

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Larissa Bento Bortolatto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA Y COM  
FONTES ALTERNATIVAS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Florianópolis

2014



Larissa Bento Bortolatto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA Y COM  
FONTES ALTERNATIVAS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química  
para a obtenção do Grau de mestre em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral  
Kuhlen

Universidade Federal de Santa Cata-  
rina

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Ana  
Pignatel Marcon Martins

Universidade do Sul de Santa Catarina

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Bortolatto, Larissa Bento

Síntese e Caracterização de Zeólita Y com Fontes Alternativas de Silício e Alumínio; orientador, Nivaldo Cabral Kuhen - Florianópolis, SC, 2014  
98 p. ; 21 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Síntese. 3. Zeólita Y. 4. Metacaulim I. Nivaldo Cabral Kuhen. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. III. Título

Larissa Bento Bortolatto

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA Y COM FONTES ALTERNATIVAS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 26 de junho 2014.

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhén  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Orientador

---

Profa. Dra. Maria Ana Pignatelli Marcon Martins  
Universidade do Sul de Santa Catarina  
Coorientadora

### **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori  
Universidade Comunitária da Região de Chapecó

---

Profa. Dra. Heloísa Regina Turatti Silva  
Universidade do Sul de Santa Catarina



Dedico esta dissertação a todas as pessoas que fazem parte de minha vida, pois me transmitiram muito carinho, apoio, atenção, incentivo e oração, impulsionando-me e permitindo que eu obtivesse forças para enfrentar os desafios e permanesse sempre com um sorriso no rosto.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida. Com sua infinita sabedoria fez cruzar em meu caminho, pessoas extremamente especiais que contribuíram no decorrer desse processo e a quem devo muita gratidão:

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo aprendizado e oportunidade.

Ao professor Nivaldo, pela orientação, incentivo e paciência.

À professora Maria Ana, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou através de seus ensinamentos. Quando “crescer”, eu quero ser como você!

Ao professor Riella, pelos ensinamentos, por toda a liberdade de trabalho e por me receber de portas abertas em seu laboratório.

Aos professores que aceitaram compor minha banca de defesa.

À minha Mãe, pelo amor e apoio incondicional. Você é minha fortaleza.

À minha família, sempre presente, torcendo pelo meu sucesso.

Ao meu irmão de coração, Diego Bittencourt Machado, que nunca mediu esforços e madrugadas para me ajudar. Sempre com muita paciência, apontando uma solução simples para os meus problemas que pareciam ser gigantes. Obrigada por me aturar e me acolher em sua casa.

Ao Anderson Reus Trevisol, que, mesmo distante, apoiou-me com muita atenção e carinho.

Às amigas Deyse Delavi e Carla Margarete Ferreira dos Santos,

que estiveram ao meu lado nos momentos cruciais desta dissertação e pela incrível disponibilidade oferecida. Vocês foram simplesmente essenciais.

Aos meus colegas de trabalho do Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), por todo o auxílio e agradável convívio. Em especial, aquelas que diretamente me incentivaram: Rozineide Boca Santa, por sempre estar disposta a ensinar e aconselhar. A Jarina Moreira, por todo auxílio e todo esse tempo de convivência que foi suficiente para estabelecer uma grande amizade.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos (LCP), pela troca de conhecimento e amizade.

*Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importam quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.*

(Dalai Lama)



