

Utilização de zeólita NaY para redução de emissão de monóxido de carbono: Síntese, caracterização e ensaios de bancada

RESUMO

Andressa Viana
aviana@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
robertac@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos com estrutura tridimensional tetraédrica compostas por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$. A síntese de zeólitas tem sido amplamente pesquisada, pois sua aplicação é muito grande devido às suas inúmeras propriedades, como seletividade por tamanho, forma e carga e fácil de ser regenerada. Com base nisso, o presente estudo teve como objetivo a síntese de zeólita NaY, caracterização e ensaio de adsorção de monóxido de carbono. Utilizando sílica coloidal, juntamente com aluminato de sódio comercial pelo método hidrotérmico foi realizada a síntese da zeólita do tipo NaY. As caracterizações da zeólita sintetizada foram feitas a partir da adsorção e desorção de N_2 pelo método B.E.T., microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e difração de raios-X (DRX), comparando os resultados com os obtidos da zeólita NaY comercial. Foi realizado teste de adsorção com a zeólita NaY. Os resultados mostraram que houve melhor formação de zeólita do tipo NaY no tempo de 24h e temperatura de 80°C , que pode ser observado na análise de DRX pelo pico característico da zeólita Y, pela estrutura tetraédrica visualizada com clareza no MEV-EDS e a razão Si/Al maior que 1,5, obtido pelo EDS. Os resultados de adsorção de CO foram satisfatórios utilizando NaY como adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese de Zeólita NaY, Caracterização de materiais; Adsorção de CO.

INTRODUÇÃO

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos com estrutura tridimensional tetraédrica composta por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados por átomos de oxigênio comuns, contendo cátions de compensação, formando poros e canais uniformes (GARCÍA, et al., 2015; RÍOS, et al., 2012; WANG, et al., 2013).

A fórmula geral das zeólitas é $M_a^{n+}[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M_a^{n+} é o cátion de compensação, $[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z]$ é a estrutura da zeólita, e $m\text{H}_2\text{O}$ são as moléculas no interior dos poros (WITTAYAKUN, et al, 2007). A zeólita NaY, que foi a de interesse nesse estudo, pertence à família Faujasita (FAU), caracterizada por apresentar maiores proporções de sílica, sendo a razão Si/Al acima de 1,5 e apresentando um diâmetro médio dos poros de 0,74nm (BRAGA E MORGAN, 2007; WITTAYAKUN, et al, 2007).

A síntese da zeólita Y tem sido amplamente pesquisada devido suas inúmeras propriedades, como sua seletividade por tamanho, forma e carga, síntese de baixo custo e por ser um material fácil de ser regenerado (RÍOS, et al., 2012). Devido a estas propriedades especiais, as zeólitas Y podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações, como na troca iônica, catálise e adsorção, mais especificamente na purificação de gases, como por exemplo, na adsorção de monóxido de carbono (CO) (GARCÍA et al., 2015. OLIVEIRA et al., 2014)

Com base nisso, o presente estudo teve como objetivo fazer a síntese da zeólita NaY, caracterizar e realizar o ensaio de adsorção de monóxido de carbono (CO) sobre a zeólita.

METODOLOGIA

SÍNTESE

A síntese da zeólita NaY foi realizada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes sílica coloidal (LUDOX® AS-30 colloidal sílica, 30 wt% suspension in water) como fonte de silício, aluminato de sódio (Riedel-de-Häen - Sigma Aldrich) como fonte de alumínio, hidróxido de sódio (Synth) como fonte de sódio e água de osmose como solvente. Os materiais precursores foram misturados, a solução formada foi transferida para um reator de teflon com tampa roscada, ficando em repouso por 30 minutos, para permitir a formação do gel. Então, o reator autoclavado foi levado à estufa e foram variados os parâmetros temperatura (80°C e 100°C) e o tempo (24h e 48h). Depois de resfriado por 6h em temperatura ambiente, o produto sólido foi filtrado, lavado e seco em dessecador.

CARACTERIZAÇÃO

As zeólitas NaY foram caracterizadas por difratometria de raios- X (DRX), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo XDR-700, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM). As análises foram realizadas na varredura de 2θ de 0 a 80°. Essa técnica possibilitou a identificação da estrutura cristalina do produto sólido através dos difratogramas obtidos.

A microscopia eletônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) da marca Zeiss, modelo EVO MA15, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM). Para as análises das estruturas das zeólitas foi

utilizado uma ampliação de 20.000X. A porcentagem dos elementos foram determinadas através de Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).

