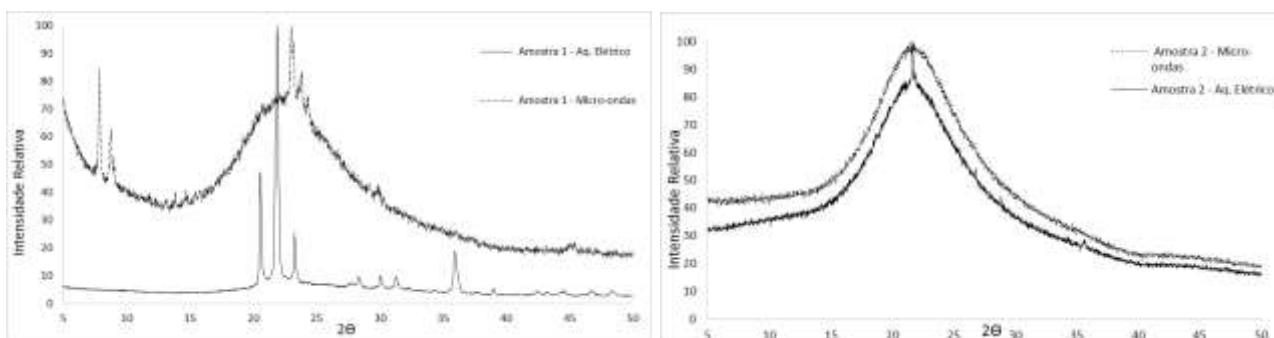


Figura 3 - Difratograma das amostras 1 e 2.

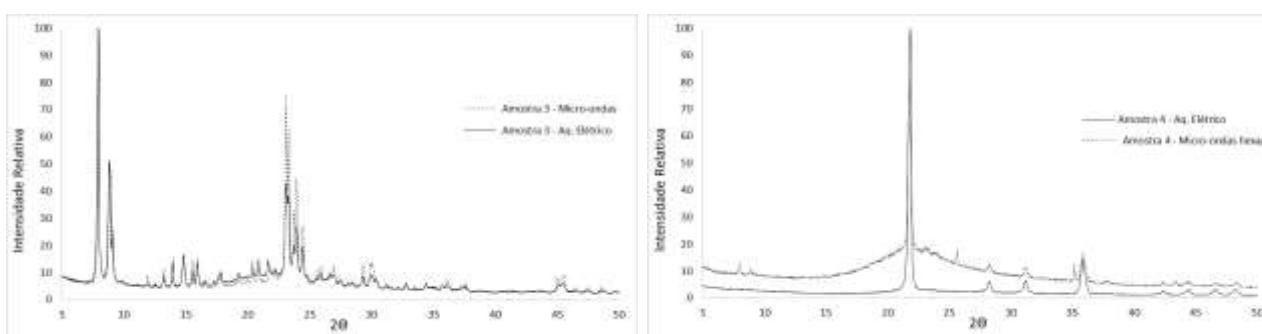


Figura 4 - Difratograma das amostras 3 e 4.

