

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ZEÓLITA A

Santos, S.C.A.²; Da Silva, P.J.R.¹; Da Silva, L.N.¹; Angélica, R.S.²; Neves, R.F.¹.
Rua Dois de Dezembro – Passagem Rosinha Nº 71, Belém, Icoaraci, CEP: 66810-040, scarimatea@gmail.com

¹Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFPA)

²Instituto de Geociências (IG-UFPA)

RESUMO

Uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros e canais em função do tipo de estrutura formada, sendo os poros e canais ocupados por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível, respectivamente, o que torna esse tipo de material em excelentes adsorventes. Este trabalho teve como finalidade medir a capacidade de adsorção de zeólita A (sintetizadas e industriais) após ciclos de calcinação a 350 °C (dessorção) e adsorção em meio saturado a 24 °C. Foram realizados 10 ciclos (24 horas) onde a adsorção de umidade foi feita pela exposição de amostra de zeólita-A em cadinho de porcelana realizada em atmosfera saturada de umidade, sendo medidos os ganhos de massa após adsorção e dessorção após cada ciclo de exposição. Após tratamento dos dados obtidos observou-se a ocorrência de perdas graduais da capacidade adsorvente dos materiais.

Palavras-chave: Zeólita, adsorção, Troca iônica

INTRODUÇÃO

Zeólita

O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. São aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura é composta por um conjunto de cavidades ocupado por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo troca iônica e hidratação reversível respectivamente ^(2,3).

A zeólita é utilizada em várias áreas científicas por apresentarem propriedades de grande interesse, como distribuição uniformes de poros, alta área específica e capacidade de adsorção, ente outras ⁽⁶⁾.

Zeólita A possui uma morfologia cúbica e geralmente é sintetizada na forma sódica ⁽¹⁾. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A. A síntese de materiais porosos conhecidos como zeólitas tem grande atenção de pesquisadores especialmente quando esses materiais são destinados na adsorção de espécies químicas poluentes.

Síntese de zeólita A

A cristalização de zeólitas ocorre a partir de sistemas aquosos, os quais contêm os componentes químicos necessários, em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado, formando dessa maneira a mistura reacional, que será mantida por um período de tempo a uma determinada temperatura e pressão constante. Na mistura reacional pode-se encontrar um gel coprecipitado ou um sólido amorfo com uma base forte ou uma solução com pH elevado, introduzida na forma de um álcali hidróxido do metal alcalino ⁽⁶⁾.

O gel (mistura reacional) é cristalizado em um sistema hidrotérmico fechado a uma temperatura variando da temperatura ambiente a cerca de 175°C. Em alguns casos, temperatura elevada de 300°C é usada. A pressão é geralmente a pressão autógena aproximadamente equivalente à pressão de vapor saturado de água na temperatura correspondente. O tempo requerido para cristalização varia de poucas horas a vários dias ⁽¹⁾.

Durante o processo de síntese, vários são os fatores que influenciam na formação das zeólitas, desde o material de partida que constituem a mistura reacional, até as condições do processo, temperatura e tempo.

Vários processos importantes de síntese de zeólita empregam caulim como material de partida. Se o mesmo for usado puro (não calcinado) misturado com hidróxido de sódio, geralmente o produto será o feldspatóide hidratado ou hidroxisodalita. Porém se o caulim for convertido para metacaulim através de tratamento térmico e esse por sua vez reagir com a mesma base, zeólita A será formada⁽¹⁾.

Adsorção

Diferentemente das outras operações unitárias, a adsorção é quase sempre um processo não estacionário de um fluido e um sólido. O uso de um sólido é a maior diferença⁽⁶⁾.

O termo adsorção aplica-se à transferência física de um soluto, num gás ou num líquido para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações microscópica com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. O processo de adsorção é muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da pressão, ou da temperatura, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido⁽⁴⁾.

Os primeiros processos de adsorção utilizaram tanto o carvão ativado quanto a sílica gel como adsorventes, mas o potencial da adsorção como um processo de separação aumentou consideravelmente com o desenvolvimento de adsorventes nas formas de peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas⁽⁵⁾.

Neste trabalho foram utilizados cinco tipos de zeólita A sintetizadas e três tipos de zeólita A comerciais, sendo medida a capacidade de adsorção das mesmas quando submetidas a ciclos de calcinação e adsorção em meio saturado com água e à temperatura controlada.

