



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

UTILIZAÇÃO DE FONTES ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ZEÓLITA NaX E POSTERIOR CARACTERIZAÇÃO

**KUWABARA¹, C. H. M.; VERGENNES¹, Â. K. de.; SCALIANTE², M. H. N. O.;
FERNANDES-MACHADO³, N. R. C.**

¹Aluno do DEQ/UEM ²Professora Orientadora do DEQ/UEM

³Professora Co-orientadora do DEQ/UEM

Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá
Endereço – UEM, Avenida Colombo, N° 5790 - Maringá, PR – CEP 87020-900
e-mail: mara@deq.uem.br

RESUMO - As zeólitas são sólidos microporosos de elevada área superficial, sendo assim muito estudadas em diversas áreas de pesquisa, como a da catálise, de processos de adsorção, de troca iônica, entre outros, possibilitando uma vasta aplicação industrial em processos de craqueamento catalítico, purificação de efluentes e gases industriais, etc. O presente trabalho teve como objetivo principal realizar a síntese da zeólita NaX, a sua caracterização e a análise de alguns parâmetros que poderiam influenciar no produto de síntese. Para obtenção da zeólita, partiu-se da metodologia de síntese a partir de condições hidrotérmicas convencionais e do método de fusão alcalina seguida de envelhecimento, utilizando-se como fontes de alumínio e silício a boemita e o aerosil, respectivamente. Os produtos obtidos foram caracterizados pela difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e pela microscopia eletrônica de varredura. Pôde-se concluir que no processo de síntese hidrotérmica convencional, a estrutura cristalina final a ser formada depende fortemente dos parâmetros de síntese adotados, e tal influência foi verificada pelo método de difração de raios X. O método de fusão alcalina seguida de envelhecimento mostrou-se a melhor opção para síntese da zeólita NaX, pois os produtos de sua síntese demonstraram uma maior cristalinidade e pureza nas fases formadas.

Palavras chave: síntese, cinética, adsorção.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, que possuem em sua composição cristalina metais alcalinos e/ou metais alcalinos terrosos como cátions de compensação. São sólidos microporosos com uma elevada área superficial, o que os proporciona características catalíticas, de adsorção e de troca iônica, havendo inúmeras

aplicações no meio industrial, como na purificação de efluentes e gases industriais, na separação de compostos, no craqueamento catalítico, na redução da dureza de águas industriais, etc.

Devido a sua estrutura porosa e as propriedades de seletividade, as zeólitas foram consideradas como “peneiras moleculares” (McBAIN, 1932 in LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Devido ao fato das

zeólitas naturais apresentarem impurezas em sua constituição e muitas vezes possuírem composições diferentes em um mesmo material retirado de um depósito de minerais, observou-se a necessidade da criação de técnicas para síntese de zeólitas que poderiam apresentar um grau de pureza elevado.

O estudo da síntese de zeólitas é um ramo abrangente e em evolução, devido ao fato de que a maioria das informações que se possui sobre os métodos de síntese provém de experimentos com tentativas e erros. Busca-se encontrar matérias-primas de síntese que possam originar estruturas cristalinas zeolíticas de elevada pureza, e que possam manter as mesmas propriedades, ou até mesmo, possam apresentar propriedades otimizadas em relação às zeólitas naturais.

METODOLOGIA

Para a síntese da zeólita NaX por métodos hidrotérmicos convencionais, utilizou-se uma adaptação da técnica de síntese hidrotérmica convencional, na qual o procedimento é realizado em um único recipiente de acordo com Petkiwicz (PETKIWICZ, 2009).

Para fonte de alumínio e silício, optou-se em utilizar a boemita, oriunda do método sol-gel e o aerosil, respectivamente. Utilizou-se ainda água deionizada e o hidróxido de sódio como fonte de cátions de compensação e agente complexante.

Inicialmente dissolveu-se todo hidróxido de sódio em água em um reator de teflon, e adicionou-se a fonte de alumínio. Após a solução atingir a temperatura ambiente, adicionou-se lentamente e com agitação, a fonte de silício. Com a formação de um gel com consistência aparentemente homogênea, aqueceu-se tal solução reacional até a temperatura aproximada de 70°C, e este permaneceu nesta temperatura, sob agitação, por 1 h (MORAES, 2004).

O gel obtido foi deixado para envelhecimento à temperatura e pressão ambiente, e sem agitação, sendo analisado o período de envelhecimento como parâmetro de síntese.