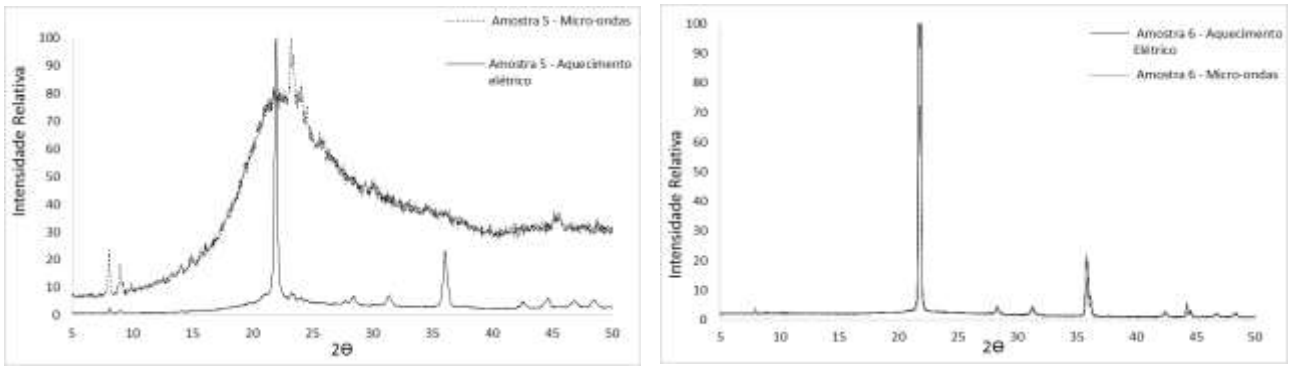


Figura 5 - Difratoograma das amostras 5 e 6

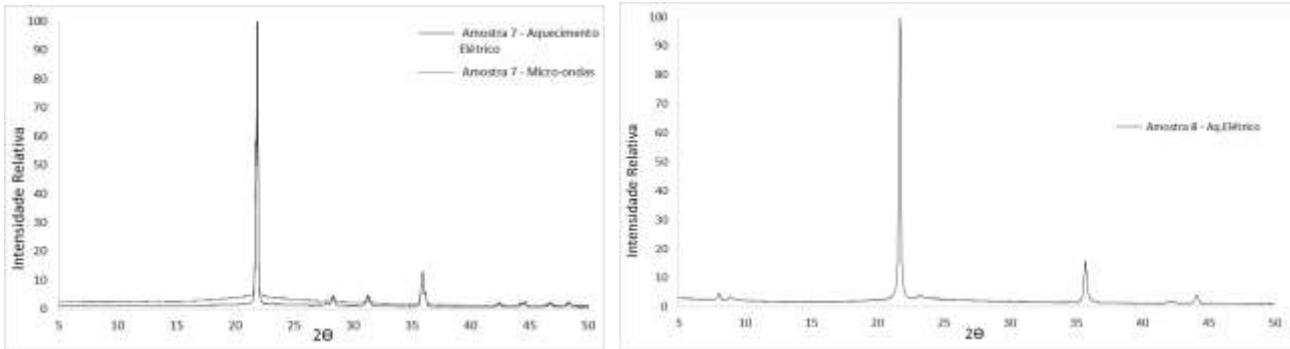


Figura 6 - Difratoograma das amostras 7 e 8

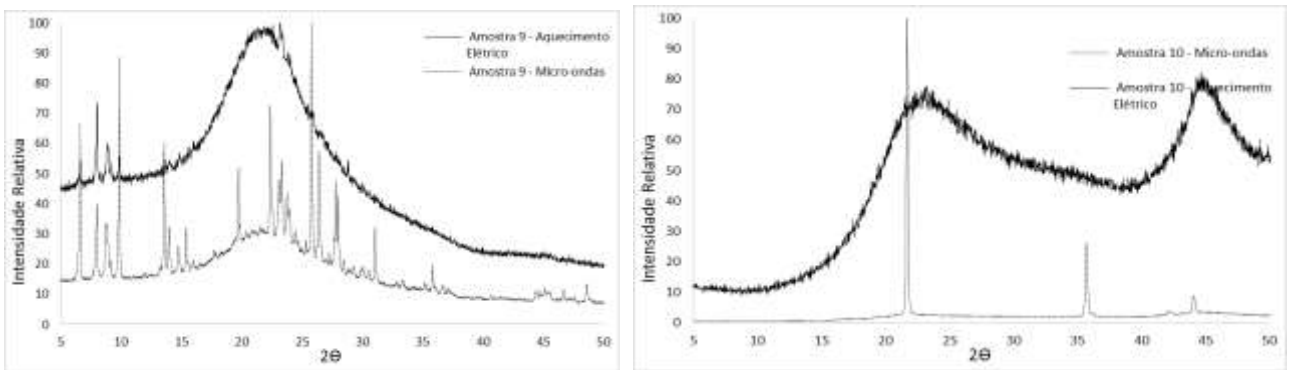