## RESUMO

A síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício e alumínio são rotas promissoras para a obtenção de materiais zeolíticos. Tais materiais normalmente são aplicados em processos catalíticos, adsortivos seja para obtenção de novos produtos ou para processos de purificação e separação dos mesmos. Visando à obtenção de um material com características ambientalmente corretas, a presente pesquisa concentrou-se no estudo de uma rota eficaz e viável para a síntese de zeólitas Y, a partir de diferentes fontes de silício e alumínio. Como matéria-prima foram empregados reagentes analíticos e dois tipos de metacaulim, metacaulim resíduo (MCR) e metacaulim (MC). Além disso, foi realizado um planejamento experimental como ferramenta para avaliar a significância dos efeitos dos parâmetros tempo e temperatura na cristalização das zeólitas, com reagentes analíticos. As matérias-primas, bem como os produtos obtidos, foram caracterizadas por um conjunto de técnicas: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TG/DTG), Análise de área superficial BET, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos através das análises de caracterização foram satisfatórios e demonstraram que a rota, por meio de reação hidrotermal desenvolvida para a síntese de zeólitas Y é bastante eficaz. As zeólitas sintetizadas foram comparadas com uma zeólita comercial, obtendo-se resultados promissores e comprovando a eficiência da metodologia proposta. Para o planejamento, como resultado, o tempo mostrou-se um fator fundamental para a cristalinidade do material zeolítico.

**Palavras-chave:** Síntese. Zeólitas Y. Metacaulim.



## ABSTRACT

The synthesis of zeolites from alternative sources of silicon and aluminum are promising routes to obtaining zeolitic materials. Such materials are typically applied in catalytic and adsorptive processes, to obtain new products and at separation and purification processes. In order to obtain a material with environmentally friendly features, this research focused on the study of an effective and viable route for the synthesis of zeolite Y, from different sources of silicon and aluminum. In this research was used two types of metakaolin, metakaolin residue (MCR) and metakaolin (MC). An experimental design was carried out as a tool to evaluate the effects of time and temperature parameters and they influence on the crystallization of zeolites with analytical reagents. The raw materials and the products obtained were characterized by a set of techniques: X-Ray Fluorescence (XRF), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TG / DTG), BET surface area analysis, scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy with field emission (SEM / FEG) and transmission electron microscopy (TEM). The results obtained through the analysis and characterization showed that the route through hydrothermal reaction developed for the synthesis of zeolite Y is significantly efficient. The synthesized zeolites were compared with a commercial zeolite to yield promising results, thus proving the efficiency of the proposed method. As a result of experimental planning, the time was verified to be a key factor to the crystallinity of the zeolitic material.

**Keywords:** Synthesis. Zeolite Y. Metakaolin.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação gráfica da estrutura da zeólita com o sódio como cátion de compensação. ....	28
Figura 2.2	Unidades Secundárias de Construção encontradas em zeólitas.....	29
Figura 2.3	Representação gráfica da estrutura da zeólita em função do tamanho de poros.....	32
Figura 2.4	Diâmetro de poro da estrutura FAU.....	32
Figura 2.5	Processo de síntese hidrotermal de zeólitas.....	36
Figura 2.6	Metacaulinização: eliminação estrutural dos grupos hidroxilas.....	42
Figura 2.7	Representação da zeólita Y.....	43
Figura 2.8	Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros da zeólitas X e Y.....	44
Figura 3.1	Fluxograma generalizado das etapas experimentais...	45
Figura 3.2	Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para realização dos processos de sínteses. ...	47
Figura 3.3	Rota de síntese da zeólita Y.....	47
Figura 3.4	Esquema com as principais etapas empregadas para obtenção da zeólita Y.....	49
Figura 3.5	Rota de síntese da zeólita Y com metacaulim.....	53
Figura 4.1	Comparação dos difratogramas da zeólita Y sintetizada e da zeólita Y comercial.....	61
Figura 4.2	Espectro de FTIR da zeólita Y sintetizada e comercial.....	62
Figura 4.3	TG/DTG da zeólita Y sintetizada.....	63
Figura 4.4	TG/DTG da zeólita Y comercial.....	63
Figura 4.5	MEV das zeólitas sintetizada e comercial.....	65
Figura 4.6	MEV-FEG das zeólitas sintetizada e comercial.....	66
Figura 4.7	MET das zeólitas sintetizada e comercial.....	66
Figura 4.8	Diagrama de Pareto dos efeitos para o modelo de cristalinidade.....	68
Figura 4.9	Gráfico de valores observados por valores preditos....	69
Figura 4.10	Gráfico de superfície de resposta para cristalinidade da zeólita Y.....	70