A análise de adsorção/dessorção de N₂ foi realizada no departamento de Solos (DS) do Setor de Ciências Agrárias (SCA) da Universidade Federal do Paraná – UFPR, utilizando o analisador de adsorção da marca NOVA 4000e-Quantachrome. A área específica e a área total foram calculadas usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) desenvolvido por Brunauer e colaboradores para faixa de pressão relativa na faixa de pressão relativa (p/p^0) entre 0,04 – 1,0.

ENSAIO DE BANCADA: ADSORÇÃO DE CO

Os ensaios de adsorção foram realizados em um sistema de adsorção instalado no Laboratório de Adsorventes e Catalisadores (LAdCat), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O processo de adsorção ocorreu em uma coluna de leito fixo. Foi realizado um ensaio testando a zeólita comercial. O leito de adsorção foi formado por 16 cm de pérola de vidro e 3,5 gramas de adsorvente. Para a secagem e limpeza do adsorvente, houve a passagem de N₂ (10psi) no interior da coluna em fluxo ascendente por 2 horas a 80°C, com vazão de 200 mL/min. Após o tratamento, esperou-se o sistema resfriar por 2 horas e então houve a passagem de CO (5psi) no interior da coluna com fluxo de 500 mL/min. Na linha do sistema foi colocado o analisador portátil ECIL, para medição da concentração de CO.

RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os resultados de DRX das zeólitas sintetizadas (fig. 1 a)), comparando com a da zeólita comercial (fig.1 b)).

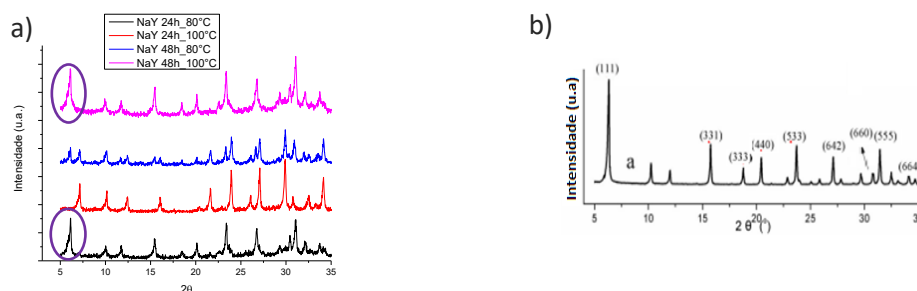
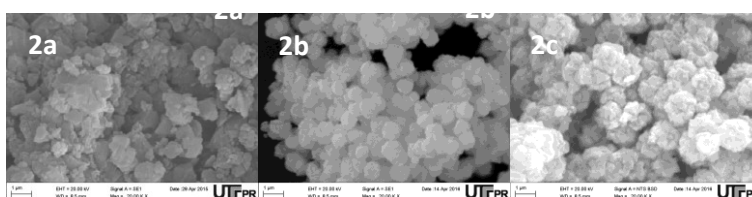


Figura 1 (a) Difratoograma de raio X das zeólitas sintetizadas nos tempos de 24h e 48h e temperaturas de 80°C e 100°C. Fonte: autoria própria (2016), (b) difratoograma de raio X da zeólita comercial. Fonte: ZHAO, 2016

Pode-se notar que os resultados dos difratogramas das zeólitas sintetizadas (figura 1 a)) apresentam picos correspondentes ao difratogramas da zeólita comercial (figura 1 b)), esses picos correspondentes são característicos da Zeólita NaY, o que implica que na síntese realizada houve formação de zeólita NaY.

A morfologia das amostras sintetizadas pode ser observada na Figura 2.



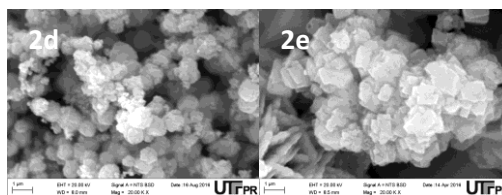


Figura 2 Micrografias de Varredura da zeólitas a) comercial e sintetizadas a b) 24h – 80°C, c) 24h – 100°C, d) 48h – 80°C e e) 48h – 100°C. As imagens correspondem a ampliação de 20.000x. Fonte: autoria própria (2016)

Com base nos MEV apresentados, pode-se observar que houve a formação de uma estrutura morfológica com grãos mais definidos na figura 2a, da zeólita sintetizada a 24h e 80°C.

Com a análise do EDS acoplado ao MEV, pode-se verificar a razão Si/Al das amostras, sendo para a amostra de 24h – 80°C: 1,58, 24h – 100°C: 1,04, 48h – 80°C: 1,41 e 48h – 100°C: 1,03.

Na análise textural, realizada por adsorção/dessorção de N₂ pelo método de B.E.T., as respostas experimentais estão fornecidas na Tabela 1.

Tabela 1 Análise textural por adsorção/dessorção de N₂ pelo método de B.E.T.