Figura 7 - Difratoograma das amostras 9 e 10

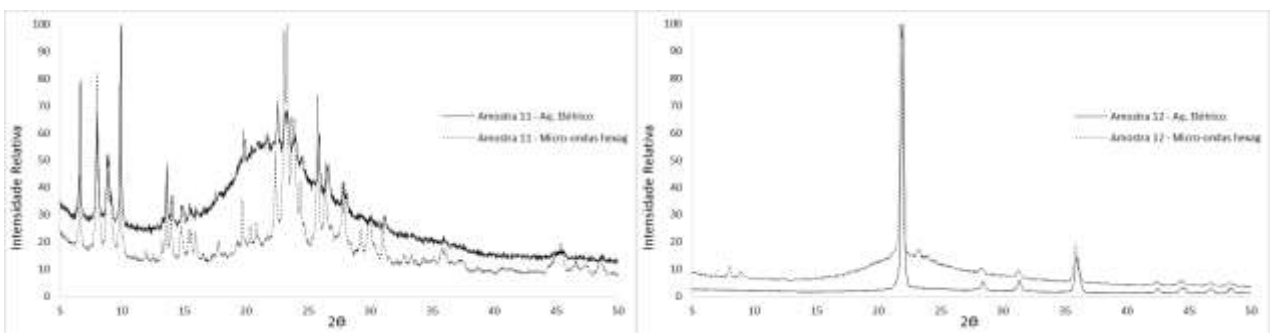


Figura 8 - Difratoograma das amostras 11 e 12.

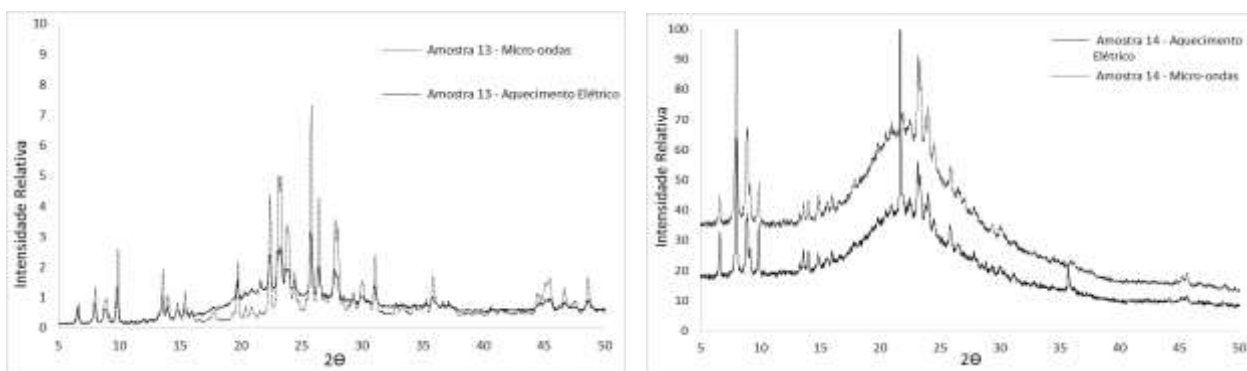


Figura 9 - Difratoograma das amostras 13 e 14.

