



Efeito da diluição do gel de síntese para a produção da Zeólita NaA

Brena D. Cardoso, Lindiane Bieseki, Sibebe B. C. Pergher.

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000. Campus Universitário Lagoa Nova, 59078-970 - Natal- RN – Brasil.
Telefone: (84) 8708-8215 – Email: brenadiniz@yahoo.com.br

RESUMO: O presente trabalho apresenta um estudo preliminar da influência da diluição dos géis de síntese e do tempo de cristalização da zeólita NaA no tamanho de partícula. Os experimentos foram realizados variando tempo 1 h, 3 h e 5 h e diferentes percentuais de diluição 0%, 25% e 50%. As amostras foram analisadas por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX). Diluições de 50% requerem maiores tempo de síntese. Não foi verificada a formação de outras fases zeolíticas em função da diluição do gel de síntese. Uma maior diluição e um tempo menor de cristalização produziram um material amorfo.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita, otimização de processo, diluição.

ABSTRACT: This paper presents a preliminary study of the influence of dilution in synthesis gels and crystallization time of zeolite NaA in particle size. Experiments were performed varying the time (1 h, 3 h and 5 h) and different dilution percentages (0%, 25% and 50%). Samples were analyzed by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Chemical Analysis by X-Ray Fluorescence (XRF). Dilutions of 50% require longer synthesis time. There was no proof of formation of other zeolite phases due to dilution of synthesis gel. Higher dilution and lower crystallization time produced amorphous materials.

KEYWORDS: zeolite, process optimization, dilution.

1. INTRODUÇÃO

A zeólita é um material cristalino por isso tem a sua estrutura bem definida nas suas diversas formas, com tamanho de poros bem definido. Esse é um dos motivos pelo qual ela tem uma grande importância para a indústria muito superior se comparado a sua área indústria tanto em processos físicos de separação e purificação de moléculas quanto em processos químicos de refinação e também na indústria petroquímica.¹ A sua importância na área de catálise é devido a grande área específica interna, capacidade de adsorção e seus centros ácidos. A estrutura das zeólitas apresenta cavidades e canais interconectados ou não de dimensões moleculares. Possuindo uma área específica externa. Esta porosidade permite a mobilidade das moléculas, no entanto, essa

transferência é limitada pelo diâmetro do poro da zeólita.²

Dentre as zeólita de tamanho de poro pequeno (poro de tamanho $3 < \theta < 5$) encontra-se a zeólita do tipo NaA. Esta zeólita apresenta relação Si/Al = 1 Onde os átomos de silícios e os alumínio formam um arranjo tetraédrico que pertence a um sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de célula unitária 24,60 Å. (Giannetto GP *et al*, 2000). A Figura 1 ilustra a estrutura da zeólita A.

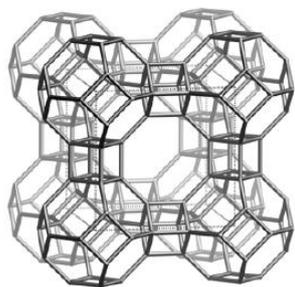


Figura 1. Rede estrutural do tipo LTA.
(REUS *et al*, 2008)

A síntese deste material também ocorre com a utilização de resíduos como cinzas do carvão (BIESEKI *et al*, 2013) rejeito da extração de lítio do b-espodumênio (BIESEKI *et al*, 2013) caulim (REUS *et al*, 2008) entre outros. Muitos trabalhos fazem o intercrescimento de zeólitas em suportes da alumina, produzindo membranas zeolíticas para separação. Uma dos problemas enfrentados é que o recobrimento destas membranas que deve ser feito a partir de géis muito diluídos. Neste estudo buscou-se verificar qual a influência da diluição dos géis de síntese no tempo de síntese e se poderia ocorrer o crescimento de outras fases cristalinas competindo.

Para melhor avaliar estes dois fatores foram utilizado um planejamento estatístico 2^2 com 3 pontos centrais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese Padrão da IZA

As sínteses da zeólita A foram realizadas de acordo com o procedimento da IZA [X], estudando-se a influencia da diluição do gel de síntese e do tempo de cristalização. Na Tabela 1 é apresentado o resumo dos experimentos realizados.

