

ESTUDO DE ZEÓLITAS DO TIPO ZSM-5 PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.

T. S. FRANTZ¹, C.A. DA ROSA¹, V. B. MORTOLA¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.
E-mail para contato: tuanny.frantz@gmail.com

RESUMO – Este trabalho tem por objetivo a produção, pesquisa e desenvolvimento de zeólitas do tipo ZSM-5 com diferentes razões Si/Al. Foram sintetizados materiais com diferentes razões de Si/Al. As zeólitas produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) para a determinação das fases cristalinas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise morfológica, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para identificar as espécies presentes e espectroscopia de infravermelho (IV) para a identificação das espécies superficiais presentes. Através dos resultados obtidos com as técnicas de caracterização foi confirmada a presença de zeólita do tipo ZSM-5 cristalina para ambas as razões de Si/Al estudadas.

1. INTRODUÇÃO

A captura de CO₂ vem cada vez mais sendo estudada, associada ao incentivo do uso de fontes renováveis como energia solar, eólica e biomassa (Deanna M. D'Alessandro, 2010). A adsorção é uma técnica que apresenta diversas aplicações industriais, dentre elas a separação e a purificação de gases. A eficiência do processo da adsorção está relacionada a algumas características do sólido adsorvente utilizado, como por exemplo: elevada área superficial e seletividade pelo CO₂ em relação aos outros gases presentes. Outro fator importante é a manutenção destas propriedades quando o adsorvente é utilizado por um tempo prolongado e sob condições de elevadas temperaturas (Luna e Schuchardt, 2001).

As zeólitas são aluminossilicatos muito utilizados como catalisadores nas indústrias de refino de petróleo e petroquímica (Luna e Schuchardt, 2001; Braga e Morgon, 2007). Esses materiais apresentam uma rede de canais que lhe conferem uma seletividade de forma em escala molecular, alto grau de hidratação, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes, dentre outras (Luz 1995). Existem diversos tipos de zeólitas, por exemplo as zeólitas X, Y, A, as AlPO₄, as ZSM-5. Basicamente, o que lhes diferencia é sua estrutura, geometria dos poros e razão Si/Al. As zeólitas da família ZSM (Zeolite Socony Mobil) começaram a ser produzidas pela indústria Mobil e Union Carbide através da inserção de “gabaritos” ou “templates” orgânicos (Braga e Morgon, 2007). Essa família de zeólitas apresenta alta razão de Si/Al e possui os seguintes parâmetros de rede: a = 20,10 – 20,07 Å; b = 19,90 – 19,86 Å; c = 13,40 – 13,36 Å (Giannetto, 1990 *apud* Mignoni *et al* 2006).

As ZSM-5 possuem elevada estabilidade térmica, alta seletividade de forma, sendo bastante utilizada industrialmente como catalisador na produção de gasolina a partir de metanol (Kim e Chung, 2003). Devido a presença de íons quartenários em sua síntese, apresentam uma estrutura com alta razão Si/Al, por esse motivo, são efetivas para adsorção de moléculas orgânicas mesmo quando a concentração é baixa, também são efetivas em ambientes com alta umidade e alta temperatura (Braga e Morgon, 2007). A zeólita ZSM-5 possui a unidade de célula composta por 10 anéis tetraédricos em uma estrutura 3D, a Figura 1 traz uma representação de sua estrutura (Roland e Kleinschmit, 1996 *apud* Kim e Chung, 2003). Unidades de oito anéis de cinco tetraedros (a) que se associam para formar as cadeias (b) os quais se combinam para formar as lâminas características da zeólita pentasil (c). A combinação dessas lâminas dá a origem à estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5. A estrutura resultante possui simetria ortorrômbica.

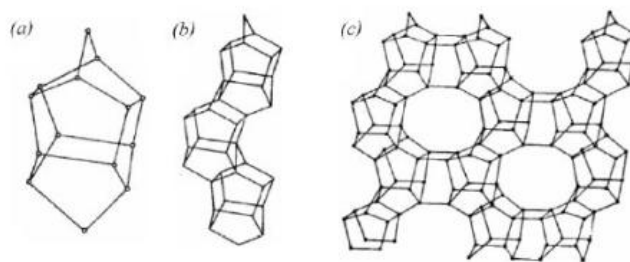


Figura 1 – Unidades de construção estrutural da zeólita ZSM-5 (Pace *et al.*, 2000 *apud* Caldeira 2011).

Os diferentes tipos de zeólitas formadas dependem de certos fatores no momento da síntese, por exemplo, temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio e silício, direcionador orgânico (template), íons catiônicos. O cátion utilizado na síntese irá direcionar a estrutura e a formação dos poros do material (Braga e Morgon, 2007).

