

Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química

Fábio Plotegher¹
Caue Ribeiro²

A história das zeólitas começa em 1756 quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu a primeira zeólita mineral, a Stilbite ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), que intumescia quando aquecida por uma chama. A esta nova classe de mineral, Cronstedt chamou de zeólitas, do grego *zeo* e *lithos* "pedra que ferve", devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos do mineral. (FLANIGEN, 2001). Em 1896, Friedel desenvolveu a idéia de que a estrutura das zeólitas consistia num tipo de esponja depois de observar que vários líquidos como, álcoois, benzeno e clorofórmio ficavam ocluídos em zeólitas hidratadas. Em 1909, Grandjean observou que a zeólita chabazita adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas. Em 1925, Weigel e Steinhoff reportaram pela primeira vez o termo peneira molecular. Em 1930, Taylor e Pauling determinam a primeira estrutura cristalográfica de uma zeólita. Em 1932, McBrain descreveu que, o termo "peneira molecular" aplica-se a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitem sua entrada nos canais. Na metade dos anos 30 e 40, Barrer se torna o pioneiro em trabalhos de adsorção e síntese em zeólitas, em 1945, ele apresenta a primeira classificação das zeólitas baseando-se no tamanho dos poros e em 1948 é reportado a primeira zeólita sintética, um análogo da zeólita mineral mordenita. (FLANIGEN, 2001).

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica. (MAESEN e MARCUS, 2001). A rigor, somente aluminossilicatos podem ser denominados de zeólitas, entretanto, devido à grande diversidade de composições disponíveis convencionou-se chamar a grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Em geral, sua fórmula química é $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, onde n é a valência do cátion M e z podem variar de dois até infinito segundo a regra de Loewenstein. Estruturalmente, as zeólitas possuem um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4), como mostrado na Figura 1a, ligados entre si através dos átomos de oxigênio formando subunidades (Fig. 1b) e finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos, as celas unitárias. (GUINET e RIBEIRO, 2004).

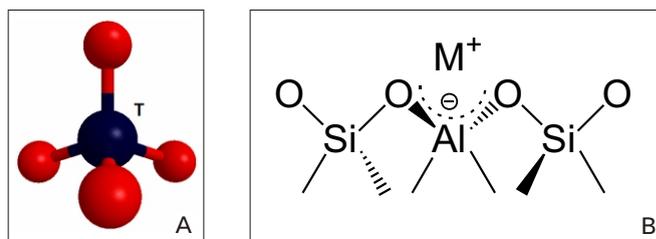


Fig. 1. a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS e CARDOSO, 2006).

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (FLANIGEN, 2001). Nestes processos, a proporção de alumínio é, portanto, uma propriedade extremamente importante, afetando a

¹Química, Bolsista CAPES, MSc, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, C.P. 676, CEP 13560-970, São Carlos, SP, fabioplotegher@yahoo.com.br
²Engenharia de Materiais, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, caue@cnpdia.embrapa.br

distribuição da densidade de carga negativa na rede e assim, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted, como também a estabilidade térmica, hidrofobicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa e as dimensões da cela unitária (BRAGA e MORGON, 2007). A estrutura porosa da zeólita com suas redes de canais permite a passagem de massa através dos espaços intracristalinos, no entanto, essa passagem é limitada pelo diâmetro de seus poros, ou seja, só poderão entrar ou sair do espaço intracristalino moléculas cujas dimensões são inferiores a um dado valor crítico, variando de uma zeólita a outra (GIANETTO, 1990).

A separação por adsorção, bem como a catálise requerem a difusão das moléculas nos microporos das zeólitas. Sendo assim, só se trabalha com zeólitas cujas aberturas de poros tenham pelo menos 8 átomos T (T = Si ou Al) e O, definidos pelo número de átomos T (8, 10, 12 e 14 átomos) presentes nas aberturas dos poros (GUINET e RIBEIRO, 2004), como demonstrado na Figura 2. Desta forma, os microporos das peneiras moleculares podem ser classificadas como:

- pequenos: aberturas com 8 átomos T, com diâmetro livre de 0,30 a 0,45nm.
- médios: aberturas com 10 átomos T, com diâmetro livre de 0,45 a 0,60nm.
- grandes: aberturas com 12 átomos T, com diâmetro livre de 0,60 a 0,80nm.
- supergrandes: aberturas com 14 átomos T, com diâmetro livre de 0,7 a 1nm.

