

Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por microondas

(Influence of temperature on the hydrothermal synthesis of zeolite Y obtained by microwave)

A. N. Simões¹, L. S. Neiva¹, V. N. Simões¹, M. G. Rodrigues², L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, ²Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970,
Campina Grande, PB, Brasil
alluskynha@hotmail.com

Resumo

Nos últimos anos o aquecimento e a condução de reações químicas por energia de microondas tem sido um tema cada vez mais popular na comunidade científica, e assim nos campos da zeólita. Desta forma, o presente trabalho visa estudar o efeito da temperatura na obtenção da zeólita Y sintetizada por microondas. A temperatura de síntese foi variada de 100 °C a 90 °C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio. Os resultados comprovaram a forte influência da temperatura em todas as características finais das amostras sintetizadas, sendo a zeólita Y obtida a 90 °C por microondas. A temperatura de 100 °C foi a ideal para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade.

Palavras-chave: zeólita Y, microondas.

Abstract

In recent years, heating and driving chemical reactions by microwave energy has been an increasingly popular topic in the scientific community, and so in the field of zeolite. Thus, this paper aims to study the effect of temperature on the achievement of zeolite Y synthesized by microwave. The synthesis temperature was varied from 100 °C to 90 °C. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption. The results show the strong influence of temperature on all the final characteristics of the samples. As the Y zeolite obtained at 90 °C by microwave, but 100 °C was optimal temperature for obtaining the zeolite with good crystallinity.

Keywords: zeolite Y, microwave.

INTRODUÇÃO

As microondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências entre 300 MHz e 30 GHz, as quais correspondem a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m [1]. O aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor [2]. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até a superfície. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa

do material e um rápido aumento da sua temperatura. Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas [3]. Recentemente, foi relatado que o método hidrotérmico assistido por microondas poderia fornecer uma eficiente maneira de sintetizar rapidamente vários cristais de zeólita e racionalmente controlar sua distribuição de tamanho de partículas [4-6], a pureza da fase [7] e morfologia [8]. Como uma espécie de fonte de energia nova, microondas foi sugerida para alterar a cinética e seletividade das reações de forma otimizada [9], o que reduziu significativamente o tempo de síntese de vários dias a alguns minutos [10].

A síntese de zeólitas é conhecida por ser um processo complexo em que todos os parâmetros de síntese, incluindo composição do gel, temperatura, tempo e natureza dos materiais de partida contribuem de uma forma específica para o processo de cristalização. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar a zeólita Y pelo método hidrotérmico

assistido por microondas e estudar o efeito da temperatura nas características finais da zeólita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da zeólita Y foram utilizados os seguintes reagentes: sílica (SiO_2) amorfa, hidróxido de sódio (NaOH), aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_2$) e água destilada. A síntese foi realizada da seguinte forma: preparou-se uma primeira solução, denominada solução A, com NaOH, SiO_2 e água destilada e então deixou a solução envelhecendo sob agitação constante por 4 h. Em seguida, preparou-se uma segunda solução, denominada solução B, com NaOH, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_2$ e água destilada. Adicionou-se a solução B lentamente na solução A, homogeneizando por meio de agitação mecânica à temperatura ambiente, durante mais 4 h. Dessa forma, foi obtido um gel, que permaneceu em repouso durante 24 h, quando ocorreu o envelhecimento. Depois deste período, o gel de síntese foi colocado no equipamento de microondas (Shimadzu) variando a temperatura, sendo estas de 100 °C a 90 °C, durante 60 min. Concluído o tratamento hidrotérmico, a amostra foi centrifugada até o pH tornar-se neutro. Em seguida, a amostra foi seca na estufa a 60 °C/24 h. Após esse processo, as amostras foram trituradas em um almofariz e peneiradas para posterior caracterização. Os pós resultantes foram caracterizados quanto à determinação das fases formadas, o tamanho de cristalito e a cristalinidade a partir dos dados de difração de raios X em difratômetro Shimadzu 6000, radiação Cuk, 40 kV e 30 mA. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) Shimadzu e o banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida no programa (Pmgr) Shimadzu Crystallinity com coeficiente de correção de Lorentz, no qual foi possível calcular o percentual de fase cristalina. E o tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexão basal usando a equação de Scherrer [11]. A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio, com a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Micromeritics Gemini-2370) e os aspectos morfológicos dos pós foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Philips XL30 FEG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da temperatura na produção da zeólita Y é apresentado a seguir. As Figs. 1 e 2 exibem os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em 60 min a 100 °C e 90 °C, respectivamente. Estas amostras foram denominadas ZYM1 e ZYT1.

