

SÍNTESE DA ZEÓLITA Y E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM EFLUENTES LÍQUIDOS

J. R. Scheibler¹; L. A. Lima¹; P. H. L. Quintela¹; E. L. Silva²; M. G. F. Rodrigues¹

1- Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX - CEP: 58429-970,- Campina Grande – PB - Brasil Telephone: (83) 2101-1488 – Email: janainarafaella@hotmail.com

2- Universidade Estadual da Paraíba - Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Bodocongó- Campina Grande – PB - Brasil -Telephone: (83) 3315-3311.

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo sintetizar a zeólita Y e avaliar seu comportamento adsorptivo em compostos orgânicos através de Teste de Capacidade de Adsorção. A zeólita Y foi sintetizada utilizando o tratamento hidrotérmico, a partir de uma mistura reacional com composição molar $4,6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$. O material sintetizado foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Adsorção Física de N_2 (BET), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Inchamento de Foster. A amostra obtida apresentou elevada cristalinidade e alta área superficial específica. No teste de capacidade de adsorção, a zeólita Y apresentou maior afinidade para o querosene e diesel, e no teste de inchamento de Foster os resultados com agitação foram melhores do que os sem agitação.

PALAVRAS-CHAVE: zeólita Y; capacidade de adsorção; compostos orgânicos.

ABSTRACT: This study aimed to synthesize the zeolite Y and evaluate its adsorption behavior in organic compounds by Adsorption Capacity. The zeolite Y was prepared using hydrothermal treatment, from a reaction mixture with molar composition $4.6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$. The material synthesized was characterized by X-ray Diffraction (XRD), N_2 adsorption (BET), X-Ray Spectroscopy Energy Dispersive (EDX) and Foster Swelling. The sample obtained showed high crystallinity and specific surface area. In the Adsorption Capacity test, zeolite Y showed higher affinity for kerosene and diesel, and in the Foster swelling test, results with agitation were better than those obtained without agitation.

KEYWORDS: zeolite Y; adsorption capacity; organic compounds.

1. INTRODUÇÃO

Muitas organizações assumiram atualmente a política de não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos resíduos por elas gerados. Por isso, valorizam e buscam alternativas que auxiliem o tratamento correto de seus rejeitos de uma forma econômica e que, além de atenderem à legislação, reduzam ou até eliminem toda a

contaminação de hidrocarbonetos para um possível reuso da água na própria indústria (Boni, 2012).

Por isso, vários processos de separação já são empregados pelas indústrias de produção de petróleo e refinarias. Dentre os processos de separação utilizados, a adsorção tem despertado bastante o interesse de pesquisadores e técnicos, por ser um processo eficaz para tratamento de efluentes orgânicos e metais pesados, utilizando materiais



sintéticos, como as zeólitas (Jimenez *et al.*, 2004).

A zeólita Y é formada por cristais de alumínio silicato, com aspecto de um pó muito fino, caracterizada pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais, sendo usada como adsorvente seletivo nos processos de separação e purificação de hidrocarbonetos. A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular (Schwanke, *et al.*, 2002); (Fujikata, *et al.*, 1998); (Masuda, *et al.* 1996). Malvestiet *al.* (2009) reportam estudos de difusão e adsorção em zeólitas do tipo Y. A caracterização de adsorventes zeolíticos é necessária para identificar os fatores que influenciam sua capacidade de adsorção e o mecanismo de difusão em seus poros. A estrutura de poros afeta quase todas as propriedades físicas dos adsorventes, como a resistência mecânica, a difusividade e a capacidade de adsorção (Neves e Schvartzman, 2005).

Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento adsorptivo em compostos orgânicos da zeólita Y, através da Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese da zeólita Y

A zeólita Y foi sintetizada utilizando os seguintes reagentes: água destilada, hidróxido de sódio (97%, Vetec), aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , Sigma-Aldrich) e silicato de sódio (63% SiO_2 , Vetec). A síntese foi realizada de acordo com o procedimento desenvolvido por Ginter (2001), no qual a mistura reacional é obtida a partir de dois géis de síntese, preparados da seguinte forma: O gel de sementes (gel A) foi obtido dissolvendo-se inicialmente 1,02 g de NaOH e 0,52 g de aluminato de sódio em 5 g de água

destilada. Após a dissolução desses reagentes, adicionou-se 2,14 g de silicato de sódio e 3,56 g de água destilada, e a mistura foi submetida a um período de envelhecimento de 24 h a temperatura ambiente, sob agitação.