Peneiras moleculares com poros maiores que 2,0 nm são classificadas como materiais mesoporosos (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

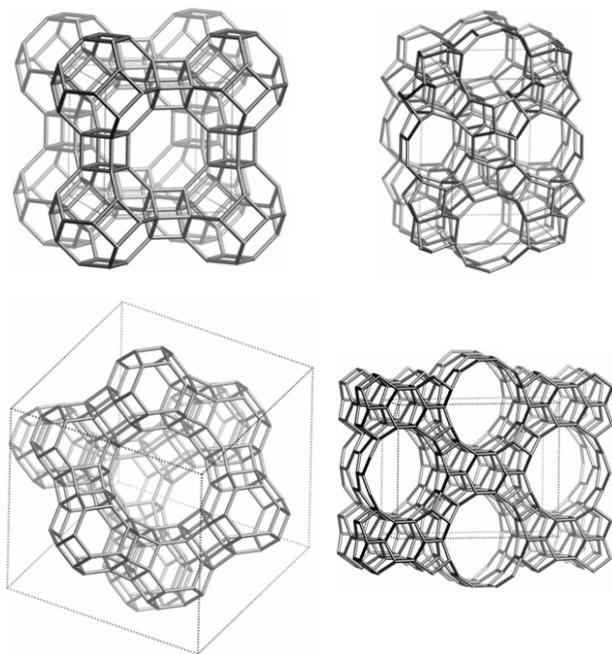


Fig. 2. Estruturas e celas unitárias das zeólitas LTA, MFI, FAU e DON, e seus anéis com 8, 10, 12 e 14 átomos T respectivamente. (BAERLOCHER et al., 2001).

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluídos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, através de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de

temperatura, pressão, atividade iônica e pressão parcial do vapor d'água, são alguns fatores que determinam a formação dos diferentes tipos de zeólitas naturais. (LUZ, 1995). Sabe-se que existem cerca de 40 tipos diferentes de zeólitas naturais e dessas apenas algumas são amplamente exploradas, como a mordenita, chabazita, erionita e philipsita. Pelo lado das zeólitas sintéticas o número de espécies já passa das 130 e não para de crescer. (GUINET e GILSON, 2002).

As estimativas do *United States Geological Survey* são de que a produção anual mundial de zeólitas naturais esteja entre 2,5 e 3 milhões de toneladas, sendo que desse total cerca de 70% da produção mundial é obtida pela China, o restante é obtido por Japão, Coreia do Sul, Turquia, Estados Unidos, Eslováquia, Indonésia, Ucrânia, Nova Zelândia, Cuba dentre outros. (VIRTA, 2009).

No Brasil, não se tem notícia de exploração comercial de zeólitas naturais, até onde se sabe, existem apenas alguns estudos sobre a ocorrência desse mineral, mas nenhum estudo econômico para sua exploração. (LUZ, 1995). Estes estudos demonstram que na bacia do Paraná formada por basaltos e diabásios, é possível encontrar vários tipos de zeólitas (analcima, chabazita, clinoptilolita, estilbita, estelerita, dentre outras). No estado do Maranhão, está provavelmente o principal depósito de zeólita natural já encontrado no Brasil, este sim, possui potencial para exploração econômica (REZENDE e ANGÉLICA, 1991), sendo a estilbita a forma de zeólita predominante.

Os custos da tonelada de zeólita nos Estados Unidos variam de 30 a 120 dólares, dependendo da granulometria do material. Isto reforça uma possível exploração comercial de zeólitas naturais no Brasil ou o aumento do parque produtivo de zeólitas sintéticas. Segundo Virta (2009), nos Estados Unidos, as zeólitas naturais já foram utilizadas para várias aplicações na agricultura, principalmente em alimentação animal, cama para animais domésticos, purificação de água, controle de odor, aplicações em horticultura, absorção de óleo e gases, carreador de pesticidas, tratamento de efluentes, dessecante e em aquicultura, sendo que os quatro primeiros usos corresponderam a aproximadamente 80% do total comercializado.