Figura 4.11	Espectros de DRX para o caulim e metacaulim resíduo (MCR).....	72
Figura 4.12	Espectros de DRX do caulim e metacaulim (MC).....	73
Figura 4.13	Espectros de absorção na região do infravermelho para o metacaulim MCR e MC.....	74
Figura 4.14	Imagens de MEV de caulim e metacaulim (MC).....	75
Figura 4.15	Espectros de DRX das zeólitas Y a partir de MCR e MC.....	77
Figura 4.16	FTIR das zeólitas a partir de metacaulim MCR e MC.....	78
Figura 4.17	Análise termogravimétrica das zeólitas obtidas a partir de metacaulim MCR.....	79
Figura 4.18	Análise termogravimétrica das zeólitas obtidas a partir de metacaulim MC.....	80
Figura 4.19	Microscopia eletrônica de varredura da zeólita MCR e MC.....	81
Figura A.1	DRX das zeólitas e dos <i>cards</i> 76045 e 153345, tomados como referência.....	96
Figura A.2	Refinamento de Rietveld da zeólita sintetizada, em azul a linha da diferença do difratograma calculado e observado.....	97
Figura A.3	Refinamento de Rietveld da zeólita comercial, em azul a linha da diferença do difratograma calculado e observado.....	97
Figura A.4	Refinamento de Rietveld, picos que não foram ajustados.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação das zeólitas a partir das unidades secundárias de construção. ....	30
Tabela 2.2	Classificação quanto ao teor de sílica na rede. ....	30
Tabela 2.3	Componentes usados na síntese de zeólitas. ....	40
Tabela 3.1	Variáveis investigadas (Tempo e Temperatura). ....	50
Tabela 3.2	Planejamento fatorial $3^2$ , total de 9 experimentos. ....	50
Tabela 3.3	Nomenclatura das zeólitas Y sintetizadas. ....	51
Tabela 3.4	Técnicas analíticas aplicadas para caracterização dos materiais, indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados. ....	58
Tabela 4.1	Composição química por FRX na forma de óxidos das zeólitas. ....	60
Tabela 4.2	Relação Si/Al de algumas zeólitas. ....	60
Tabela 4.3	Análise de área específica superficial BET para zeólita sintetizada e comercial. ....	64
Tabela 4.4	Resultados do planejamento para a cristalinidade (em percentagem) do material zeolítico. ....	67
Tabela 4.5	Valores de análise de variância (ANOVA), modelo com correlação quadrática ( $R^2$ ) de 0,93. ....	68
Tabela 4.6	Composição química dos metacaulins, MCR e MC. ....	71
Tabela 4.7	Composição química por FRX dos metacaulins, MCR e MC. ....	76
Tabela 4.8	Relação Si/Al da zeólitas Y analisadas. ....	76
Tabela 4.9	Análise de BET para zeólita sintetizada a partir de MCR e MC. ....	80
Tabela 4.10	Resumo dos resultados da caracterização das zeólitas Y obtidas. ....	82
Tabela A.1	Informações das estruturas cristalinas usadas para executar o programa GSAS. ....	95



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicado).....	28
IZA	<i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólita) .....	28
USC	Unidades Secundárias de Construção.....	29
SAR	<i>Silica alumina ratio</i> (Razão de sílica e alumina).....	30
CENTEC	Centro Tecnológico .....	46
UNISUL	Universidade do Sul de Santa Catarina.....	46
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão .....	46
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina.....	46
PTFE	Politetrafluoretileno – Teflon .....	47
MCR	Metacaulim resíduo .....	52
MC	metacaulim .....	52
FRX	Fluorescência de Raios-X .....	53
DRX	Difração de Raios-X .....	53
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	53
TG	Termogravimetria.....	53
BET	Análise de área superficial de Brunauer, Emmett e Teller .....	53
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.....	53
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo .....	53
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ...	54
LCP	Laboratório de Controle de Processos .....	55
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras.	59