Após o período de envelhecimento, o gel foi colocado em uma estufa com aeração a

temperatura de 100°C para a etapa de cristalização, em diferentes tempos de cristalização. Com o término do período de cristalização, os produtos obtidos foram lavados com água deionizada e filtrados, para que se atingisse um material com pH aproximadamente neutro.

Os materiais lavados e filtrados foram colocados para secagem na estufa à temperatura de 100°C por um intervalo de 24 h. Após tal procedimento, foram triturados e peneirados os materiais secos para obtenção do produto na forma de pó, das quais foram realizadas as análises para identificação das fases zeolíticas e não-zeolíticas que poderiam ter sido formadas, por meio do método de difração de raios X. Para tal análise, utilizou-se o difratômetro D8 ADVANCE da marca Bruker, com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, tamanho do passo de 0,009° e tempo por passo de 1 s.

Os produtos obtidos que apresentaram a formação da estrutura zeolítica NaX foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

A análise de microscopia de infravermelho foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo SS-550, caracterizando a morfologia das estruturas zeolíticas formadas.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada no equipamento Vertex 70 da Bruker, utilizando os seguintes parâmetros:

- Número de varredura: 100;
- Resolução: 4 cm^{-1}
- Intervalo espectral: Infravermelho médio de 400 – 4000 cm^{-1} ;
- Amostras pastilhadas com KBr para medida de transmitância.

Posteriormente, realizou-se a síntese de zeólita NaX partindo-se da metodologia de síntese por fusão alcalina seguida de envelhecimento, da qual se obtiveram zeólitas de maior cristalinidade e pureza de fases. Tal método consistiu em calcinar toda mistura sólida de síntese (aerosil, boemita, hidróxido de sódio) a 350°C em uma mufla por 2h em reator de teflon. Após o resfriamento da mistura fundida, foi adicionada água desionizada, e a mistura foi agitada por 3h em temperatura e pressão ambiente. O gel

formado foi envelhecido por 24h, sem agitação, a temperatura ambiente e, em seguida, foi cristalizado em estufa a 100°C, sem agitação, por 3h. O produto obtido foi filtrado, lavado com água desionizada e seco em estufa a 100°C por 24h.

O produto de síntese obtido pelo método de fusão alcalina seguida de envelhecimento foi caracterizado pelas análises de difração e raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho como realizados com os produtos da síntese hidrotérmica convencional.

RESULTADOS

Síntese Hidrotérmica Convencional

Os parâmetros analisados para este método foram: tempo de envelhecimento, tempo de cristalização e composição da mistura reacional. Para tanto, separaram-se as sínteses realizadas individualmente com o intuito de analisar tais fatores. A síntese 1 destinou-se a análise do tempo de envelhecimento, a síntese 2 para a análise do tempo de cristalização e a síntese 3 para a análise da composição da mistura reacional.

Tempo de Envelhecimento: Na síntese 1, foi adotada uma composição molar da mistura reacional de $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 180,6\text{H}_2\text{O}$ (BRECK, 1984), utilizando-se de boemita previamente sintetizada a partir de precipitação de solução de cloreto de alumínio por hidróxido de amônio. Submeteram-se as amostras a um período de envelhecimento variável de 9h e 15h, e a um período de cristalização de 3h. Pode-se verificar que não houve a formação da estrutura faujasita em nenhum dos tempos de envelhecimento testados. Os difratogramas da análise de difração de raios X mostram este fato, conforme mostram as Figuras 1 e 2, indicando que os picos de intensidade das amostras da síntese 1 permanecem sem quase nenhuma alteração, evidenciando que a fase formada, no caso em maior composição a fase estável hidroxissodalita, não se alterou com a variação do tempo de envelhecimento.

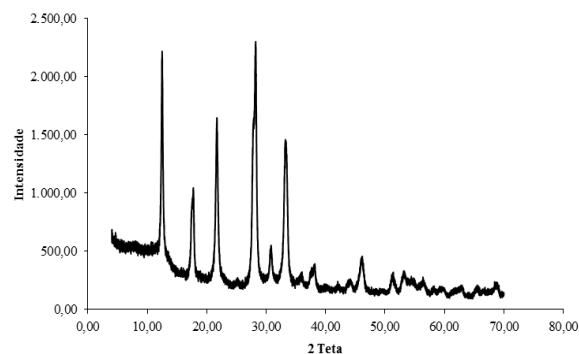


Figura 1 – Difratograma da síntese 1 para 9 h de envelhecimento.