O preparo do gel principal (gel B) foi realizado com a dissolução inicial de 0,04 g de NaOH e 3,28 g de aluminato de sódio em 32,85 g de água destilada. Em seguida, foram adicionados 22,24 g de água destilada e 13,39 g de silicato de sódio. O sistema foi mantido sob agitação por 20 min, e ao término desse período, foram adicionados 4,16 g do gel A ao gel B. A mistura reacional resultante foi envelhecida sob agitação a temperatura ambiente, durante 24 h. A composição molar da mistura reacional obtida foi $4,6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$

Após o período de envelhecimento, o material foi transferido para vasos de teflon de 70 mL, que foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e mantidos em estufa a 100°C durante 7 h, sem agitação. Ao término do tratamento hidrotérmico, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas com água até atingir a temperatura ambiente. O material sólido obtido foi lavado com água destilada e separado por filtração a vácuo, sendo este procedimento repetido até que o pH da água de lavagem atingisse valor em torno de 7. Posteriormente, o material foi colocado para secar em estufa a 80°C durante 6 h.

2.2. Caracterização

As amostras de zeólita Y foram caracterizadas mediante o emprego das técnicas de difração de raios X, adsorção física de N_2 , Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva e Inchamento de Foster.

2.2.1. Difração de raios x (DRX): Os difratogramas foram obtidos utilizando o método do pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com



radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, no intervalo de 2θ entre 3 e 50° .

2.2.2 Adsorção física de N_2 (BET): O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. Permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido. Utilizou-se o Gás Nitrogênio e o analisador de área superficial ASAP 2020, da Micromeritics.

2.2.3 Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva: A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). A composição da zeólita Y foi analisada em um espectrofotômetro EDX-700 Shimadzu.

2.2.4 Inchamento de Foster: O teste foi realizado em provetas de 100mL de capacidade, contendo 50mL do solvente a ser estudado, onde foi adicionado lentamente 1g do material adsorvente, no caso a zeólita Y. O sistema foi deixado em repouso por 24h e, então, foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, e deixado em repouso por mais 24 horas e novamente feita a leitura agora para o inchamento com agitação. Os líquidos

testados foram: óleo diesel, gasolina e querosene.

No Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotados alguns parâmetros de avaliação, que estão apresentados na Tabela 1, para o teste de Inchamento de Foster.

Tabela 1. Considerações adotadas pelo LMPSol para o Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não – Inchamento	Igual ou inferior a 2ml/g
Baixo	3 a 5 ml/g
Médio	6 a 8 ml/g
Alto	Acima de 8 ml/g

2.3. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard MethodsofTestingSorbentPerformanceofAdsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. O procedimento seguido foi: em um recipiente, béquer, colocou-se os solventes a serem testados, no caso a gasolina, o diesel e o querosene, até uma altura de 2 cm. Foi confeccionada uma cesta em tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm, onde se colocou 1,00g do material adsorvente, a zeólita Y. Esse conjunto foi pesado e colocado no béquer com o solvente, onde permaneceu em contato por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação(01):



$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) \quad (01)$$

P_1 : peso do material após adsorção;
 P_2 : peso do material adsorvente seco;
 Ad : Capacidade de adsorção para o fluido e o adsorvente testado.

Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama do adsorvente.

3. RESULTADOS

Na Figura 1, é apresentado o difratograma do material sintetizado.

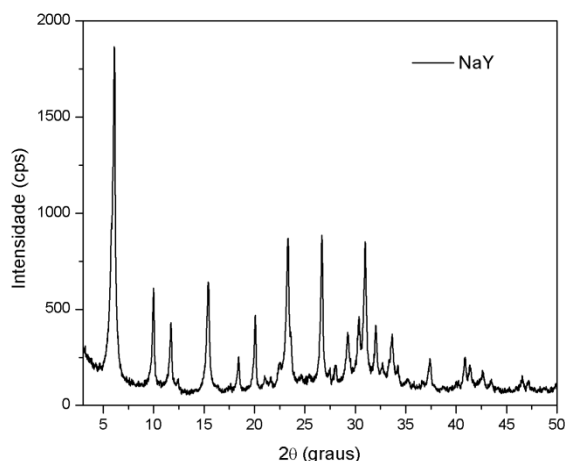


Figura 1. Difratograma de raios X da zeólita Y sintetizada.