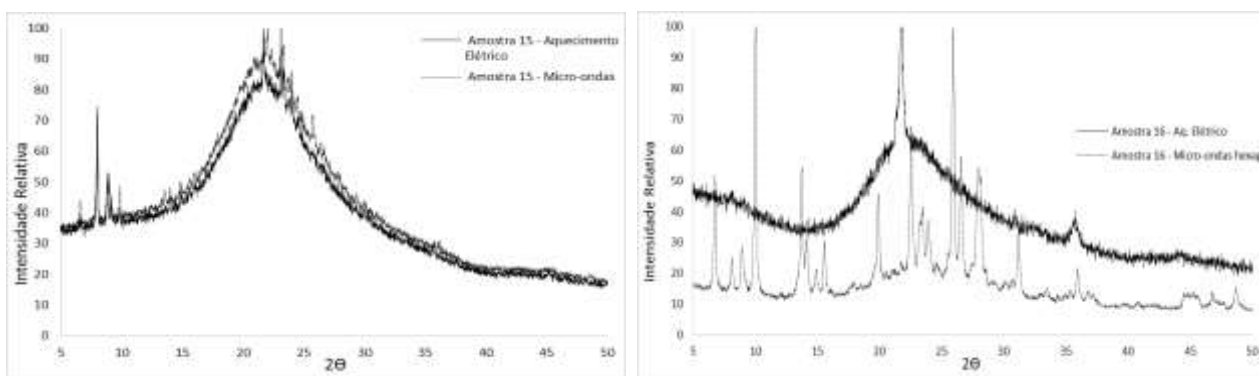


Figura 10 - Difratoograma das amostras 15 e 16.

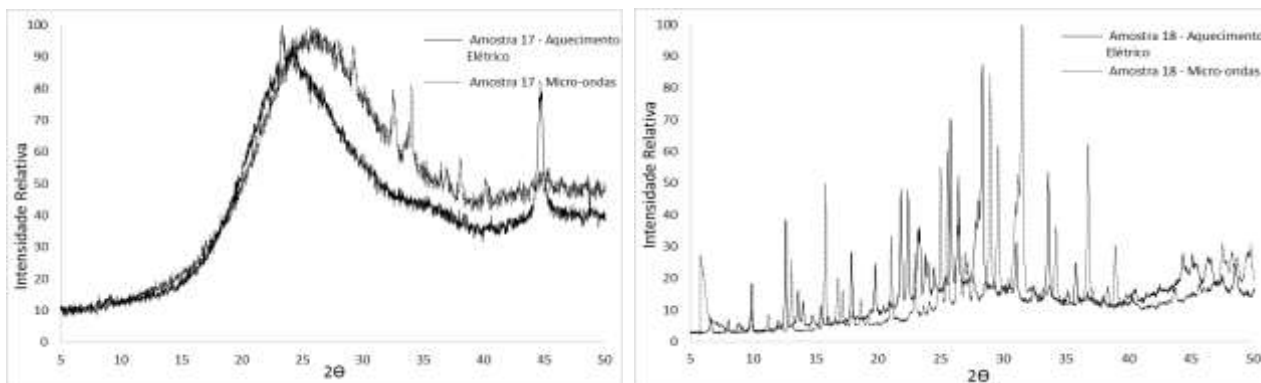


Figura 11 - Difratoograma das amostras 17 e 18.

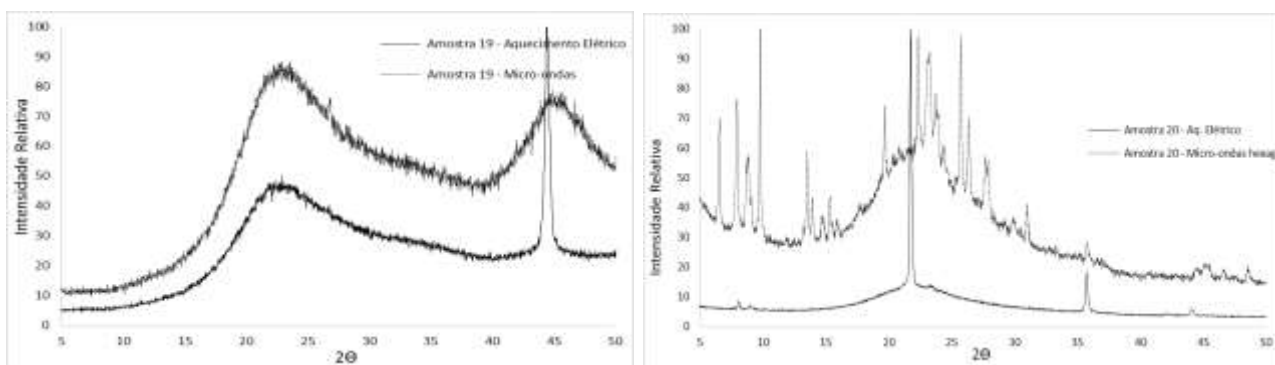


Figura 12 - Difratoograma das amostras 19 e 20.