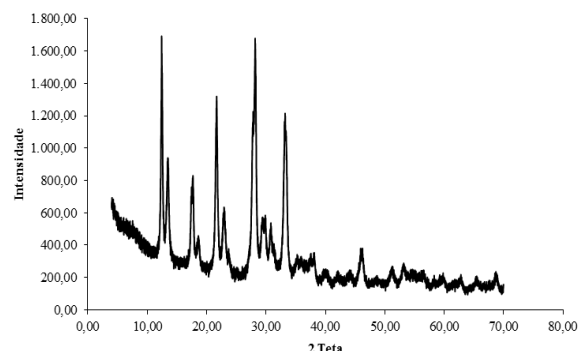


Figura 2 – Difratograma da síntese 1 para 15 h de envelhecimento.

Tempo de Cristalização: Para a síntese 2, adotou-se a mesma composição molar da mistura reacional da síntese 1, mas com um período de envelhecimento fixo de 10 h, e um período de cristalização variável de 3h, 6h, 9h e 11h. O tempo de envelhecimento foi fixado em 10 h, devido ao fato de que na síntese 1 pode-se observar que a variação no período de envelhecimento não ocasionou uma alteração significativa na estrutura zeolítica produzida, conforme os difratogramas da síntese 1. Pode-se avaliar por meio das análises de difração de raios X que o aumento no tempo de cristalização favoreceu a formação de estruturas zeolíticas mais estáveis, como a hidroxissodalita, e que em contrapartida, as fases denominadas metaestáveis, no caso a zeólita NaX, diminuíram a sua porcentagem na estrutura zeolítica. A Figura 3 mostra os difratogramas. Nota-se agora, o pico próximo a 2 teta igual a seis, característico da zeólita NaX. No entanto, o aumento do tempo de cristalização reduziu a quantidade de zeólita

NaX formada, e o melhor resultado obtido foi com três horas de cristalização.

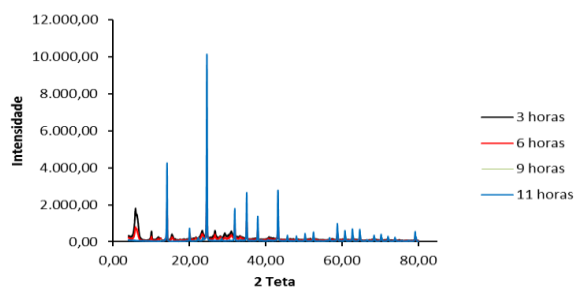


Figura 3 – Difratoograma da síntese 2 para 3 h, 6h, 9h e 11h de cristalização.

Pelo difratograma da Figura 3 observa-se que os picos de intensidades característicos da zeólita NaX tendem a diminuir, enquanto que os picos da fase mais estável, a hidroxissodalita, tornam-se mais acentuados. Isto evidencia que a regra de Ostwald sobre transformações sucessivas é aplicada a síntese de zeólitas. Ela indica que a primeira espécie produzida pode ser progressivamente consumida e substituída por uma segunda espécie mais estável, que por sua vez pode conduzir a uma terceira ainda mais estável e assim sucessivamente até que apareça a fase termodinamicamente estável.

Composição da Mistura Reacional: Na síntese 3 foi adotada uma composição molar da mistura reacional de $1\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.3,6\text{Na}_2\text{O}.144\text{H}_2\text{O}$ proposta por (WEITKAMP e PUPPE, 1999), em que se utilizou de boemita previamente sintetizada, submetendo-se as amostras a um período de envelhecimento de 10 h e a um período de cristalização de 3h e 6h. Por meio da análise de difração de raios X pode-se analisar que a diminuição de água na composição da mistura reacional, e o aumento na alcalinidade do meio, levaram a formação direta de estruturas mais estáveis, no caso a hidroxissodalita, não havendo a formação de fases metaestáveis durante o processo. Isto é observado por meio dos difratogramas das Figuras 4 e 5.

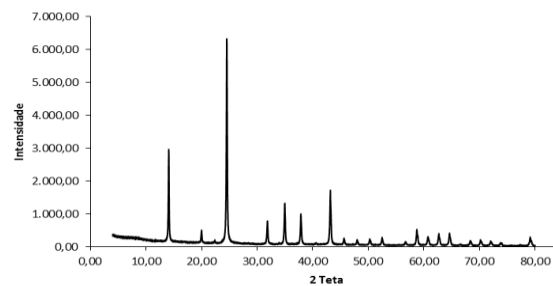


Figura 4 – Difratoograma da síntese 3 para 3 h de cristalização.