Para o estudo da estabilidade da estrutura cristalina após os ciclos de dessorção e adsorção, foram utilizados a análise de difração de raios x.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais adsorventes utilizados foram cinco zeólita A sintetizadas a partir de metacaulim e três zeólita A comerciais, sendo utilizado como adsorbato a água destilada.

Adsorção

Inicialmente pesaram-se aproximadamente dois gramas de cada zeólita em balança analítica que foram colocadas em cadinhos de porcelana e levados a um forno mufla a uma temperatura de 350 °C por 2 horas, para total remoção do adsorbato. Posteriormente, levaram-se esses materiais a um dessecador até que o mesmo atingisse temperatura ambiente e após, foi pesado para verificar a perda de água adsorvida, e em seguida alocado em um ambiente saturado de água destilada. No decorrer desta etapa foram feitas medidas de ganho de massa em determinado tempo durante 24 horas à temperatura de 24°C, para caracterização da propriedade da adsorção.

Difração de Raios-X

Ao nível qualitativo, a Difração de Raios-X é a técnica mais usada na identificação das formas cristalinas de um sólido.

A identificação mineralógica das amostras das zeólita A, para comprovação da estabilidade da estrutura cristalina após os ciclos de adsorção, foi realizada através de Difração de Raios-X, método do pó.

Foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical e com tubo de Raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni. Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de 5° a 75° 2 θ , voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Geociências, UFPA. A aquisição dos dados foi realizada com software X Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com software X Pert High

Score versão 2.1b, também da PAnalytical, consultando o banco de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICDD (International Center for Diffraction Data).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adsorção

A Tabela 1, apresenta uma comparação da capacidade de adsorção durante o ciclo um entre as zeólitas A sintetizadas experimentalmente e as zeólitas A comerciais. A Tabela 1 mostra que se pode dividir esse estudo em dois grupos distintos, o grupo de zeólitas comerciais (Zeoch Esfera, Zeoch Pellet e ZA França Esfera) onde a capacidade de adsorção esteve na média de 22,7 % e o grupo das zeólitas A sintetizadas (ZA, A2, ZA A3, ZA A4, ZA, A5) que apresentaram uma capacidade de adsorção em média de 10% sendo que a zeólita A ZA1 apresentou valores adsorventes próximos da média do grupo das zeólitas A comerciais.

Tabela 1 – Ciclos 1 de adsorção comparação entre zeólitas A sintetizadas e comerciais.

Tempo (horas)	ZA A1 Massa (%)	ZA A2 Massa (%)	ZA A3 Massa (%)	ZA A4 Massa (%)	ZA A5 Massa (%)	ZEOCH ESFERA Massa (%)	ZEOCH PELLET Massa (%)	FRANCA ZA ESF. Massa (%)
2	7,28	7,33	6,85	7,27	7,66	6,05	5,66	7,32
4	14,14	9,44	10,64	11,61	11,17	13,08	12,73	13,98
6	17,68	9,44	12,64	11,66	11,32	20,31	15,22	15,86
8	19,98	9,68	12,81	11,72	12,40	21,10	19,66	18,39
24	20,47	10,38	13,31	12,35	14,43	24,25	21,59	22,40

A Tabela 2 apresenta os valores comparativos entre os ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA1. A Tabela 2 nos permite afirmar que ocorreram pequenas perdas percentuais em todos os ciclos de adsorção, e que a saturação máxima em relação ao ganho de massa pela adsorção comparando o ciclo 1 e o ciclo 10, embora com um decréscimo de 2,96% obteve-se uma redução de t = 24horas para t = 8 horas. Comparação que é válida para as zeolitas ZA A2, ZA A3, ZA A4 e ZA A5 que apresentaram decréscimo de 2,66%, 2,68%, 2,03% e 2,84% referentes as tabelas 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 2 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA1

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	7,28	6,03	6,74	6,33	5,76	5,87	5,69	5,68	5,60	5,66
4	14,14	13,36	13,73	13,35	13,49	12,43	11,27	11,06	10,31	10,28
6	17,68	16,73	16,07	16,65	16,80	16,06	15,12	15,07	14,81	14,57
8	19,98	17,97	17,72	17,36	17,73	17,71	17,52	17,48	17,23	17,37
24	20,47	19,03	19,79	17,56	17,94	17,99	17,97	17,83	17,56	17,51