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	25
1.1 OBJETIVOS .....	26
1.1.1 Objetivo Geral .....	26
1.1.2 Objetivos Específicos .....	26
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	27
2.1 ZEÓLITA .....	27
2.1.1 Histórico .....	27
2.1.2 Estrutura e Classificação .....	28
2.1.2.1 Zeólitas Naturais .....	31
2.1.2.2 Zeólitas sintéticas .....	31
2.1.2.3 Tamanho do microporo .....	31
2.1.3 Propriedades .....	33
2.1.3.1 Troca Iônica .....	34
2.1.3.2 Peneira molecular .....	34
2.1.3.3 Catalisador .....	34
2.1.4 Condições de síntese de zeólitas .....	34
2.1.4.1 Síntese sob condições hidrotérmicas .....	35
2.1.4.2 Mecanismos de formação das zeólitas .....	36
2.1.4.2.1 Etapa de indução .....	36
2.1.4.2.2 Etapa de nucleação .....	37
2.1.4.2.3 Etapa de Crescimento – Cristalização .....	37
2.1.4.3 Controle das variáveis na síntese de zeólitas .....	38
2.1.4.4 Fontes de silício e alumínio comumente usadas na sínteses das zeólitas .....	39
2.1.4.4.1 Resíduo do poupamento de papel branco .....	40
2.1.4.4.2 Caulim .....	41
2.1.4.4.3 Metacaulim .....	42
2.2 ZEÓLITA Y .....	42
2.3 CRISTALINIDADE DE MATERIAIS .....	43
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	45
3.2 ZEÓLITA Y A PARTIR DE REAGENTES ANALÍTICOS ..	46
3.2.1 Materiais de partida .....	46
3.2.2 Metodologia da reação de síntese a partir de re- agentes analíticos .....	46
3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO .....	48
3.3.1 Definição das variáveis do planejamento .....	48

3.3.2	Obtenção dos modelos estatísticos	50
3.3.3	Nomenclatura para as zeólitas	51
3.4	ZEÓLITA Y A PARTIR DE FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO	52
3.4.1	Materiais de partida	52
3.4.2	Metodologia da reação de síntese a partir de reagentes alternativos	52
3.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	53
3.5.1	Espectrometria de fluorescência de raios-X	54
3.5.2	Difração de raios-X (DRX)	54
3.5.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	54
3.5.4	Análise termogravimétrica TG/DTG	55
3.5.5	Determinação de área específica BET	55
3.5.6	Microscópio eletrônico de varredura convencional (MEV)	56
3.5.7	Microscópio eletrônico de varredura com emissão de cam-po (MEV/FEG)	57
3.5.8	Microscópio eletrônico de transmissão (MET)	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	ZEÓLITA Y A PARTIR DE REAGENTES ANALÍTICOS	59
4.1.1	Análise química	59
4.1.2	Análise mineralógica	60
4.1.3	Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)	61
4.1.4	Análise térmica (TG/DTG)	63
4.1.5	Análise de área específica BET	64
4.1.6	Análise morfológica	65
4.1.6.1	MEV	65
4.1.6.2	MEV/FEG	65
4.1.6.3	MET	66
4.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO	67
4.2.1	Planejamento experimental	67
4.3	ZEÓLITA Y A PARTIR DE FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO	71
4.3.1	Análises das matérias-primas	71
4.3.1.1	Análise química	71
4.3.1.2	Análise mineralógica	72
4.3.1.3	Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)	74
4.3.1.4	Análise morfológica - MEV	75
4.3.2	Análise química	75
4.3.3	Análise mineralógica	77



4.3.4	Análise dos espectros de infravermelho (FTIR).....	78
4.3.5	Análise térmica (TG/DTG) .....	79
4.3.6	Análise de área específica BET .....	80
4.3.7	Análise morfológica - MEV .....	81
4.4	RESUMO DOS RESULTADOS .....	82
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>83</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	84
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>85</b>
	<b>APÊNDICE A - Refinamento das Estruturas Cristalinas</b> através do Método de Rietveld .....	<b>95</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente é fundamental no mundo atual e por isso os métodos de preservação ambiental estão cada vez mais presentes. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas, com o intuito de desenvolver novos materiais para o uso, como peneiras moleculares, adsorção de gases, trocadores iônicos e catalisadores.