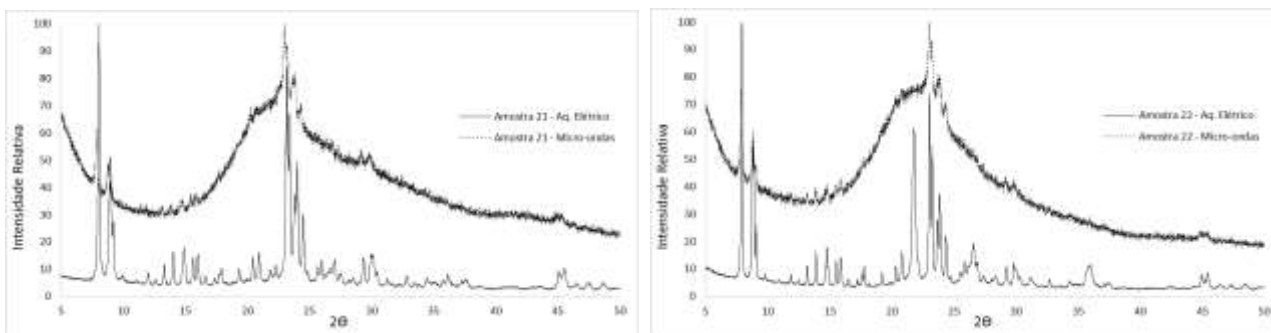


Figura 13 - Difratoograma das amostras 21 e 22.

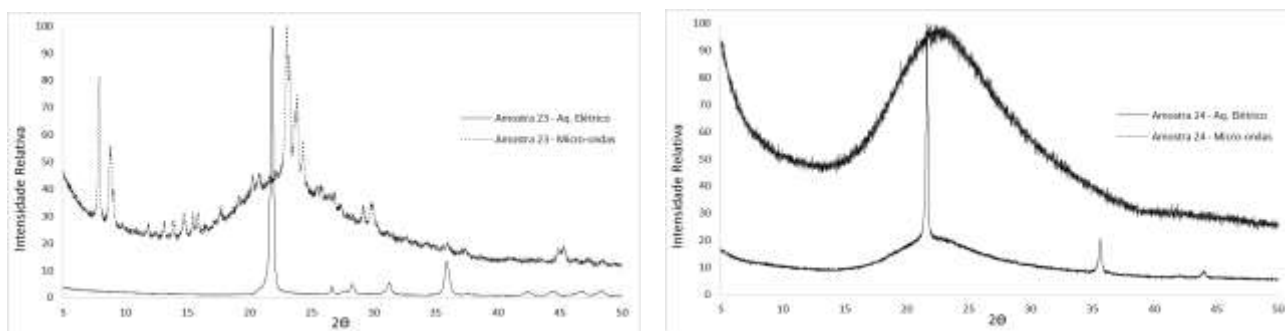


Figura 14 - Difratoograma das amostras 23 e 24.

Analisando os difratogramas obtidos pode-se observar que em alguns deles, como na amostra 24 com aquecimento por micro-ondas, não houve formação de zeólita devida a ausência de picos característicos quando comparado com a zeólita padrão (figura 2). Essa não cristalinidade da amostra pode ter ocorrido devido ao menor tempo de cristalização da amostra, mas outros parâmetros podem também ter influenciado na preparação da zeólita.

Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Com a técnica de microscopia de varredura eletrônica foram obtidas as Figuras de 16 a 18. Tomando como base a imagem padrão de zeólita ZSM-5, Figura 15 (GABELICA, 1983; GAUGLITZ, 2003) foram feitas as comparações.



Figura 15 - MEV de amostra de ZSM-5 (Gabelica, et. al., 1983)

As Figuras de 16 a 18 apresentam as fotos da análise de MEV de alguns testes realizados.