Tabela 3 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA2

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	7,33	6,79	6,99	6,45	6,87	6,42	6,67	5,86	5,20	5,12
4	9,44	8,74	9,11	7,16	7,41	7,62	7,39	7,23	7,34	7,28
6	9,44	8,77	9,13	7,22	7,41	7,67	7,46	7,31	7,59	7,42
8	9,68	8,82	9,21	7,27	7,51	7,72	7,54	7,31	7,60	7,56
24	10,38	9,06	9,52	7,89	7,85	7,77	7,68	7,54	7,76	7,72

Tabela 4 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA3

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	6,85	5,32	6,12	5,76	5,59	5,83	5,95	5,66	5,66	5,68
4	10,64	10,51	10,31	10,19	10,03	10,33	10,47	10,44	9,61	9,57
6	12,64	11,73	11,27	11,03	11,25	11,56	11,61	11,41	10,56	10,52
8	12,81	11,95	11,31	11,11	11,29	11,63	11,71	11,41	10,61	10,56
24	13,31	12,79	12,35	11,21	11,39	11,67	11,79	11,57	10,76	10,63

Tabela 5 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA4

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	7,27	6,78	6,53	5,09	5,85	5,81	5,29	5,38	5,48	5,42
4	11,61	10,81	10,58	9,59	10,61	10,93	10,96	10,92	9,63	9,58
6	11,66	10,84	10,67	10,46	10,78	11,06	11,14	11,03	10,21	10,23
8	11,72	10,93	10,75	10,52	10,84	11,08	11,21	11,02	10,22	10,25
24	12,35	12,49	13,17	11,59	10,91	10,18	10,08	10,14	10,33	10,32

Tabela 6 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA5

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	7,66	6,21	6,26	5,41	5,62	5,55	5,97	5,72	5,73	5,71
4	11,17	10,71	10,93	10,16	10,99	11,37	11,56	11,47	11,38	11,42
6	11,32	10,77	10,95	11,04	11,39	11,81	11,85	11,58	11,46	11,45
8	12,40	10,79	11,02	11,12	11,48	11,83	11,93	11,57	11,53	11,52
24	14,43	13,23	13,47	11,21	11,54	11,96	12,05	11,73	11,63	11,59

As Tabelas 7, 8 e 9 fazem referência aos valores comparativos entre os ciclos de adsorção em relação às zeólitas Zeoch Esfera, Zeoch Pellet e ZA França Esfera respectivamente. As tabelas 7, 8 e 9 nos permitem afirmar que ocorreram pequenas perdas percentuais em todos os ciclos de adsorção, e que as saturações máximas tiveram pequenos decréscimos de 3,97%, 4,08 e 4,29% respectivamente. Correlacionando com as zeólitas A sintetizadas, demonstraram um comportamento diferenciado mantendo sua saturação máxima em t = 24 horas mesmo apresentando perdas percentuais um pouco mais elevadas.

Tabela 7 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita Zeoch Esfera

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	6,05	5,43	5,42	5,41	5,16	5,53	5,81	4,19	4,31	4,23
4	13,08	10,89	10,03	10,77	10,22	10,29	10,17	10,69	8,81	8,76
6	20,31	18,67	17,76	14,24	14,79	14,90	14,70	14,32	14,58	14,57
8	21,10	19,93	18,93	18,64	18,11	18,62	17,28	17,10	16,89	16,75
24	24,25	22,32	22,16	20,18	20,49	20,58	20,89	20,14	20,30	20,28

Tabela 8 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita Zeoch Pellet

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	5,66	4,98	4,48	4,00	4,09	5,37	6,62	3,69	3,94	3,87
4	12,73	9,92	8,38	8,95	10,33	10,24	10,48	8,73	7,92	7,91
6	15,22	13,47	13,38	13,31	13,49	13,68	13,56	13,12	13,04	12,98
8	19,66	16,72	16,57	16,35	16,96	16,20	16,31	15,75	15,05	14,96
24	21,59	20,15	19,77	18,92	18,06	18,36	18,43	18,11	17,54	17,51

Tabela 9 – Ciclos de adsorção em relação à zeólita ZA França Esfera

Tempo (hs)	Ciclo1 Massa (%)	Ciclo2 Massa (%)	Ciclo3 Massa (%)	Ciclo4 Massa (%)	Ciclo5 Massa (%)	Ciclo6 Massa (%)	Ciclo7 Massa (%)	Ciclo8 Massa (%)	Ciclo9 Massa (%)	Ciclo10 Massa (%)
2	7,32	6,18	5,39	4,72	4,20	6,99	6,29	4,36	5,79	5,54
4	13,98	12,30	10,16	10,46	11,60	10,91	10,32	10,69	9,72	9,66
6	15,86	14,97	14,79	14,67	14,65	14,21	13,29	12,78	12,35	12,27
8	18,39	16,94	16,82	16,64	16,65	16,68	16,39	15,34	14,42	14,47
24	22,40	21,19	20,34	17,98	18,26	18,21	18,43	18,01	18,07	18,11

Difração de Raios X

A análise de difração de raios-X (Figura 1) demonstrou que após os 10 ciclos de aquecimento para dessorção e posterior adsorção, a estrutura cristalina foi mantida intacta na zeólita A1, servindo como referencia ao que foi observado em todas as amostras de zeólitas A estudadas.