As zeólitas, devido às suas propriedades físico-químicas e morfológicas, são materiais promissores que podem ser aplicados para o desenvolvimento de tecnologias de alta eficiência, que possam contribuir com a manutenção e a sustentabilidade do meio ambiente. (PACE; MONTES; RODRIGUES, 2000)

Atualmente, são conhecidos mais de 119 tipos de estruturas zeolíticas, podendo-se destacar a zeólita Y da classe das faujasitas com grande importância industrial. (IZA, 2014)

Segundo (SCHEIBER et al., 2014), zeólitas Y são formadas por cristais de aluminossilicato, com aspecto de um pó muito fino, caracterizadas pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais. Sendo empregadas como adsorventes seletivos nos processos de separação e purificação de hidrocarbonetos, e, em sua forma ácida, são o principal componente de catalisadores utilizados em craqueamento de petróleo.

As matérias-primas normalmente utilizadas como fonte de silício e alumínio para as sínteses dessas zeólitas, são o silicato de sódio e o aluminato de sódio. Porém existe uma grande variedade de fontes alternativas que podem ser usadas, como caulim, cinzas de carvão mineral e casca de arroz, produtos esses com abundância no Brasil (RIGO et al., 2009). Um dos segmentos industriais que é responsável por uma parcela considerável de resíduos produzidos são as indústrias de papel e celulose.

Várias alternativas de reaproveitamento integral ou parcial desses resíduos vêm sendo estudadas visando à redução do impacto causado no meio ambiente. Uma das alternativas, aplicada neste trabalho, é a utilização do caulim como fonte de metacaulim para a produção de zeólita Y, sendo que esse é uma excelente matéria-prima de partida, pois é fonte de silício e alumínio.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese da zeólita Y, utilizando como fonte de silício e alumínio, reagentes analíticos e metacaulim. Foi empregado, ainda, um planejamento estatístico de experimentos, como ferramenta para avaliar os efeitos dos

parâmetros tempo e temperatura na cristalinidade da zeólita.

No trabalho, o capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao estudo e apresenta aspectos gerais relacionados às zeólitas, considerando sua descoberta e o que motivou o seu desenvolvimento, as formas de síntese, suas características e principais aplicações. As descrições dos experimentos conduzidos, bem como as análises realizadas, encontram-se no capítulo 3. Os resultados obtidos, assim como a discussão desse, estão apresentadas no capítulo 4. Por fim, as considerações finais constam no capítulo 5.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um processo alternativo da síntese de zeólitas Y, a partir de reagentes analíticos e caulim como fontes alternativas de silício e alumínio.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Comparar a zeólita Y a partir de reagentes analíticos com as características físicas e químicas da zeólita Y comercial;
- Avaliar o efeito e otimizar as condições de tempo de síntese e temperatura com vistas no maior grau de cristalinidade;
- Caracterizar química e fisicamente a matéria-prima oriunda do resíduo de celulose e de jazida;
- Comprovar a formação do material zeolítico através da caracterização físico-química, morfológica e estrutural.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, estão apresentadas as considerações relevantes para o contexto deste trabalho disponíveis na literatura. Para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica acerca das zeólitas, comenta-se a determinação da estrutura cristalina, classificação, principais propriedades, condições de sínteses e importantes aplicações que as tornam materiais com alto valor agregado.

### 2.1 ZEÓLITA

#### 2.1.1 Histórico

O termo genérico ‘zeólita’, é formado pela associação de palavras (zein+lithos), que significa ‘pedra que ferve’. Esse nome deu-se ao verificar que, sob aquecimento, parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água (GUINNET; RIBEIRO, 2004).

As zeólitas já são conhecidas há mais de 250 anos e ocorrem naturalmente. Foram reconhecidas, pela primeira vez, em 1756, com a descoberta da Estilbita por Axel Cronsted. Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar, em 1925, que a zeólita Chabazita adsorvia moléculas menos volumosas e rejeitava as mais volumosas, até então as zeólitas despertavam pouco interesse, quando, em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular (GUINNET; RIBEIRO, 2004) (LUZ, 1995).

