

## Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas

A. N. Simões<sup>1\*</sup>, L. S. Neiva<sup>1</sup>, A. P. Araujo<sup>2</sup>, J. B. L. Oliveira<sup>3</sup>, M. G. F. Rodrigues<sup>2</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Av. Salgado Filho, 3000– Lagoa Nova – Natal, RN – Brasil

(Recebido em 10/12/2010; revisado em 20/09/2010; aceito em 08/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

As zeólitas geralmente são fases metaestáveis que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma, é necessário conhecer a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras. Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas, entre eles cabe destacar: pressão, temperatura e tempo de reação, alcalinidade do meio, etc. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é investigar a influência do tempo de envelhecimento na obtenção de zeólitas. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram a transformação da zeólita Y em zeólita P com o aumento do tempo de envelhecimento. O valor da área superficial diminuiu com a formação da zeólita P, e as micrografias mostraram a mudança da morfologia na transformação da zeólita Y em zeólita P.

**Palavras-chave:** Tempo de envelhecimento; zeólita Y e zeólita P.

### Abstract:

Zeolites are usually metastable phases which can undergo a new dissolution, while a more stable phase is formed, it is necessary know the kinetics of crystallization to synthesize crystalline phases pure. There are many factors that influence the synthesis of zeolites, among they should highlight: pressure, temperature and reaction time, alkalinity the medium, etc. Thus, the objective is to investigate the influence of aging time in obtaining zeolites. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption nitrogen (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results showed the transformation of zeolite Y zeolite P with increasing the aging time. The amount of surface area decreased with the formation of zeolite P, and the micrographs showed morphological change in the transformation of zeolite Y zeolite P.

**Keywords:** Aging time; zeolite Y and zeolite P .

## 1. Introdução

O termo *zeólitas* designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio [1]. Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades  $\text{TO}_4$ , onde T é um átomo de Si ou Al ligado a 4 átomos de O em geometria tetraédrica. A estrutura é construída pela ligação dos tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro seja este de Al ou Si [2]. Assim, os tetraedros são unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar subunidades e, finalmente, blocos de construção idênticos que se repetem gerando o esqueleto cristalino. A elevada superfície interna em relação à externa,

dada pela estrutura microporosa das zeólitas, permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Essa transferência, por sua vez, é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica [3]. Esse processo seletivo, condicionado pela uniformidade dos microporos das zeólitas, permite que as mesmas sejam utilizadas como “peneiras moleculares” [4]. As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados [5].

As zeólitas normalmente são sintetizadas a partir de condições hidrotermais, consistindo na cristalização de um

\*Email: [alluskynha@hotmail.com](mailto:alluskynha@hotmail.com) (A. N. Simões)

composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em temperaturas na faixa de 25°C a 300°C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas [6].

Todas as variáveis que modificam a supersaturação do meio reacional têm influência sobre a cinética do processo de cristalização. Dentre os principais parâmetros, destacam-se: tempo, temperatura, alcalinidade, natureza e fonte dos cátions de compensação, estequiometria do meio reacional, método de síntese, natureza dos reagentes, natureza e forma do reator [7].

Dessa forma, o escopo deste trabalho visa estudar a influência do tempo de envelhecimento na transformação da zeólita Y em zeólita P.

## 2. Materiais e Métodos

Para a preparação da zeólita Y foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ), 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 de solução **A**, com NaOH,  $\text{SiO}_2$  e água destilada e então deixou a solução envelhecendo sob agitação constante e variou-se o tempo de envelhecimento, sendo estes de 12 horas e 24 horas respectivamente. Em seguida, preparou-se uma segunda solução, denominada de 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 um período de 12 horas e 24 horas respectivamente. Dessa forma, foram obtidos dois géis, sendo estes denominados ZY e ZP, para as amostras preparadas com tempo de 12 horas e 24 horas respectivamente. Os géis permaneceram em repouso durante um período de 24 horas, onde ocorreu o envelhecimento. Depois deste período, os 2 géis obtidos foram introduzidos dentro de autoclaves de aço inoxidável em cadinhos de teflon e levados para a estufa à 95°C por 3 dias (tratamento hidrotérmico). Concluído o tratamento hidrotérmico as duas amostras obtidas foram centrifugadas até o pH torna-se neutro. Em seguida, a amostra foi seca na estufa a 60°C durante 24 horas. 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 a partir dos dados de difração de raios-X (DRX) usando o difratômetro de raios-X de marca Shimadzu (modelo 6000 radiação Cu-K) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio, utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Micromeritics, modelo Gemini -2370) e os aspectos morfológicos dos pós, foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura

(MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

## 3. Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X das amostras ZY e ZP são apresentados nas Figuras 1a e 1b respectivamente.