Assim, a utilização desse material na agricultura se dá devido a duas propriedades chave: capacidade de troca iônica e a retenção de água livre nos canais. Na literatura já são conhecidos estudos sobre melhoria da eficiência do uso de nutrientes na agricultura utilizando as zeólitas, especialmente para melhor aproveitamento do nitrogênio e nitratos e na redução das perdas por lixiviação de cátions trocáveis tais como potássio, fósforo, cobalto, molibdênio etc. (GÜL et al., 2005; BERNARDI et al., 2008; ROLIM et al., 2007).

Assim, este trabalho, propôs-se sintetizar uma classe de zeólitas de grande interesse para aplicações na agricultura, a ZSM-5 ($\text{Na}_n^+[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{16}$, $n < 27$) (BAERLOCHER et al., 2001), a fim de compreender e dominar o processo de produção desta classe de material. A proporção molar dos reagentes para a formulação do gel de síntese da zeólita baseou-se na proposta de Aguado et al. (2004), segundo os autores as proporções molares para a formação da fase zeolítica são: $\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:11\text{TPAOH}:900\text{H}_2\text{O}$.

O gel foi preparado utilizando fontes alternativas de alumínio, silício, hidróxido e direcionador de rede diferentes do proposto pelos autores. Desta forma, dissolveu-se 2,92g de NaOH (Synth, 97%) em 108mL

água deionizada, adicionando em seguida 4,5g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 98%) como fonte de alumínio. Terminada a dissolução, foram adicionados 19,44g do direcionador de rede TPABr (Aldrich, 98%), e por fim foram adicionados 91,04mL de TEOS (Merck, 98%) como fonte de silício. O gel foi envelhecido por 48 horas à temperatura ambiente sob forte agitação.

Terminado o tempo de envelhecimento, 100mL do gel foram transferidos para um reator hidrotermal com cápsula interna de teflon e agitação magnética. As condições de sínteses escolhidas foram:

- I = 200°C por 24 horas,
- II = 100°C por 24 horas,
- III = 150°C por 48 horas,
- IV = 100°C por 72 horas e
- V = 200°C por 72 horas.

Terminadas as sínteses os pós foram lavados com água deionizada em centrífuga a 12000 rpm por 15 minutos, até que o pH da suspensão estivesse estável e próximo ao neutro. Os pós foram secos a 110°C por 24 horas e caracterizados. Parte das amostras foi calcinada a 550°C por 6 horas, com rampa de 10°C/min, para eliminação do direcionador de rede, e estes produtos também foram caracterizados.

As caracterizações dos materiais obtidos foram feitas por difratometria de raios X (Rigaku, DMax 2500PC, radiação de Cu-K α de 1,54056Å, potência de 6000W) utilizando varredura de 3 a 35°; área de superfície por fisissorção de N_2 utilizando a isoterma BET (ASAP 2000, Micromeritics); e tamanho de partículas por espalhamento de luz (ZetaSizer ZS 3600, Malvern).

A Figura 3 mostra o difratograma de raios X para as amostras produzidas. Os resultados mostram que nem todas as condições de síntese de tempo e temperatura são favoráveis para a formação da fase zeolítica, indicando que esta formação ocorre apenas em temperaturas e/ou tempos específicos. Nota-se que a síntese I (200°C por 24 horas) foi a melhor sucedida, pois houve a formação da fase zeolítica, dado a formação dos muitos picos característicos desse material os principais picos estão assinalados (TREACY e HIGGINS, 2001). Nas sínteses III e V houve a formação da fase, porém o difratograma mostra que existe muito material em estado amorfo (indicado pela banda em torno de 22°, indicativo da presença de sílica amorfa). Por fim, nas sínteses II e IV não houve formação da fase, reforçando o fato de que a síntese proposta ocorre apenas em temperaturas mais elevadas.