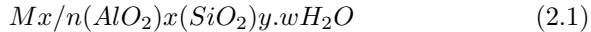
Nas décadas de 40 e 50, as pesquisas foram intensificadas, devido ao reconhecimento do potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Com o crescente interesse pelos materiais microporosos, as pesquisas foram estimuladas, levando ao descobrimento de novas estruturas. Em 1948, R. M. Milton e D. W. Breck descobriram algumas zeólitas que se tornaram comercialmente importantes, tais como as zeólitas A, X e Y (GUINNET; RIBEIRO, 2004).

Hoje, são conhecidas cerca de 800 diferentes zeólitas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, descritas por códigos de três letras, segundo União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*), geralmente referenciando ao nome do mineral que origina a zeólita. Esses códigos estão listados no livro *Atlas of Zeolites Framework Types*, publicado pela Associação Internacional de Zeólita (IZA – *International*

*Zeolite Association*).

### 2.1.2 Estrutura e Classificação

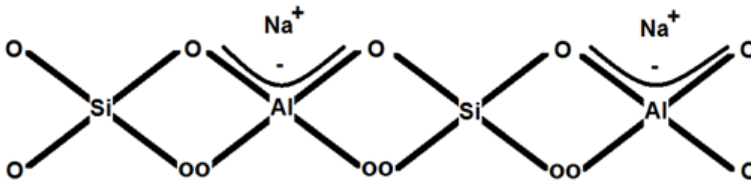
A estrutura cristalina de uma zeólita compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (de  $AlO_4$  ou  $SiO_4$ ) ligados entre si pelos átomos de oxigênio em comum, sendo que os átomos de Si e Al ocupam o centro e os de O ocupam os vértices. Como o alumínio é trivalente, gera em si uma carga negativa que é balanceada por cátions de compensação, que podem ser Na, Ca, K. Os átomos de Si e Al ocupam o centro e os de oxigênio ocupam os vértices zA fórmula estrutural, expressa pela cela unitária cristalográfica mostrada na equação 2.1.



onde  $M$  é o cátion trocável de valência  $n$ ;  $x$  e  $y$  são os números de tetraedros de Si e Al, respectivamente; e  $w$  é o conteúdo de água. (CARVALHO, 2011).

A estrutura zeolítica possui cargas negativas, que são compensadas por íons positivos, chamados de cátions de compensação (Figura 2.1), que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema (BRECK, 1984) (GUINET; RIBEIRO, 2004) (BRAGA; MORGON, 2007). Essa distribuição nos sítios depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003).

Figura 2.1 – Representação gráfica da estrutura da zeólita com o sódio como cátion de compensação.