Neste trabalho é estudada a influência da razão Si/Al nas propriedades estruturais da zeólita ZSM-5. Em um segundo trabalho o material sintetizado será submetido a ensaios de adsorção de CO₂ a fim de avaliar seu desempenho.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A seguir estão apresentados os materiais e os métodos que foram empregados na execução da síntese e posterior caracterização do material estudado.

2.1 Síntese das zeólitas ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas por meio de uma solução de isopropóxido de alumínio (Aldrich, 98%), tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99%), hidróxido de propilamônio (TPAOH, Aldrich), cloreto de sódio (Aldrich, 99,5%) e água destilada. A razão molar dos

reagentes é mostrada na Tabela 1. O isopropóxido de alumínio será a fonte de alumínio, o TEOS a fonte de sílica e o NaCl a fonte de íons Na^+ .

Tabela 1- Razões molares utilizadas na síntese.

Razão Si/Al	Al:Si:TPAOH:NaCl: H_2O
25	1: 25: 9: 1: 300
50	1: 25: 9: 1: 302

Os reagentes foram misturados e a hidrólise ocorreu por um período de 22 horas à temperatura ambiente, após esse período o álcool formado foi evaporado. A solução foi então colocada no forno a 165°C para a nucleação dos cristais, em seguida o material foi centrifugado e lavado. O rendimento foi calculado baseado na massa de TEOS utilizada na síntese (Song W. *et al.*, 2004 *apud* Mortola 2010). Foram sintetizadas zeólitas com três razões de Si/Al (25 e 50) a fim de estudar a influência da razão nas características das zeólitas e posteriormente em processos de adsorção de CO_2 .

2.2 Caracterização das zeólitas ZSM-5

A caracterização das zeólitas foi realizada através de um conjunto de técnicas, a fim de avaliar sua estrutura, morfologia e composição química. A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC com filtro de Ni, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5442 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados entre $2\theta = 5$ e 55° , com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 2s por passo. Os espectros de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram registrados utilizando um equipamento da Shimadzu 01722, modelo IR Prestige - 21 no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando-se como linha de base brometo de potássio P.A. (Vetec). As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento da JEOL JSM 6610 LV, operando entre 10 e 20 kV. As amostras foram previamente dispersas em solvente com ajuda de ultrason e posteriormente depositadas em um *stub* sobre uma fita adesiva dupla face de carbono e em seguida foram recobertas com ouro. Para o recobrimento foi utilizada um equipamento da Dentun Vacuum (Desk V), onde as amostras ficaram expostas por 240 s a uma corrente de 50 mA. A espectroscopia de energia dispersiva foi realizada no mesmo equipamento que o MEV, com uma distância de trabalho de 10 cm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das zeólitas

As zeólitas produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X para a determinação das fases cristalinas, microscopia eletrônica de varredura para a análise morfológica e espectroscopia de infravermelho para a identificação das espécies superficiais presentes. Foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al igual a 25 e 50.

A Figura 2 mostra o espectro de infravermelho das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, na faixa de comprimento de onda de 1400 a 400 cm^{-1} . O espectro em preto representa a zeólita com razão Si/Al de 25 e o espectro em vermelho é referente a zeólita com razão Si/Al igual a 50. Foi confirmada a formação da ZSM-5 pela presença das bandas em torno de 791, 1080 e 1219 cm^{-1} que são características de unidades tetraédricas do SiO_4 para ambas amostras sintetizadas (D. Trong *et al.*, 1995 *apud* Ali, Brisdon e Thomas 2003). De acordo com Ali *et al* (2003) as vibrações a 1219 e 542 cm^{-1} é o que difere a zeólita ZSM-5 de outros tipos de zeólitas. A banda em 1220 cm^{-1} representa o estiramento assimétrico externo de unidades Si – O devido a presença de estruturas contendo quatro cadeias de anéis de cinco membros dispostos em torno de um eixo helicoidal, tal como na estrutura da ZSM-5 (J. C. Jansen 1984 *apud* Ali, Brisdon e Thomas 2003). A banda entre 1087 e 1110 cm^{-1} é atribuída à vibrações assimétricas interna dos tetraedros (Ali, Brisdon e Thomas 2003). Nota-se que esta banda sofreu um alargamento ao se aumentar a razão Si/Al, o que está de acordo com o relatado na literatura, onde se afirma que o aumento no numero de onda é diretamente proporcional a razão Si/Al. Esta mudança é devida à massa ligeiramente menor do alumínio quando comparada com a de silício (R. Szostak, 1989 *apud* Ali, Brisdon e Thomas 2003). Para as demais bandas observa-se uma diminuição na intensidade a medida que se aumentou a razão Si/Al, mas ambas apresentaram absorções nas mesmas posições. A banda em 795 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico Si-O-Si, em 550 cm^{-1} ocorre vibração devido a presença de anéis duplos de cinco membros. A banda de absorção em 450 cm^{-1} é referente a ligações T – O (sendo T=Si ou Al), como por exemplo, flexões internas dos tetraedros do SiO_4 e AlO_4 . A presença de bandas em torno de 540 e 450 cm^{-1} são característicos da estrutura cristalina de ZSM -5 (P. A. Jacobs *et al.*, 1981 *apud* Ali, Brisdon e Thomas 2003).