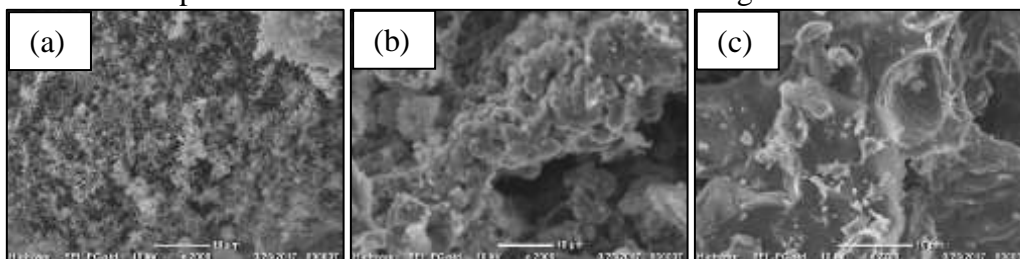


Figura 16 (a) Amostra 1 – M.O. (b) Amostra 1 - Cavidade hexagonal (c) Amostra 1 – Aquec. elétrico

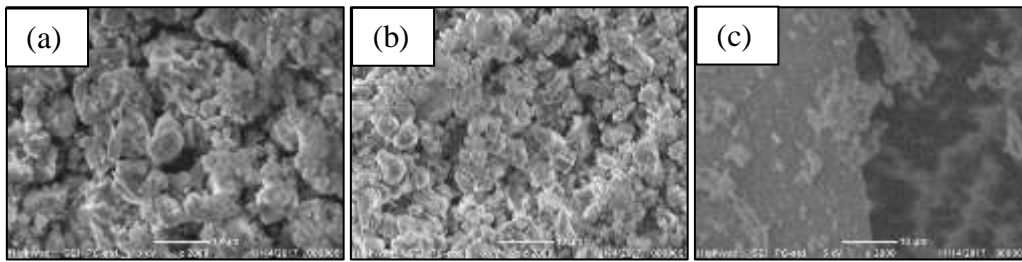


Figura 17 (a) Amostra 3 – M.O. (b) Amostra 3 – Aquec. elétrico (c) Amostra 4 – Micro-ondas – Cavidade hexagonal

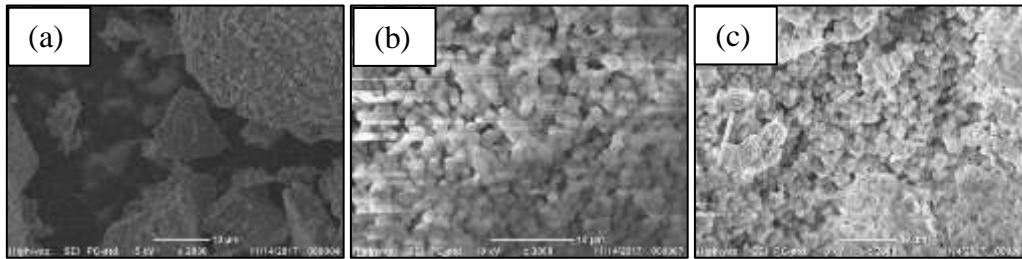


Figura 18 (a) Amostra 4 – Aquec. elétrico (b) Amostra 8 – Aquec. elétrico (c) Amostra 11 – Micro-ondas – Cavidade hexagonal

Analisando-se as micrografias pode-se observar que as amostras que mais se aproximaram do formato da amostra padrão foram a amostra 3b e 8b e 11c.

Planejamento de experimento Plackett-Burmann

A partir dos 24 difratogramas, determinou-se a cristalinidade de cada amostra, comparando-se com os picos de maior intensidade do zeólita padrão. A tabela 3 apresenta os resultados obtido e os efeitos para cada variável a partir do delineamento Plackett-Burmann.

Tabela 3 – Efeitos obtidos para cada variável pelo método Plackett-Burmann.