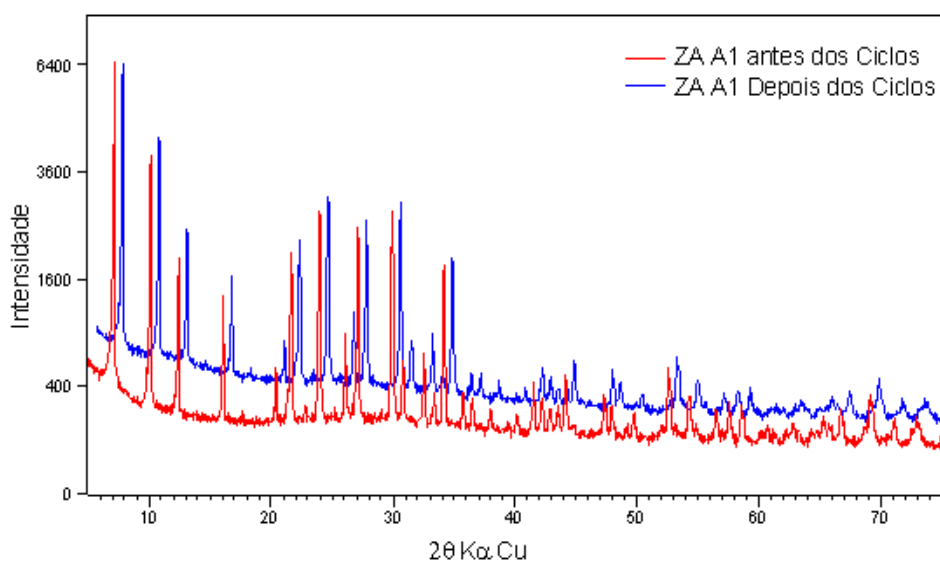


Figura 1 – Difratograma comparativo do antes e depois dos ciclos – ZA A1

CONCLUSÕES

Nas amostras em geral o que se observou foram perdas de aproximadamente 30% na capacidade de adsorção ao final dos realizados ciclos realizados.

O processo de adsorção cíclica não exerceu nenhuma mudança significativa na estrutura cristalina das zeólitas fato comprovado pela análise de difração de raios-X.

As zeólitas industriais utilizadas com materiais de referência apresentaram melhor desempenho em termos de adsorção em relação a 4 zeólitas sintetizadas no laboratório e apenas uma apresentou características compatíveis com as zeólitas comerciais.

REFERÊNCIAS

1. BRECK, D. B.; ***Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use.*** A Wiley- Interscience publication, 1973.
2. CLARKE, C. *Zeolites: Take off for the Tuff Guys; Industrial Minerals*, p. 21-32. Feb. 1980.
3. Da Luz, A. B.; Zeólita: propriedades e usos industriais. Série tecnologia mineral, v.68, p.35, 1995. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.
4. FOUST, A. S. et al. ***Princípios das Operações Unitárias.*** 2. ed. Pennsylvania:JC, 1982.
5. SCHVARTZMAN, M. M. Caracterização de zeólitas e de Leitos Adsorvedores. In: 1º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, Fortaleza, CE, 1997.
6. MAIA, A. A. B.; ***Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente.*** 2007, 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, CT/PA, Belém.

ADSORPTION CAPACITY OF ZEOLITE A

ABSTRACT

The main characteristics of the zeolites are the uniformity of their pore size and channels that depend of the type of formed structure during synthesis. This open structure (pores and channels) posses cations and water molecules which allow the ionic exchange and reversible hydration respectively making of this material an excellent adsorbents. The goal of this work was to measure the adsorption capacity of a synthesized zeolite A (synthesized and commercial) after adsorption in saturated atmosphere (100% of moisture) at 24°C. A gradual loss of adsorption capacity was observed for both zeolites (synthesized and commercial) in all cycles of adsorption studied.

Key words: adsorption, zeolite A, *ionic exchange*