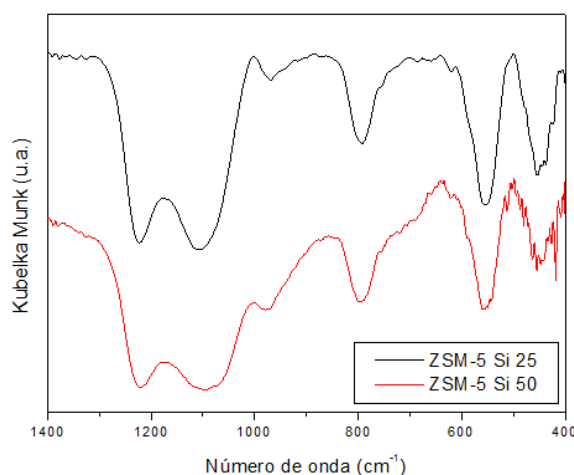


Figura 2 – Espectro de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al de 25 e 50.

Análises de microscopia eletrônica de varredura, mostrada Figura 3, foram realizadas a fim de se estudar a morfologia superficial e tamanho médio das partículas. De acordo com o observado, as partículas formadas possuem geometria esférica e encontram-se aglomeradas. Na literatura é relatado que a síntese de ZSM-5 na presença de direcionador orgânico leva a formação de partículas esféricas (Narayanan *et al* 1998 *apud* Caldeira, 2011). Em relação ao diâmetro de partículas percebem-se cristais maiores para a zeólita com razão Si/Al igual a 50,

medindo aproximadamente 250 nm, as partículas com razão Si/Al igual a 25 possuem um diâmetro em torno de 100 nm.

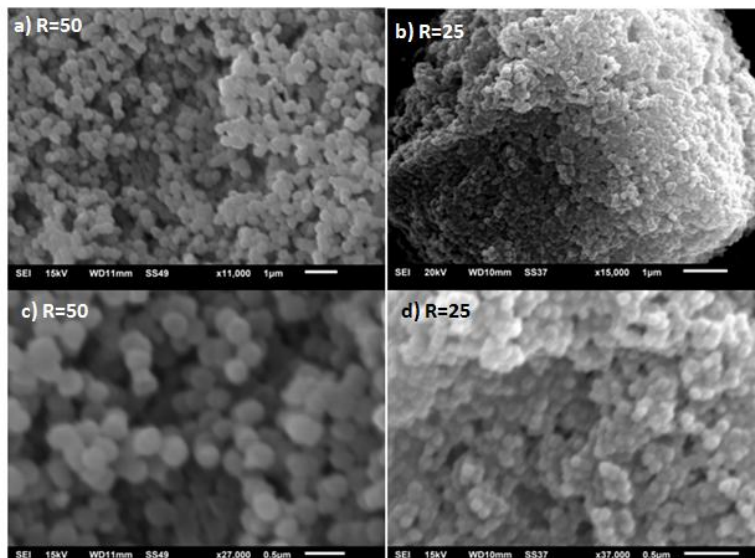


Figura 3 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das zeólitas com razão Si/Al de 50 e 25.

A amostra com razão de Si/Al igual a 25 foi submetida a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 4), na qual foi comprovada a presença de Si, Al, Na e O referentes a zeólita e também a presença de Au devido ao recobrimento metálico.

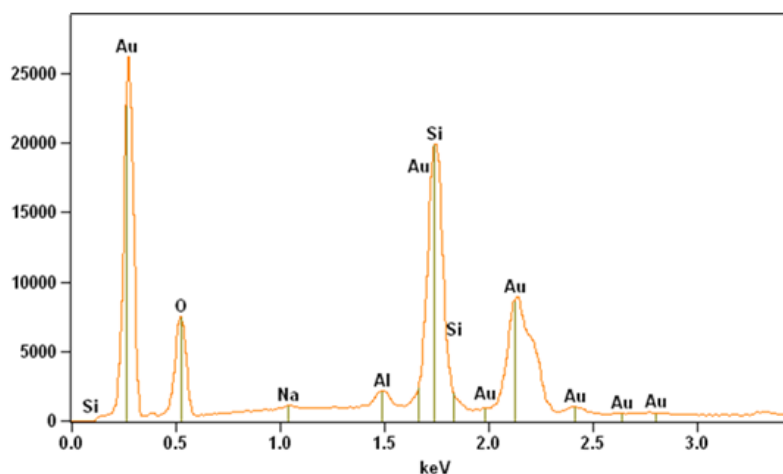


Figura 4 – Espectro de energia dispersiva.