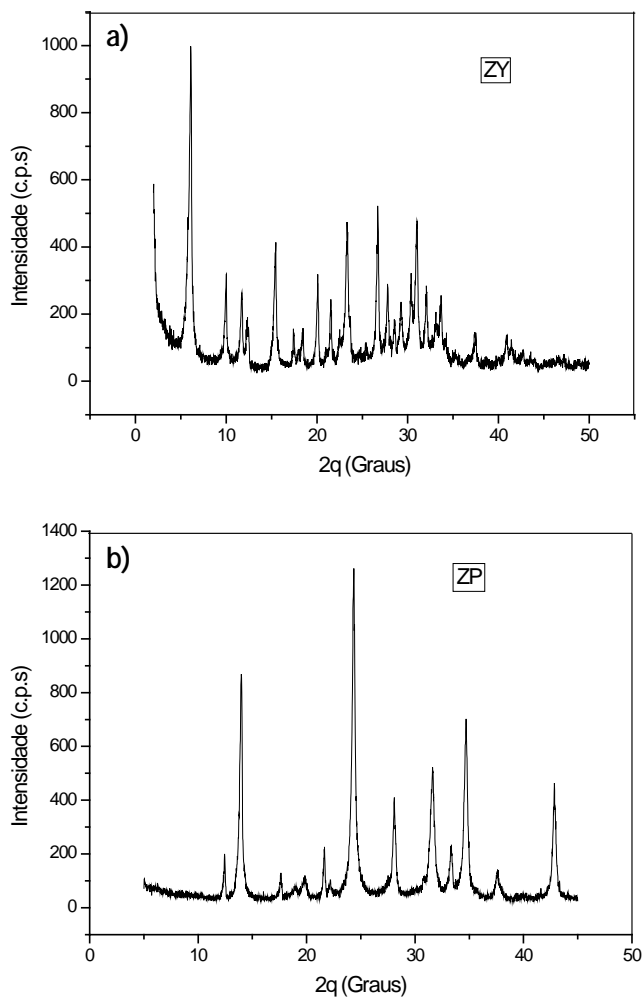


Figura 1: Difratogramas de Raios X das amostras: a) ZY e b) ZP

A partir da análise dos difratogramas, é possível verificar que a amostra ZY apresenta um padrão de raio X típico da zeólita Y, no intervalo de  $2\theta = 5$  a  $45^\circ$  confirmando assim a formação desse tipo de zeólita. No entanto, o aumento do tempo de envelhecimento durante a preparação da solução conduziu a formação da zeólita P, como pode-se observar através do difratograma da figura 1b, provando assim que a natureza das zeólitas é definida por fatores cinéticos, ou seja, fazendo variar as condições operacionais, como o tempo de envelhecimento que foi a variável estudada neste trabalho, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas, quando

utilizando a mesma metodologia e composição. Provavelmente isso se deve ao fato de que a zeólita Y inicia seu envelhecimento a partir da preparação das soluções, e não apenas quando se tem o gel de síntese.

As Figuras 2a e 2b mostram a morfologia dos pós analisados por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZY e ZP, respectivamente.