As reflexões são características da estrutura da zeólita Y (JCPDS 43- 0168), de $2\theta = 5$ a 35° , confirmando a formação da zeólita Y. Vale ressaltar que o tempo de síntese necessário para obtenção da zeólita pelo método assistido por microondas (60 min) foi bem inferior ao tempo de síntese para a obtenção da mesma zeólita, usando o método hidrotérmico convencional [12], sendo esta diminuição de

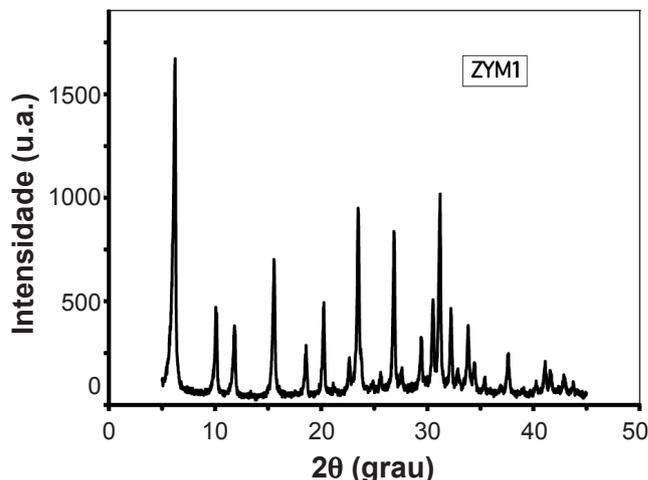


Figura 1: Difratograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 100 °C.

[Figure 1: XRD pattern of zeolite Y obtained by hydrothermal synthesis assisted by microwave at 100 °C.]

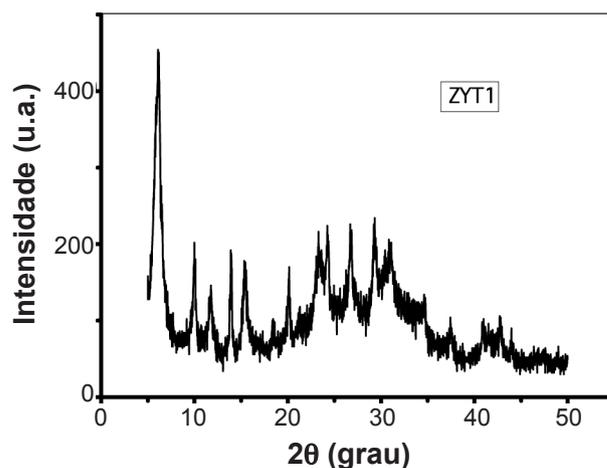


Figura 2: Difratograma de raios X da zeólita Y obtida por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 90 °C.

[Figure 2: XRD pattern of zeolite Y obtained by hydrothermal synthesis assisted by microwave at 90 °C.]

72 h para 1 h. E esta redução é uma das maiores vantagens da tecnologia de microondas. Isto porque as microondas interagem diretamente com o gel, em contraste com as rotas convencionais onde o aquecimento é feito através da condução e convecção [13]. A Fig. 2 mostra a formação da zeólita Y com a diminuição da temperatura de 100 °C para 90 °C. Porém, foi observada também a existência de material amorfo com a diminuição de temperatura, com um largo pico amorfo em $2\theta = 20$ a 35° em conjunto com alguns picos característicos da zeólita Y. A diminuição da cristalinidade com a diminuição da temperatura se deve ao fato de que em temperaturas mais baixas o processo de cristalização ocorre em uma menor taxa, sendo necessário então um maior tempo de reação para a formação da zeólita Y com boa cristalinidade, em temperaturas inferiores a 100 °C, comprovando assim, que neste estudo, na obtenção da zeólita Y, tempo e temperatura estão

diretamente relacionados. A influência da temperatura e do tempo na obtenção da fase ZSM-5 sintetizada por aquecimento convencional foi estudada [14]. Primeiro, o tempo de reação foi fixado em 24 h, enquanto a zeólita foi exposta a 130, 150, 170 e 200 °C. Foi verificado que em 130 °C apenas material amorfo foi formado, sendo a temperatura de 150 °C a que obteve melhor cristalinidade da zeólita. Em seguida a temperatura de 150 °C foi fixada e o tempo variado de 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 h e foi visto que é necessário um tempo mínimo de 18 h para a formação da zeólita, sendo o tempo mais longo, de 24 h, o que levou a uma maior cristalinidade. Foi mostrado que a ZSM-5 sintetizada por meio de microondas pode ser conseguida com menor tempo de aquecimento em maiores temperaturas [15]. Para estudar o efeito da temperatura, a mesma foi variada de 120 °C a 180 °C. A 120 °C/10 h, apenas material amorfo foi obtido, porém ao se prolongar esse tempo para 20 h, a quantidade de material amorfo diminuiu e cristais de ZSM-5 foram observados. E quando a temperatura foi elevada para 180 °C, os cristais de ZSM-5 foram observados em um tempo mais curto, 10 h.