A caracterização por difração de raios X é mostrado na Figura 5, a curva em vermelho representa a amostra com razão igual a 25 e a curva em preto a amostra de razão igual a 50. Conforme a literatura as zeólitas obtidas apresentam os picos característicos da estrutura MFI da ZSM-5 possuindo alta cristalinidade (Lewis D. W, *et al* 1995 *apud* Guo, *et al.*, 2013).

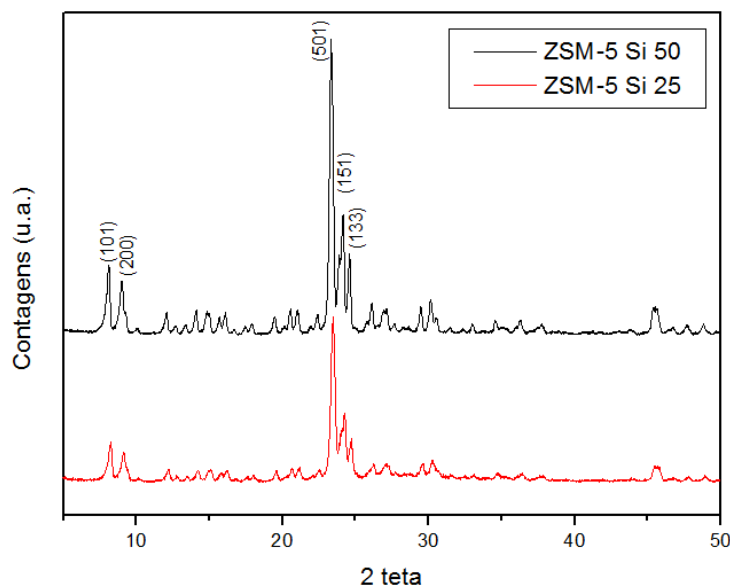


Figura 5 – Difratoograma das zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al de 25 e 50.

4. CONCLUSÃO

Foi confirmada a formação de zeólita ZSM-5 pelas técnicas de caracterização para as duas razões estudadas. A difração de raios X apresenta um padrão cristalino das amostras que juntamente com a presença das bandas características no IV confirma a formação da zeólita ZSM-5. As imagens de MEV mostram estruturas organizadas de forma esférica e apresenta diâmetros maiores de partícula para a razão maior de Si/Al.

Segundo a literatura (Bonefant *et al.*, 2008) a capacidade e seletividade na adsorção de moléculas polares como o CO₂ é maior a medida que diminui a razão Si/Al da zeólita utilizada, esse efeito será avaliado em trabalhos posteriores através de ensaios de adsorção em leito fixo.

AGRADECIMENTOS

À FAPERGS pelo apoio financeiro, ao CEME-Sul pelas medidas no MEV/EDS e ao LabCat pelos DRX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ali, M. A., B. Brisdon, e W. J. Thomas. "Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5." *Applied Catalysis A: General* 252: 149 - 162(Maio 2003).

Bonefant, Danielle, Mourad Kharoune, Patrick Niquette, Murielle Mimeault, e Robert Hausler. "Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites ." *Science and technology of advanced materials* (IOP PUBLISHING), Março 2008.

Braga, Ataulpa A. C., e Nelson H. Morgon. “Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.” *Química Nova* 30: 178 - 188 (2007).

Caldeira, Vinicius Patrício da Silva. “Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural.” Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

Deanna M. D'Alessandro, Berend Smit and Jeffrey R. Long. “Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials.” *Angew. Chem. Int* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) 49: 6058 - 6082(2010).

Guo, Ya-Ping, Teng Long, Zhen-Fu Song, e Zhen-An Zhu. “Hydrothermal fabrication of ZSM-5 zeolites: Biocompatibility, drug delivery property, and bactericidal property.” *Society For Biomaterials*, 2013.

Kim, Dong J., e Hun S. Chung. “Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine.” *Applied Clay Science*, Maio 2003.

Luna, Fernando J., e Ulf Schuchardt. “Modificação de zeólitas para uso em catálise.” *Química Nova* 6: 885 - 892 (Março 2001).

Luz, Adão Benvindo da. “Zeólitas: Propriedades e usos Industriais.” Edição: Fernando Freitas Lins. *Série Tecnologia Mineral* 68: 36(1995).

Mignoni, Marcelo L., Chaline Detoni, e Sibe B. C. Pergher. “Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais.” *Química Nova* 30: 45 - 48(Agosto 2006).

Mortola, Vanessa Bongalhardo. “Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos.” Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2010.