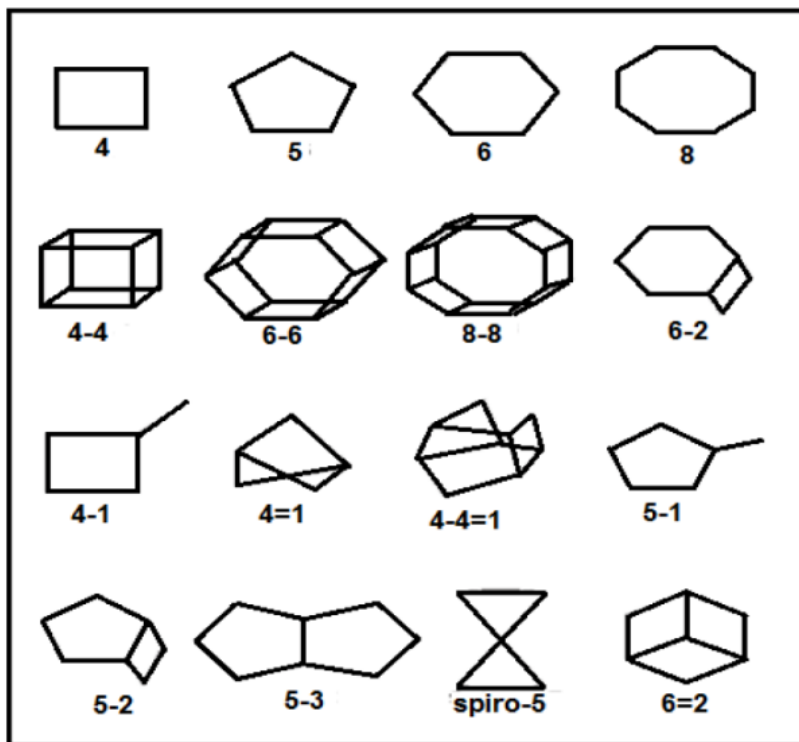


Fonte: Yang (2003).

Em geral, a microestrutura das zeólitas é mais bem descrita através das Unidades Secundárias de Construção (USC), em vez da célula unitária. As USC são os elementos utilizados na construção da

célula unitária da zeólita e consistem em diferentes arranjos dos tetraedros, chamados de unidades primárias de construção. Podem ser usadas diferentes USC para a classificação das zeólitas, como mostrado na Figura 2.2 (LUZ, 1995) (BRAGA; MORGON, 2007).

Figura 2.2 – Unidades Secundárias de Construção encontradas em zeólitas.



Fonte: Luz (1995).

Na Tabela 2.1, são apresentadas as classificações dos sete grupos de zeólitas de acordo com suas estruturas (BRECK, 1984).

Tabela 2.1 – Classificação das zeólitas a partir das unidades secundárias de construção.

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Sodalita, offretita
3	Anel Duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel Duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, chabazita
5	Complexa 4-1 T5O10	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5-1 T8O16	Modernita, epistilbita
7	Complexa 4-1 T10O20	Heulandita, stilbita

Fonte: Luz (1995).

É usual se referir às zeólitas em função do seu teor de silício e alumínio na rede, em bases atômicas, Si/Al, ou como razão molar dos óxidos,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , conhecidos como Razão de sílica e alumina (SAR – *Silica alumina ratio*). Quanto à proporção Si/Al na estrutura, utilizam-se os termos baixa, média e alta sílica, como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação quanto ao teor de sílica na rede.

Quanto ao teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa sílica	1 a 1,5	A e X natural e sintética
Intermediária	~2 a 8	Y sintética, Mordenita natural
Alta sílica	~10	ZSM – 5 sintética

Fonte: Meier e Olson (1992)

As zeólitas naturais são geralmente de baixa sílica, havendo algumas ocorrências de minerais de sílica intermediária (MEIER; OLSON, 1992). As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente, seja por síntese direta ou por modificação termoquímica da estrutura de zeólitas de menor relação Si/Al (CARVALHO, 2011).



### 2.1.2.1 Zeólitas Naturais

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos (MELO; RIELLA, 2010). As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Das 40 espécies naturais conhecidas apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas, incluem-se mordenita, heulandita, phillipsita, erionita, chabazita e faujasita (LUZ, 1995).

### 2.1.2.2 Zeólitas sintéticas

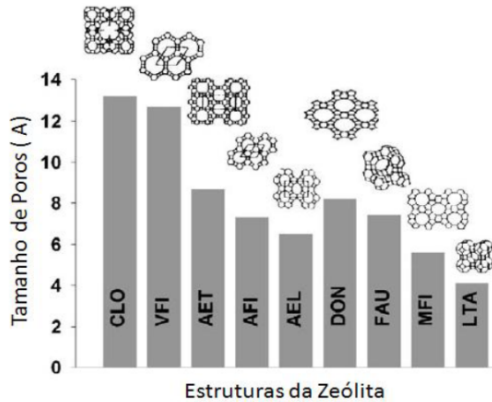
As zeólitas sintéticas são sintetizadas a partir de composição definida sob condições de temperaturas e pressão pré-determinadas, pois, como são controlados os parâmetros de síntese, tem-se um material uniforme. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (MELO; RIELLA, 2010).