Os picos de difração correspondem aos valores de 2θ de $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; 20° ; $21,7^\circ$; 26° ; $27,9^\circ$; 31° e 34° . De acordo com o padrão obtido no IZA (International Zeolite Association), Hriljacet *al.*, (1993) e com a ficha JCPDS 43- 0168, tais picos são típicos da zeólita Y sódica bem definidos, característicos de sólidos que apresentam elevada cristalinidade.

Os resultados de adsorção física de N_2 são listados na Tabela 2, na qual são apresentados os valores da área superficial total (S_{BET}), área superficial externa (A_{ext}), área superficial interna (A_{int}) e volume de microporos (V_{micro}). Tais valores estão em concordância com os resultados encontrados

na literatura para a zeólita Y (Rahmanet *al.*, 2012; Yates, 1967).

Tabela 2. Propriedades texturais da zeólita Y sintetizada

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)	A_{int} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
NaY	669	101	568	0,26

A interpretação das composições químicas (Tabela 3) para a zeólita Y sintetizada conduz aos seguintes resultados: a zeólita Y apresentou um teor de 42,4 % de sílica (SiO_2), 42,3 % de óxido de alumínio (Al_2O_3) e 15,0% teor de óxido de sódio (Na_2O), comprovando que a amostra encontra-se na forma sódica. A razão SiO_2/Al_2O_3 global da zeólita Y foi aproximadamente de 1,7, de acordo com a literatura, Giannetto (1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo Y.

Tabela 3 - Composição química na forma de óxidos da zeólita Y sintetizada

Composição química	Amostra NaY (%)
SiO_2	42,4
Al_2O_3	42,3
Na_2O	15,0
Outros	0,3

Na Figura 2 estão representados os resultados dos testes de Inchamento de Foster utilizando a zeólita Y, nos solventes orgânicos: gasolina, querosene e diesel.

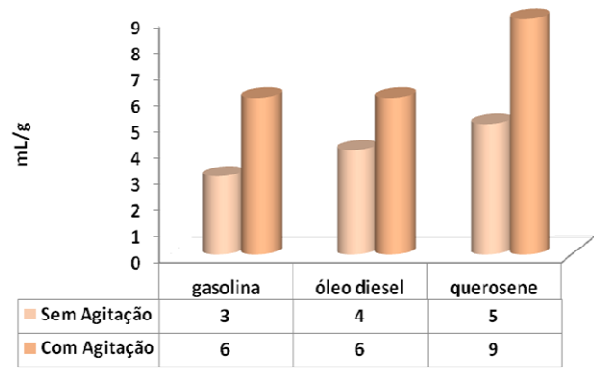


Figura 2. Inchamento de Foster utilizando zeólita Y.

O teste de inchamento de Foster permite avaliar o quanto o material adsorvente se dispersa e incha em compostos orgânicos, ou seja, avalia a afinidade do adsorvente com as moléculas orgânicas dos solventes (gasolina, querosene, óleo diesel). Os resultados com agitação mostraram um maior grau de expansão do que sem agitação, independente do solvente orgânico utilizado. Esses resultados são esperados, pois com a agitação existe um maior contato do material com o solvente. Verifica-se, portanto, para as amostras de zeólita Y, no procedimento realizado com agitação, alto inchamento no composto querosene e médio inchamento nos compostos gasolina e óleo diesel. O procedimento sem agitação resultou em um baixo inchamento da amostra em todos os solventes testados.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção e ilustrados no Figura 3, que tem por finalidade avaliar o potencial da zeólita Y como adsorvente em solventes orgânicos tais como gasolina, querosene e óleo diesel, utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

Tabela 4. Capacidade de adsorção da zeólita Y (g de solvente adsorvido por g de NaY).

Compostos orgânicos	Capacidade de adsorção NaY (g/g)
querosene	3,09
óleo diesel	3,16
gasolina	1,81

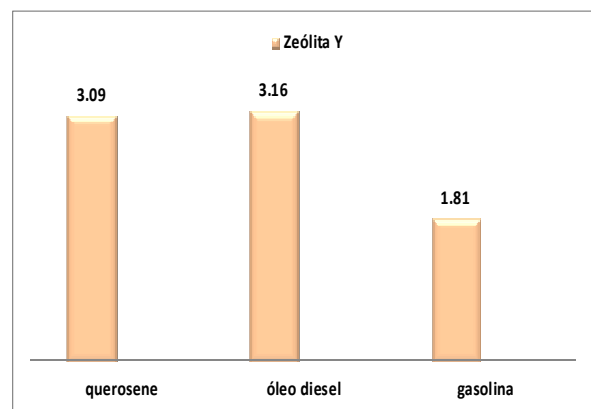


Figura 3. Capacidade de adsorção da zeólita Y.