Tabela 1: Resumo das condições avaliadas

	Tempo de Cristalização	Diluição
1	3 h	25%

2	1 h	50%
3	5 h	50%
4	1 h	0%
5	5 h	0%

Para o preparo dos géis foi utilizado o seguinte procedimento: prepara-se uma solução de NaOH: 60 g de H₂O + 0,54 g de NaOH (Sigma-Aldrich). Após a dissolução completa, divide-se esta solução em duas frações de volume iguais (V₁ e V₂). Em V₁ adicionam-se 6,19 g de aluminato de sódio (Riedel-de Haen®). No volume V₂ adicionam-se 3,35 g de SiO₂ (Aerosil), 4,35 g de NaOH e 4,95 g de H₂O. Depois de prontas as duas soluções V₁ e V₂, são misturadas e ficam sobre agitação mecânica por 30 min. O gel é então pesado e a devida quantidade de H₂O é adicionada ou não. O gel é novamente agitado e segue para autoclaves de aço inox com revestimento de teflon. A cristalização ocorre a 90 °C.

2.2. Caracterização

Os resultado de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidos através e análise química utilizando-se uma microsonda EPMA, Modelo 1720H, Shimadzu, com voltagem de aceleração de 15KV e BC variando de 50 mA a 0,01 mA. Para esta análise as amostras foram dispersas numa fita de carbono e metalizadas com ouro. As análises de Difratoograma de Raio-X foram realizadas m um Rigaku MiniFlex II Desktop X-Ray Diffraktometer, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas em ângulo de 2θ (1,5 a 65 °) utilizando um tubo de raios X, voltagem de 30,0 (kV) e corrente de 15,0 (mA). Velocidade de varredura de 5°/ min. e 0,05 de passo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras sintetizadas neste estudo foram analisadas por Difração de Raios - X (DRX) e os difratograma obtidos são apresentados na Figura 2.