A Tabela I exibe os dados de tamanho de cristalito das amostras ZYM1 e ZYT1.

Tabela I - Tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras ZYM1 e ZYT1.

[Table I - Crystallite size and crystallinity of the samples and ZYM1 ZYT1.]

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
ZYM1	29,32	82,6
ZYT1	10,94	50,0

Analisando as amostras ZYM1 e ZYT1 sintetizadas por microondas, verifica-se que quando a temperatura é diminuída de 100 °C para 90 °C, o tamanho do cristalito diminui de 29,3 nm para 10,9 nm, ou seja, os cristais de maior tamanho foram obtidos em maior temperatura (100 °C), mostrando que o tamanho do cristal depende fortemente da temperatura de síntese. O fato da cinética de crescimento dos cristais ser dependente da temperatura é explicado pelo mecanismo de nucleação autocatalítica, onde temperaturas mais altas vão acelerar a velocidade de dissolução do gel e causar o crescimento de numerosos núcleos mais rápido [16]. Além disso, acredita-se que a temperatura mais baixa favorece a nucleação, enquanto o crescimento do cristal irá superar o processo de nucleação em temperaturas mais elevadas. Foi também mostrada essa relação do tamanho do cristal com a temperatura [17]. Foi sintetizada a zeólita beta, variando a temperatura de síntese de 80 a 160 °C. Nesse estudo, foi observado, como consequência do aumento da temperatura, um aumento no tamanho dos cristalitos da zeólita, que variou de 43,7 a 88,4 nm. Ao ser sintetizada a zeólita L via microondas variando a temperatura de 170 °C a 190 °C, também

Tabela II - Área superficial das amostras ZYM1 e ZYT1. [Table II - Surface area of samples ZYM1 and ZYT1.]

Amostras	Área superficial (m ² /g)
ZYM1	476,2
ZYT1	344,9

foi relatado o aumento do tamanho dos cristalitos com a elevação da temperatura de síntese [18]. A cristalinidade da zeólita Y diminuiu de 82,6% para 50% com a redução da temperatura de 100 °C para 90 °C. Assim, a melhor condição apontada por este trabalho para a síntese da zeólita Y via microondas é usando 100 °C/60 min.

A Tabela II mostra valores de área superficial das amostras ZYM1 e ZYT1.

Com a diminuição da temperatura de síntese de 100 °C para 90 °C os valores de área superficial também se alteram de 476 m²/g para 345 m²/g. Isto ocorre porque a amostra sintetizada na menor temperatura (ZYT1) apresentou uma maior quantidade de material amorfo, de acordo com os resultados de DRX. Ao se estudar a síntese da zeólita Y usando caulim como fonte de silício, também foi observada a diminuição da área superficial da zeólita Y, quando a temperatura de cristalização foi diminuída [19].

As Figs. 3 e 4 exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas por microondas a 100 °C (ZYM1) e 90 °C (ZYT1), respectivamente.

As partículas apresentam uma morfologia octaédrica bem definida, típica da zeólita Y [20]. As partículas também

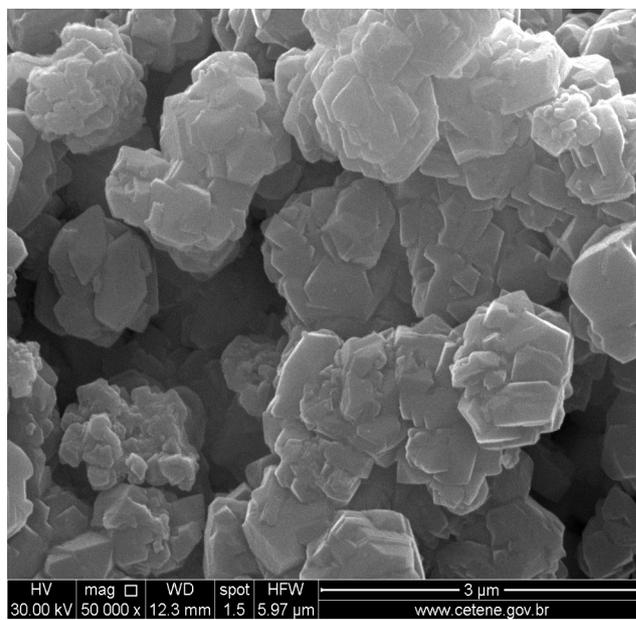


Figura 3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZYM1.

[Figure 3: Scanning electron microscopy micrograph of the sample ZYM1.]