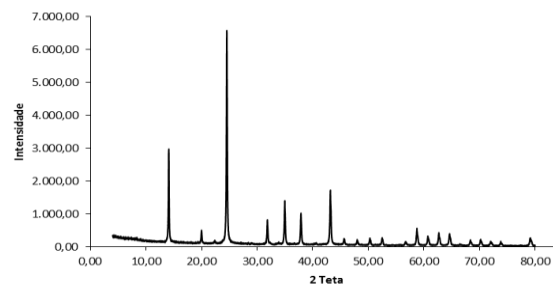
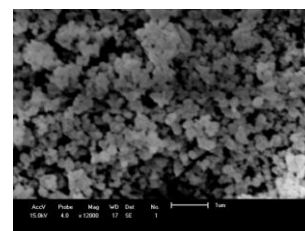
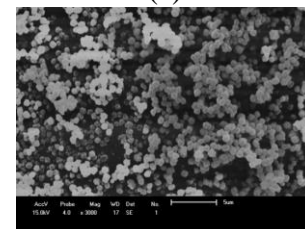


Figura 5 – Difratoograma da síntese 3 para 6 h de cristalização.

As amostras que apresentaram a formação de estrutura faujasítica, mesmo que em pequena porcentagem de fase, no caso a síntese 2, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, para uma análise morfológica e das células unitárias do material sintetizado. As micrografias desta análise são mostradas nas Figura 6.



(a)



(b)

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra da síntese 2 submetida a (a) 3 horas de cristalização (b) 11 horas de cristalização.

As micrografias apresentadas na Figura 6 (a) e 6 (b) mostram que a nucleação e o crescimento dos cristais zeolíticos ocorrem simultaneamente promovendo a grande distribuição do tamanho das partículas. Estas também permitem visualizar as estruturas cúbicas dos cristais, que são característicos das estruturas faujasíticas.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada nas amostras de 3 horas e 11 horas de cristalização da síntese 2, para observar a diferença entre as bandas do infravermelho nas estruturas faujasítica formada com 3 horas e a da hidroxissodalita formada com 11 h. Elas são apresentadas nas Figuras 7 e 8.

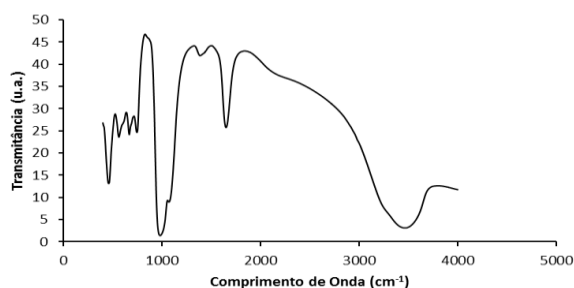


Figura 7 – Espectroscopia no Infravermelho da amostra da síntese 2 submetida à 3 horas de cristalização.

A Figura 7 demonstra bandas características da zeólita NaX, conforme os dados fornecidos pela literatura.

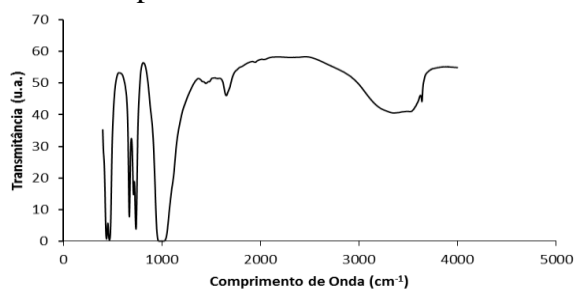
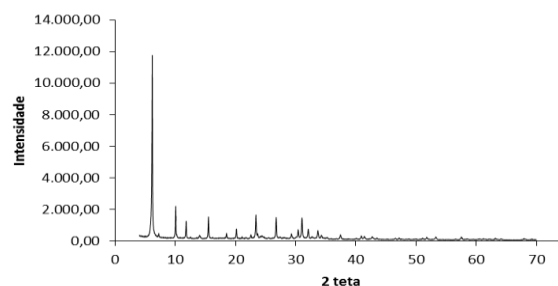


Figura 8 – Espectroscopia no Infravermelho da amostra da síntese 2 submetida à 11 horas de cristalização.