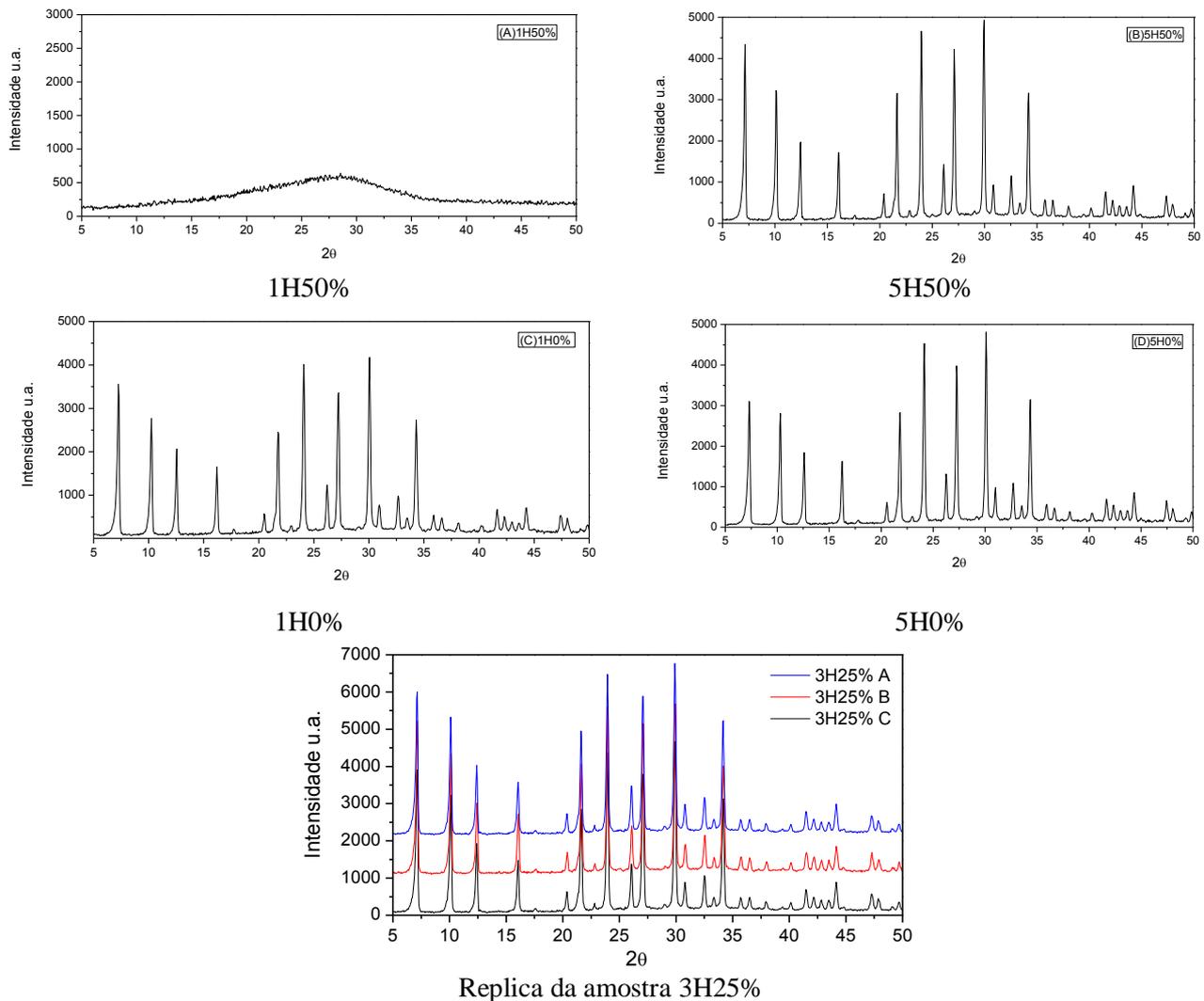


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X (DRX) dos produtos obtidos nos experimentos variando tempo e diluição do gel de síntese.

Todas as amostras sintetizadas, com exceção da amostra com uma de cristalização a 90°C e diluída com 50% de água, 1H50%, apresentam uma única fase cristalina, neste caso a Zeólita NaA. Isto é comprovado mediante a comparação das referidas amostras com um padrão IZA.

A amostra 1H50% trata-se de um material amorfo, o mesmo não ocorre com a amostra que teve um tempo de cristalização de 5 h e que também teve uma diluição de 50% de água a 5H50% onde o maior tempo de síntese promoveu a formação de um material cristalino. Em síntese hidrotérmica a quantidade de água presente tem relevância no que diz respeito à mobilidade das espécies químicas que estão reagindo (Giannetto *et al.*, 2000). Comparando os dois referidos

experimentos se observa que a diluição do gel a 50% apenas interferiu no tempo de síntese não ocorrendo cristalização de outra fase. A cristalinidade das amostras foi calculada usando a equação (1) utilizando as reflexões: $2\theta = 7.2^\circ$, 12.5° , 16.1° , 21.7° , 30° e 34.2° .

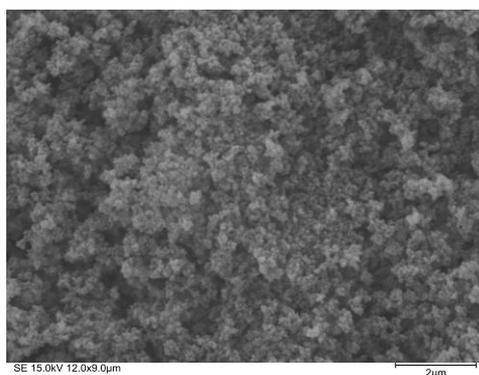
$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\text{XDR intecidade do pico da amostra}}{\text{XDR intecidade do pico da padrão}} \times 100\% \quad (1)$$

A amostra que teve um tempo de cristalização de 3 h e teve o seu gel diluído apenas em 25% de água a 3H25% foi a mais cristalina com 106%, quando comparada a amostra sintetizada nas condições padrão com 4 h de para a cristalização e onde não ocorre a diluição do gel de síntese (considerando 100% de cristalinidade para

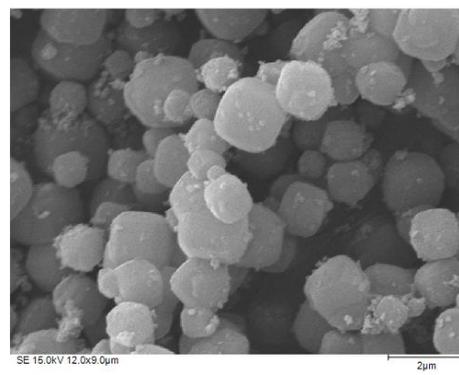
amostra padrão). As outras amostras também apresentaram altos valores de cristalinidade exceto a amostra 5H0% com 96% de cristalinidade relativa.