Amostra	BET multipontos (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
NaY comercial	588,5	-	7,4
NaY 24h – 80°C	174,4	9,136x10 ⁻²	10,47
NaY 24h – 100°C	58,62	3,75x10 ⁻²	12,8
NaY 48h – 80°C	17,95	1,771x10 ⁻²	19,72
NaY 48h – 100°C	6,827	1,175x10 ⁻²	34,43

Comparando os dados obtidos pela análise textural da zeólita comercial e das zeólitas sintetizadas, pode-se observar que a que mais se aproxima dos resultados da zeólita comercial é a zeólita sintetizada à 24h – 80°C, onde pode se observar que esta tem uma área específica de 174,4 m²/g e um diâmetro médio de poros de 10,47 Å.

A adsorção de monóxido de carbono foi realizada apenas na zeólita comercial, pode-se o comportamento da adsorção de CO sobre o material no gráfico da Figura 3.

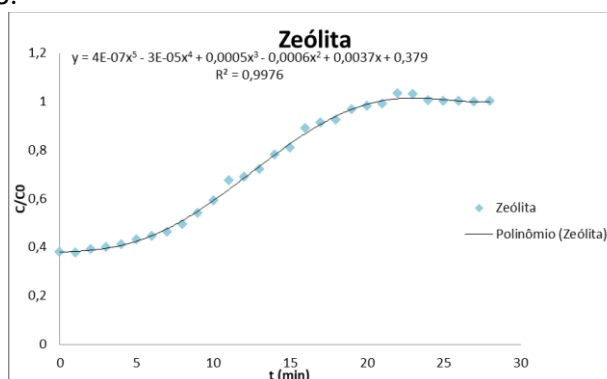


Figura 3 Curva de adsorção de CO da zeólita NaY comercial

No início do processo com a zeólita pura, a concentração registrada foi de 188 ppm, aumentando gradativamente para 495 ppm, obtido em 30 minutos de ensaio.

A curva obtida com os dados de adsorção do CO na zeólita comercial mostra que a zeólita NaY tem a capacidade de adsorver o adsorvato monóxido de carbono em sua superfície, porém as condições de adsorção ainda devem ser ajustadas para a massa de adsorvente utilizado.

CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado, conclui-se que houve uma maior formação de zeólita nas condições de 24h e 80°C, que foi conclusiva pelos dados da caracterização físico-química dos materiais, pois os resultados se aproximaram dos da zeólita NaY comercial. De acordo com a adsorção de CO, pode-se concluir que a zeólita NaY pode vir a ser utilizada como adsorvente para monóxido de carbono, reduzindo sua emissão atmosférica.

Use of zeolite NaY to reduce carbon monoxide emission: Synthesis, characterization and bench tests

ABSTRACT

Zeolites are microporous crystalline materials with a three-dimensional tetrahedral structure composed of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Zeolite synthesis has been extensively researched because its application is very large due to its innumerable properties, such as selectivity by size, shape and load and easy to regenerate. Based on this, the present study aimed at the synthesis of zeolite NaY, characterization and process of adsorption of carbon monoxide. Using colloidal silica together with commercial sodium aluminate by the hydrothermal method the synthesis of zeolite of NaY type was carried out. Characterization of the synthesized zeolite was performed by adsorption and desorption of N_2 by the B.E.T. method, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and X-Ray diffraction (XRD), comparing the results with those obtained from commercial NaY zeolite. An adsorption test was performed with the NaY zeolite. The results showed that there was a better formation of NaY zeolite in the time of 24h and temperature of 80°C , which can be observed in the XRD analysis by the characteristic peak of zeolite Y, by the tetrahedral structure visualized with clarity in the SEM-EDS and the Si/Al greater than 1.5, obtained by EDS. The adsorption results of CO were satisfactory using NaY as adsorbent.

KEY WORDS: Zeolite Synthesis NaY, Characterization of materials; CO adsorption.

REFERÊNCIAS

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 30, n. 1, p. 178-188, Feb. 2007 .

GARCIA, G. et al. Synthesis of zeolite γ from diatomite as silica source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 29-37, 2015.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014 .

RÍOS R, C. A. et al. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 61-67, 2012.

ZHAO, Jun et al. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**. v. 284, p. 406-411. 2016.

WANG, Z. et al. NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable- temperature synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2013.

WITTAYAKUN, J. et al. Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. *Korean J. Chem. Eng.*, Boston, v. 25, n. 4, p. 861-864, 2008.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 de out. 2017.

Como citar:

VIANA, A.; DOMINGUES, R. C. P. R. Utilização de zeólita NaY para redução de emissão de monóxido de carbono: Síntese, caracterização e ensaio de bancada. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Andressa Viana

Rua Minas Gerais, 405 – bloco 10/ apto 404, Costeira, Araucária, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