A zeólita Y mostrou valores de capacidades de adsorção muito próximas nos solventes querosene (3,09 g/g) e óleo diesel (3,16 g/g) e menor interação com o solvente gasolina (1,81 g/g). De acordo com Silva (2012) este fato pode ser explicado, levando-se em consideração que os resultados nos testes de adsorção podem estar relacionados com a viscosidade dos solventes, tendo em vista que a gasolina tem menor viscosidade, uma vez que os resultados de viscosidade são: diesel - 8 mPa.s (600rpm) e 3,5 mPa.s (300rpm); querosene - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm); gasolina - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm). Essa interação também pode estar relacionada diretamente à composição e estrutura química dos compostos orgânicos (Silva et al., 2011). De acordo com os resultados expostos evidencia-se valores significativos de capacidade de adsorção da Zeólita Y, comprovando que esta, é uma boa alternativa para remoção de



contaminantes orgânicos em efluentes.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados de difração de raios X e análise textural foi possível observar que a zeólita Y sintetizada possui elevada cristalinidade e valores de área superficial e volume de microporos compatíveis com os dados disponíveis na literatura. Através da composição química do material verificou-se que os dados são característicos da zeólita do tipo Y, que se encontra na forma sódica. Em relação ao teste de inchamento de Foster os experimentos com agitação mostraram melhores resultados do que sem agitação. O adsorvente estudado mostrou maior afinidade com o composto querosene, apresentando alto grau de inchamento.

No processo de adsorção a zeólita Y como adsorvente apresentou maior capacidade de adsorção em querosene e óleo diesel. De modo geral mostrou resultados bastante significativos, podendo ser considerada como uma alternativa para o processo de remoção de compostos orgânicos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento ANP/PRH-25 e CAPES, e à PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

BONI, H. T. Dissertação de mestrado: Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos, UFSC, 2012, 28p.

FUJIKATA, Y.; MASUDA, T.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K. Measurement of the Diffusivities Within MFI- and Y-Type Zeolite Catalysts in Adsorption and Desorption Processes, *Microporous and Mesoporous Mater.*, v. 21, p. 679-686, 1998.

GIANNETTO, G., *Zeolitas*, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1989.

GINTER, G. M. Linde Type Y synthesis. In: ROBSON, H. (ed). *Verified synthesis of zeolitic materials*. 2. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier. p. 156-158, 2001.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Quim. Nova*, v. 27, p. 734-738, 2004.

HRILJAC, J.J., EDDY, M.M., CHEETHAM, A.K., DONOHUE, J.A., RAY, G.J., Pattern XDR. *J. SolidStateChem.*, v.106, p. 66-72, 1993.

MALVESTI, A.; MIGNONI, M.; SCHERER, R.; PENHA, F.; PERGHER, S. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeolitas contendo zinco. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1491-1494, 2009.

MASUDA, T.; FUKADA, K.; FUJIKATA, Y.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K. Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite, *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, p. 1879-1888, 1996.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. Separação de CO₂ pela tecnologia PSA. *Quím. Nova*, v. 28, p. 622-628, 2005.

RAHMAN, M.M.; AWANG M.B.; YUSOF, A.M., Preparation, Characterization and Application of Zeolite-Y (Na-Y) for Water Filtration. *Aust. J. Basic and Appl. Sci.*, v.6, n.1, p. 50-54, 2012.

SCHWANKE, R., SILVA, G., MALISKA, C., SOUZA, A. Determinação da difusividade do benzeno em Zeólitas do tipo Y através do método cromatográfico. Anais do XIV



Congresso Brasileiro de Engenharia Química
– COBEQ, Natal, 2002.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. *Scien. Plena*, v. 7, n. 9. p.171-180, 2011.

SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F. Síntese de argilas organofílicas visando seu uso no tratamento de efluentes oleosos. Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise-IX Encat, 2012.

YATES, D. J. C. Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography. *Can. J. Chem.*, v. 46, p.1695, 1967.