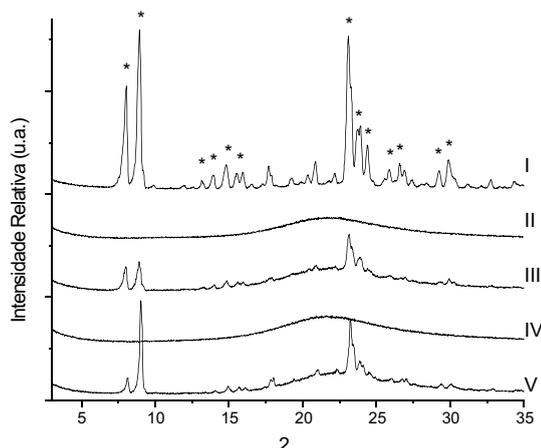


Fig. 3: Difratograma de raios-x das amostras produzidas

A Tabela 1 mostra os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001), que mostra a menor partícula possível igual ao tamanho do cristalito porém não é necessariamente igual ao tamanho real de partícula. De fato, os valores apresentados indicam que foram obtidos materiais em escala nanométrica.

Tabela 1. Tamanho dos cristalitos das amostras que formaram a fase zeolítica.

Amostra	Média (nm)	Desvio padrão
I	30	± 6,60
III	29	± 7,81
V	41	± 7,04

Porém, na Figura 4 onde são vistas as distribuições de tamanho de partícula por espalhamento de luz de cada síntese nota-se que os valores médios dos tamanhos das partículas são muito maiores que os tamanhos de cristalito, indicando assim que as partículas estão aglomeradas umas às outras.

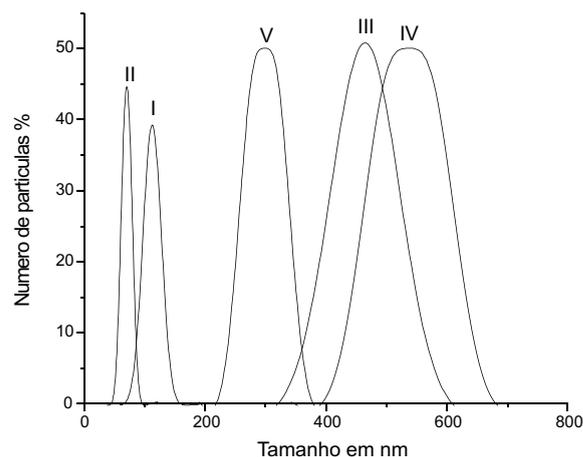


Fig. 4. Distribuição do tamanho das partículas obtidos por espalhamento de luz.

A Tabela 2 mostra os resultados de área superficial obtida para as amostras produzidas, antes e depois do processo de calcinação. Nota-se que para as amostras que houve a formação de fase, quer seja completa ou parcialmente, após a calcinação o aumento do tamanho da área é muito nítido, ainda mais se tratando da síntese I. Este grande aumento pode ser explicado pela estrutura interna de canais sinusoidais bidimensionais presentes neste tipo de zeólita, que são revelados somente após a calcinação. Isto ocorre porque o direcionador de rede usado para a formação da fase zeolítica, o TPABr, por ser orgânico, é completamente removido do interior dos canais, revelando assim uma área superficial muito maior contido neste tipo de estrutura, e dando-lhe muitas propriedades interessantes para seu uso em vários segmentos laboratoriais, industriais e agroindustriais.

A área superficial antes da calcinação revela a contribuição da área externa das partículas, e pode ser usada para inferir tamanhos equivalentes das partículas, através da fórmula $D = 6/\dots$, mostrados na Tabela 3. Por

esta definição, pode-se afirmar que as partículas ou os aglomerados médios são coerentes com relação à área superficial obtida, porém não concordam com os resultados de espalhamento de luz. Este dado indica que a formação de aglomerados frágeis maiores ocorre, porém note-se a concordância do valor para a distribuição obtida para a síntese I, que teve o melhor resultado de cristalinidade. Esse é um indicativo que aglomerados frágeis possam ter se formado pela ação aglomerante de materiais não reagidos, como sugere a distribuição obtida para a síntese IV.

Tabela 2. Resultados das áreas superficiais por BET.

Amostras	Não calcinada área (m ² /g)	Calcinada área (m ² /g)	Diferença entre as áreas (m ² /g)
I	21,564	186,248	164,684
II	21,720	23,945	2,225
III	26,665	47,836	21,171
IV	60,680	65,916	5,236
V	15,445	77,158	61,713

Tabela 3. Tamanho estimado do diâmetro das partículas.