Amostra	Pureza da água	Pureza da Soda	Massa de Soda	Temperatura da Solução de Soda	Velocidade de Adição de Aluminato	Volume de água	Massa Aluminato	rpm 1 (Aluminato)	Tipo de pá 1	Vazão Sílica	rpm 2 (Sílica)	Tipo de pá 2 (sílica)	Tempo Agitação	Massa de porções do gel de sementeira	Velocidade da Agitação Mecânica durante a adição do gel de sementeira	rpm 3 (Sementeira)	Tipo de pá 3	Tempo 3	Temperatura 3	Tipo de aquecimento aplicado na cristalização	Tempo de Cristalização	Tipo de Aquecimento na Secagem	Corrente de Ar no Autoclave	Resposta (Cristalinidade)
1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	27
2	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	10
3	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	70
4	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	5,4
5	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	7,5
6	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	2,0
7	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	2,1
8	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	6,0
9	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	95
10	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	5,7
11	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	87
12	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	7,5
13	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	2,5
14	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	69
15	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	41
16	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	82
17	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	20
18	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	36
19	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	49
20	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	28
21	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	75
22	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	51
23	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	2,9
24	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25
<i>Efeito</i> =	7,0	3,4	-13	27	-3,2	-1,9	-5,2	-31	6,3	-14	21	-0,3	-16	-9,2	10	-5,7	15	-4,1	3,4	-0,1	5,7	11	6,0	
<i>t_{calc}</i> =	0,72	0,35	-1,3	2,8	-0,33	-0,19	-0,54	-3,2	0,64	-1,5	2,1	-0,03	-1,7	-0,94	1,1	-0,59	1,5	-0,42	0,35	-0,01	0,59	1,2	0,62	

Ao se analisar os resultados obtidos de efeito, para cada amostra, comparando-se com um $t_{\text{Student}} 24,0,1$ de 90% de confiança, igual a 1,71, pode-se afirmar que as variáveis que são mais significativas, ou seja, que influenciam no processo de preparação da zeólita são as seguintes:

- Temperatura da solução de soda;
- rotação da pá durante a adição do aluminato;
- rotação da pá durante a adição da sílica.

Comparando os resultado do efeito para a variável rotação durante a adição do aluminato, verifica-se que o valor é negativo, influenciando de forma inversa, ou seja, quanto mais a rotação pior a qualidade da zeólita

Esperava-se que o tempo de cristalização tivesse algum efeito na preparação da zeólita, mas a partir do método estatístico verificou-se não foi. Como o tempo que a autoclave fica ligada é muito grande pode ter ocorrido variações na temperatura e na pressão durante a noite e isso pode ter influenciado em alguma característica da zeólita, fazendo com que se obtivesse um resultado diferente do esperado. Para trabalhos futuros sugere-se o uso de um estabilizador de corrente.

Conclusões

A partir dos dados obtidos pode-se concluir que das 23 variáveis analisadas apenas 3 influenciam com significância de 90% na preparação da zeólita ZSM-5.

Para se verificar os com maior precisão os efeitos, sugere-se a preparação de um delineamento fatorial com apenas as 3 variáveis significativas.

Referências Bibliográficas

Gabelica, Z.; Blomb N.; Derouane E. G. (1982) Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites: III. A critical evaluation of the role of alkali and ammonium cations. *Applied Catalysis*, **5**, 227-248

Montgomery, D. C. (2009) *Design and analysis of experiments*. 7th edition. USA, John Wiley.

Plackett, R.L.; Burman, J.P. (1946) The Design of Optimum Multifactorial Experiments, *Biometrika*, **33**, pp. 305–25,

Robson, H. (2001) *Synthesis of Zeolitic Material*. 2nd edition, The Netherlands, Elsevier.

Scott, M. A, Kathleen, A. C. (2003) *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2nd edition. New York, CRC Press

Testa, M. A. Contribuição ao estudo da preparação de zeólitas ZSM-5 com auxílio de micro-ondas. São Caetano Sul, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos).CEUN-IMT.

Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B. (2001) *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 4th edition. Amsterdam, Elsevier.