Pela Figura 8 é possível observar o aumento nas bandas características da hidroxissodalita, conforme os dados fornecidos pela literatura.

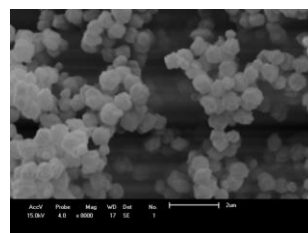
Síntese por Fusão Alcalina seguida de envelhecimento

Para tal síntese, denominada como síntese 4, adotou-se a composição molar da mistura reacional de $1\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.5,7\text{Na}_2\text{O}.288\text{H}_2\text{O}$ proposta por (LUCAS *et al.*, 1992), com um período de envelhecimento de 24 h, e um período de cristalização de 3h apenas. Pode-se avaliar por meio da análise de difração de raios X que houve a formação de um material zeolítico extremamente cristalino, evidenciado pela elevada intensidade dos picos nos valores de 2 Teta característicos da zeólita NaX. A Figura 9 mostra o difratograma. Nota-se que o pico próximo a 2 teta igual a seis, característico da zeólita NaX possui uma elevada intensidade. É possível observar também a formação de zeólita NaA na estrutura, mas em pequena proporção em relação a zeólita NaX.



Fugira 9 – Difratograma da síntese 4.

A partir da análise de difração de raios X, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura para verificação da morfologia da estrutura zeolítica formada. Tal análise é representada na Figura 10 abaixo.



Fugira 10 – Micrografia da amostra da síntese 4.

A micrografia apresentada na Figura 10 permite visualizar as estruturas cúbicas dos cristais, que são característicos das estruturas faujasíticas, bem como sua boa distribuição e distinção.

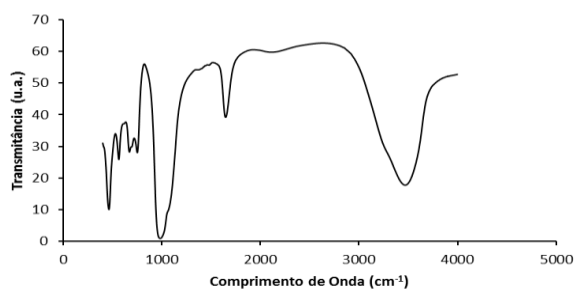


Figura 11 – Espectroscopia no Infravermelho da amostra da síntese 4.

A Figura 11 denota claramente as bandas características da zeólita NaX, e com um pouco de aparecimento das bandas da zeólita NaA.

CONCLUSÃO

Os resultados das análises de difração de raios X mostraram a ocorrência de zeólita NaX na síntese 2 pelo método de síntese hidrotérmica convencional, podendo ser visualizada por meio dos picos característicos da faujasita nos difratogramas analisados. A formação da fase estável hidroxissodalita também ocorre em todos os procedimentos, tendo em vista que os materiais de partida são extremamente reativos, no caso a boemita e o aerosil, levando a uma maior e mais rápida nucleação das partículas do gel de mistura reacional em um pequeno intervalo de tempo.

Ficou evidente que para obtenção da zeólita NaX, o método de síntese com fusão alcalina seguida de envelhecimento se mostrou mais adequada para obtenção de uma estrutura mais cristalina. As análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho demonstraram a formação de uma estrutura extremamente cristalina, a morfologia faujasítica e as bandas características da zeólita NaX, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- BRECK, D. W., 1984. Zeolite Molecular Sieves. 2ª ed., New York, John Wiley & Sons.
- LUCAS, A., UGUINA, M. A., COVIÁN, I., RODRÍGUEZ, L., 1992, “Synthesis of 13X zeolite from Calcined kaolins and Sodium silicate for use in Detergents, Industrial and Engineering Chemistry Research”, v. 31, pp. 2134-2140.
- LUNA, F. A.; UGUINA, M. A.; COVIÁN, I. e RODRÍGUEZ, L. 1992, “Synthesis of 13X Zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents”, Industrial Eng. Chem. Research, v. 31, n. 9, p. 2134-2140.
- MORAES, E. P., 2004, Síntese de zeólita a partir de matéria-prima nacional natural. Tese de Doutorado, DEQ/UEM, Maringá, PR, Brasil.
- PETKOWICZ, D. I., Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação Ciência dos Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- WEITKAMP, J., PUPPE, L., 1999. Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications. 1ª ed., Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.