Amostra	Tamanho equivalente (nm)
I	123,66
II	122,77
III	100,01
IV	43,95
V	172,65

Conclusões

A síntese do material é simples e pode-se utilizar reagentes de baixo custo como forma de baratear a síntese, deixando-a ainda mais viável, haja visto que, boa parte do custo da síntese é o gasto térmico do tratamento hidrotermal. Sendo assim, é aconselhável direcionar esses tipos de materiais para aplicações mais nobres no agronegócio, como por exemplo, liberação de feromônios e medicamentos veterinários.

Os parâmetros de síntese podem facilmente ser alterados para produzir um material de tamanho desejado, mas deve-se ter em mente que existem condições que limitam tal síntese. Outro fator que vale destacar, é que antes da aplicação esse material deve passar por uma caracterização muito detalhada para assim sabermos suas reais condições de trabalho e aplicabilidade.

Referências

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 75, p. 41-49, 2004.

BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. 5th ed. [S. l.]: Elsevier, 2001. 308 p.

BERNARDI, A. C. de C.; MONTE, M. B. de M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. **Potencial do uso de zeólitas na agropecuária**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 46 p. (Documentos. Embrapa Pecuária Sudeste; 85).

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. 3rd ed. [S. l.]: Prentice Hall, 2001. p. 167-171.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

FRIEDEL, G. Investigation of the absorption of gases after having been partially deprived of water, (also other zeolites), *The French Society of Mineralogy and Crystallography* [S. l.], v.19, p-125-154, 1896.

GIANETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GRANDJEAN, F. *Comptes Rendus* [S. l.], v.149, p. 866-868, 1909.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. p. 17-40.

GUINET, M.; GILSON, J. P. Introduction to zeolite science and technology. In: GUINET, M.; GILSON, J. P. **Zeolite for cleaner technologies**. [S. l.]: Imperial College Press, 2002. p. 1-28.

GÜL, A.; EROGUL, D.; ONGUN, A. R. Comparison of the use of zeolite and perlite as substrate for crisp-head lettuce. *Scientia Horticulturae*, Amsterdam, v. 106, n. 4, p. 464-471, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1995. (Série Tecnologia Mineral, vol. 68). 35 p.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro E Mesoporosas. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 258-364, 2006.

MAESEN, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene: An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 1-9. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).

McBRAIN, J. W. **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**, London, Rutledge and Sons, 1932.

PAULING, L. The structure of sodalite and helvite. *Zeitschrift für Kristallographie* [S. I.], v. 74, p-213-225, 1930.

REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S. Sedimentary zeolites in Brazil. *Mineralogica et Petrographica Acta*, Bologna, v. 42, p. 71- 82, 1991.

ROLIM, J. C.; LOIOLA, A. R.; SILVA, L. R. D. **Oclusão de NH_4NO_3 em poros da zeólita 4: estudo da liberação controlada em água e em solo simulado.** [2007]. Disponível em: <
<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/13/13-497-528.htm>>. Acesso em: out. 2009.

TAYLOR, W.H. The structure of analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$). *Zeitschrift für Kristallographie* [S. I.], v.74, p-1, 1930.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of simulated XDR powder patterns for zeólitas.** 4th ed. [S. I.]: Elsevier, 2001. p. 236-239.

VIRTA, R. L. Zeolites: Advance Release. In: ESTADOS UNIDOS. U. S. Geological Survey. **Minerals Yearbook2008.** [S. I.], 2009. 5 p.

WEIGEL, O.; STEINHOFF, Z. Die Aufnahme organischer, Flüssigkeitsdämpfe durch Chabasit. *Zeitschrift für Kristallographie* [S. L.], v.61, p-125-154, 1930.

Comunicado Técnico, 107

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
1a. edição
1a. impressão 2009: tiragem 300

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: *Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso*
Membros: *Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,*
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: *Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior*

Expediente

Supervisor editorial: *Dr. Victor Bertucci Neto*
Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*
Tratamento das ilustrações: *Valentim Monzane*
Editoração eletrônica: *Manoela Campos*