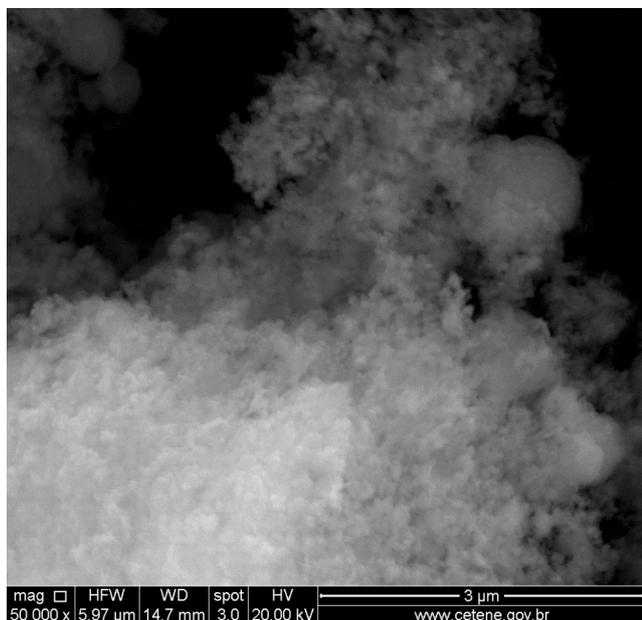


Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZYT1.

[Figure 4: Scanning electron microscopy micrograph of the sample ZYT1.]

estão aglomeradas, porém com uma distribuição estreita de partículas, devido ao crescimento simultâneo dos núcleos, que claramente prevaleceu sobre a nucleação. Logo, as amostras de microondas são bem definidas e uniformes. De acordo com a micrografia apresentada na Fig. 4, não foi possível observar a formação de nenhuma partícula referente a zeólita Y, mas apenas quantidades significativas de material amorfo, o que está de acordo com os resultados da difração de raios X, nos quais a amostra ZYT1 apresenta bandas características de material amorfo.

CONCLUSÕES

O método de síntese hidrotérmica assistida por microondas pode ser recomendado como um método promissor, visto que a zeólita Y foi obtida com sucesso. A zeólita Y foi obtida na temperatura mínima de 90 °C por microondas, porém 100 °C é a temperatura ideal para a obtenção da zeólita com boa cristalinidade. Com a diminuição da temperatura de síntese, o tamanho dos cristais e a área superficial diminuiram. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que as partículas são bem definidas e uniformes, quando sintetizadas a 100 °C, porém a 90 °C apenas quantidades significativas de material amorfo foram observadas, o que mostra que a temperatura altera todas as características finais da zeólita Y sintetizada por microondas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo financiamento e suporte destinados a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] A. M. Sanseverino, *Química Nova* **25** (2002) 660.
 - [2] H. M. Kingston, L. B. Jassie, *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Prof. Ref. Book, Washington D.C., EUA (1988) 93.
 - [3] M. Fortuny, A. L. D. Ramos, C. Dariva, S. M. S. Egues, A. F. Santos, *Química Nova* **31** (2008) 1553.
 - [4] S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 1393.
 - [5] C. S. Cundy, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **63** (1998) 1699.
 - [6] C. S. Cundy, J. O. Forrest, *Micropor. Mesopor. Mater.* **72** (2004) 67.
 - [7] S. H. Jung, J. S. Chang, J. S. Hwang, S. E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* **64** (2003) 33.
 - [8] J. C. Lin, J. T. Dipre, M. Z. Yates, *Langmuir* **20** (2004) 1039.
 - [9] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 296.
 - [10] A. N. Simões, *Síntese de Zeólita Y via tratamento hidrotérmico convencional e assistido por microondas*, Diss. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, PB (2011).
 - [11] H. Klug, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York (1962) 491.
 - [12] A. P. Araújo, *Síntese de membrana zeolítica (zeólita Y/membrana cerâmica) visando sua aplicação na catálise*, Diss. Mestrado em Engenharia Química, UFCG, PB (2010).
 - [13] A. E. Taylor, *Microwave synthesis and occlusion reactions of zeolites*, Tese, Univ. Birmingham, Inglaterra (2007).
 - [14] R. Anuwattana, K. J. Balkus Jr., S. Asavapisit, P. Khummongkol, *Micropor. Mesopor. Mater.* **111** (2008) 260.
 - [15] P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, A. M. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Mater. Sci. Eng. A* **361** (2003) 147.
 - [16] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **119** (2009).
 - [17] B. Modhera, M. Chakraborty, P. A. Parikh, R. V. Jaska, *Cryst. Res. Technol.* **44** (2009) 379.
 - [18] M. Holzl, S. Mintova, T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **158** (2005) 11.
 - [19] X. Liu, Z. Yan, H. Wang, Y. Luo, *J. Natural Gas Chem.* **12** (2003) 63.
 - [20] V. Valtchev, S. Rigolet, K. N. Bozhilov, *Micropor. Mesopor. Mater.* **101** (2007) 73.
- (Rec. 13/12/2011, Ac. 30/03/2012)