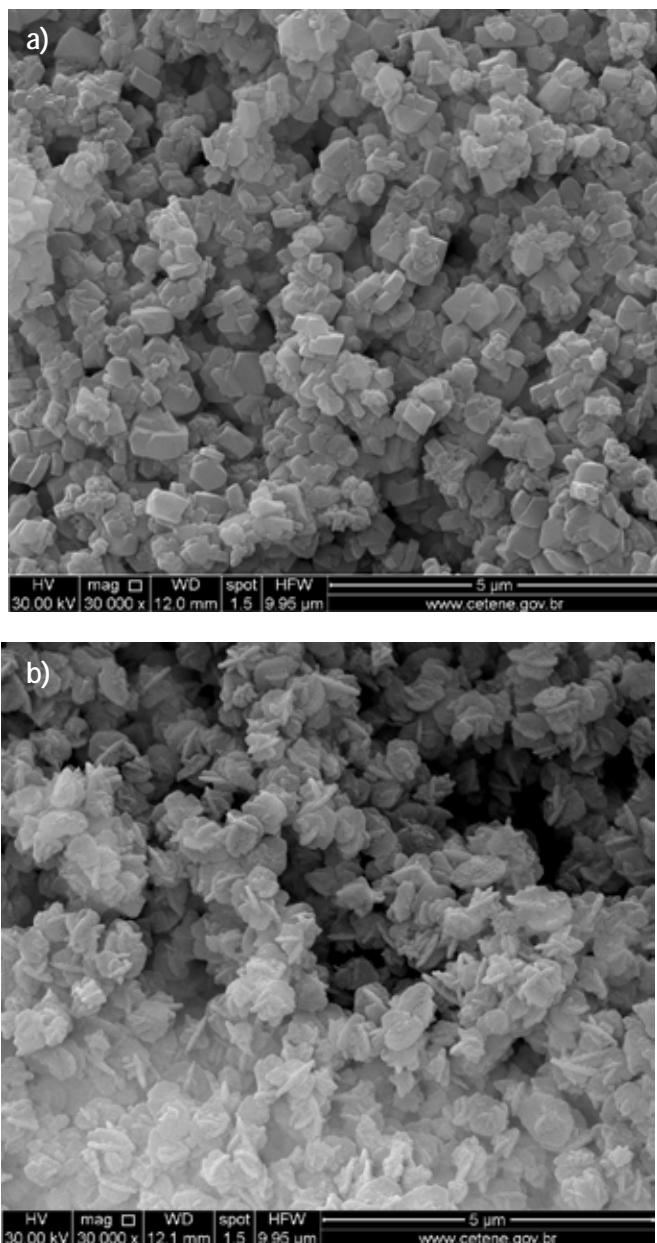


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura das amostras: a) ZY e b) ZP

Os resultados do MEV ilustram claramente que a morfologia depende fortemente das condições de cristalização (tempo). Esta é evidente quando se compara as imagens da Figura 2, onde as amostras com tempos de envelhecimento diferentes mostram morfologias distintas. A micrografia da Figura 2a mostra que a amostra ZY possui uma morfologia

homogênea, onde as partículas estão aglomeradas. Analisando a micrografia da Figura 2b percebe-se que ocorreu uma clara transformação das partículas, formando dois tipos distintos de partículas: esférico e multifacetado. O que nos mostra o quão importante é a otimização do tempo, já que as zeólitas são fases metaestáveis que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma, como comprovado neste estudo.

Martins et al. [8] também comprovaram essa transformação de fases em seus estudos, onde analisaram a variação do tempo de síntese na transformação de zeólita Y em chabazita. E perceberam que a zeólita chabazita é obtida a partir da zeólita Y em 96 horas.

A Tabela 1 apresenta os resultados da área superficial referente as amostras ZY e ZP.

Tabela 1: Área superficial das amostras ZY e ZP

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
ZY	413,1
ZP	32,4

Observando os dados da Tabela 1, verifica-se que a transformação da zeólita Y em zeólita P levou a uma drástica diminuição da área superficial, sendo esta de 413,1 m<sup>2</sup>/g para 32,35 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. O que já era esperado, já que o tempo influencia no crescimento dos cristais zeolíticos e consequentemente nos valores de área superficial. Esses valores estão de acordo com dados de área superficial da zeólita P da literatura [9,10], onde esta apresenta valores relativamente baixos, o que é um indicativo de estruturas típicas de poros pequenos como esperado para a zeólita P [6], comprovando mais uma vez a sua formação.

#### 4. Conclusões

Podemos concluir através dos dados apresentados que: A zeólita P é obtida a partir da zeólita Y, aumentando o tempo de envelhecimento, sendo este de 12 horas para 24 horas, o que comprova quão grande é a influência dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita desejada. As micrografias eletrônicas de varredura mostraram nitidamente a transformação da morfologia das amostras estudadas com o aumento do tempo de síntese, tendo elas aspectos distintos. E por fim, o estudo da área superficial foi feito, sendo seus valores de 413,1 m<sup>2</sup>/g para a zeólita Y e 32,35 m<sup>2</sup>/g para a zeólita P.

#### Referências

- [1] Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Nova Iorque, (1984)
- [2] Dyer, A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons – University of Salford, Reino Unido, 1988.
- [3] Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por

- aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6B): 1145–1154, 2002.
- [4] Dana, J. D. 1981. *Manual de Mineralogia* (Dana-Hurlbut). São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 642 p.
- [5] Harben, P. W.; Kuzvart, M. *Industrial Minerals – a Global Geology*. London, Industrial Minerals Information Ltd, p.462, 1996.
- [6] Gianetto, G. P., *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
- [7] Basaldella, E. I. *Síntesis en el sistema  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  a baja temperatura*. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 37-52, São Carlos, S.P. 1995.
- [8] Martins, K. G. S.; Rigo, R. T.; Pergher S. *Estudo da influência do tempo de síntese na transformação da zeólita Y em Chabazita*. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.
- [9] Vadapalli, V. R. K.; Gitari, W. M.; Ellendt, A.; Petrik, L. F.; Balfour, G. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilisation in mine-water remediation. *South African Journal of Science*, 106, p. 1-7, 2010.
- [10] Acorsi, M. M.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. *Obtenção da Zeólita P a partir de caulins para futuro emprego como dessecante*. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, p.1, 2008.