As micrografias (Figura 3) obtidas por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

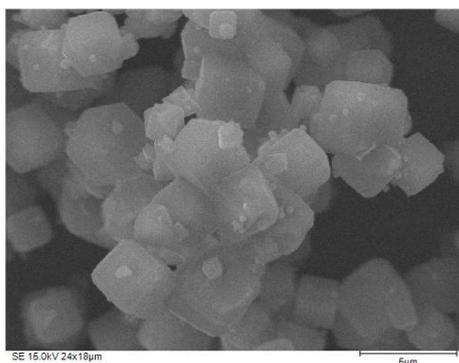
(MEV), mostram que os produtos obtidos apresentam uma morfologia característica da zeólita NaA. No caso os cristais de zeólita apresentam forma cúbica com diferentes tamanhos de partículas.



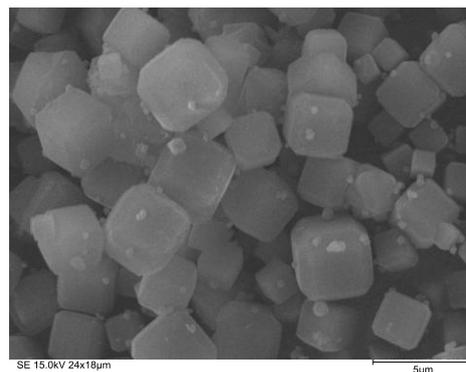
(A) 1H50% 2 µm



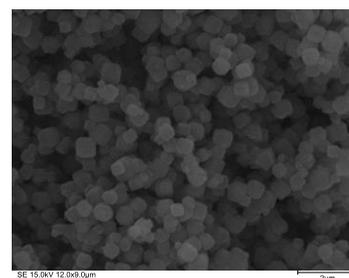
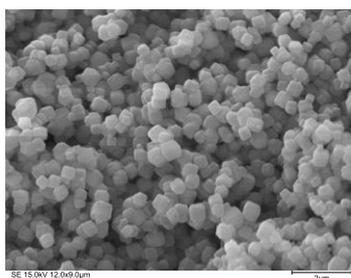
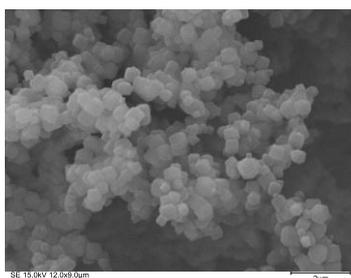
(B) 5H50% 2 µm



(C) 1H0% 5 µm



(D) 5H50% 5 µm



Triplicata da amostra 3H25% 2µm

Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras.

A análise química foi realizada utilizando-se da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios -X (FRX). Na Tabela 2 são apresentados os valores percentuais da composição química da amostra do ponto central. A análise revela que a relação molar obtida foi de $Si/Al = 0,95$ muito similar ao teórico de $Si/Al=1,0$ (diluído com 25%

de H_2O e com o tempo de cristalização de 3h em modo estático a $90\text{ }^\circ\text{C}$).

Elemento	Wt%	Wt% Sigma
O	40.54	0.20
Na	14.92	0.12
Al	17.90	0.13
Si	17.64	0.13
Total	100.00	-



Tabela 2. O teor de cada composto presente na amostra 3H25% a partir da análise de FRX.

4. CONCLUSÕES

A diluição do gel de síntese não afeta a formação da fase zeólita A. Somente a combinação tempo de síntese e diluição pode levar a formação de material amorfo. Este foi o caso da amostra 1H0% onde o tempo de cristalização não foi suficiente para a formação do material.

5. REFERÊNCIAS

BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite A synthesis employing a Brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 2013.

BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio (Synthesis of zeolites using silico-aluminous residue from the lithium. **Cerâmica**, v. 59, p. 466–472, 2013.

Giannetto GP, Rendón AM and Fuentes GR. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. 2nd ed. Caracas: EdIT; 2000. p. 352.

Rigo RT, Pergher SBC, Petkowicz DI, Santos JHZ, Um novo procedimento de síntese da zeólita a empregando argilas naturais, *Quim. Nova*, Vol.39 , No.1, 2009.

RODRIGUES, M. I. IEMMA, A. F, Planejamento de Experimentos e Otimização de processos. Editora Casa do Pão, 2005.