### 2.1.2.3 Tamanho do microporo

Os materiais zeolíticos também são classificados em cinco categorias, com base no tamanho da abertura dos poros: sistemas de anéis ligados por oxigênio, contendo oito, dez ou doze membros, sistemas de poros duplos e sistemas mesoporosos. Geralmente, as zeólitas de dez membros possuem abertura dos poros próxima às dimensões de muitas moléculas orgânicas, o que as torna úteis em catálise. Entretanto, nas reações envolvendo moléculas volumosas, é necessário um catalisador zeolítico com abertura de poros maiores, tais como as zeólitas de doze membros ou os sistemas mesoporosos ( TSAI; LIU; WANG, 1999).

Alguns códigos de zeólitas são mostrados no gráfico da Figura 2.3, em que se relaciona o tipo de zeólita com o diâmetro de poros.

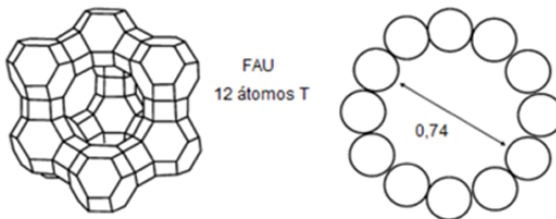
Figura 2.3 – Representação gráfica da estrutura da zeólita em função do tamanho de poros.



Fonte: Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

Na Figura 2.4, é apresentado um exemplo do tamanho do poro da estrutura FAU.

Figura 2.4 – Diâmetro de poro da estrutura FAU.



Fonte: Tasi et al. (2003).

Apesar de úteis, a enorme quantidade de classificações pode causar confusão para muitos pesquisadores. Por isso o critério na escolha de uma zeólita deve ser definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc.) (CARVALHO, 2011).

### 2.1.3 Propriedades

A maioria das propriedades que tornam as zeólitas materiais atraentes estão relacionadas com as suas características estruturais. Na estrutura das zeólitas, os canais e cavidades de dimensões moleculares se interconectam. Nesses, podem ser encontrados íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais.

A estrutura das zeólitas confere as mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como (BRECK, 1984) (LUZ et al., 2005):

- Alta área superficial;
- Alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez, cujos grupos hidroxila são responsáveis pela acidez de Brønsted das zeólitas, e o orbital vazio do átomo de alumínio é o responsável pela acidez de Lewis;
- Complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.
- Adsorção seletiva de moléculas, em que as moléculas lineares são adsorvidas pelas zeólitas, lembrando que o volume excessivo pela molécula ramificada impede a penetração nos poros;
- Propriedades catalíticas estão relacionadas, principalmente, com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.
- Troca iônica, característica que depende do número de átomos de alumínio presente na estrutura que a torna um importante adsorvente.

Todos os fatores mencionados anteriormente fazem com que as zeólitas se tornem materiais únicos. Algumas propriedades, aqui consideradas as mais importantes, serão descritas com mais detalhes.

### 2.1.3.1 Troca Iônica

A troca iônica é uma importante habilidade das zeólitas que se dá devido à sua cristalinidade e sua estrutura bem definida. Existem três propriedades importantes que determinam a aplicação de zeólitas em troca iônica: cinética de troca, capacidade de troca iônica e seletividade do cátion. (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010)

### 2.1.3.2 Peneira molecular

Uma das propriedades mais importantes das zeólitas é a sua capacidade de separar moléculas com base em seu tamanho e forma. As mesmas destacam-se entre as demais devido à sua estrutura cristalina apresentar poros com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis. (BRECK, 1984)

### 2.1.3.3 Catalisador

Zeólitas são catalisadores muito úteis que possuem várias propriedades importantes não encontradas nos catalisadores tradicionais amorfos.

Segundo Luz et al. (2005), a propriedade catalítica está relacionada, principalmente, com a morfologia, superfície ativa, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas, estabilidade térmica e a propriedade de troca catiônica. Isso leva a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro do sistema de microporos (GRIEKEN et al., 2000).

As zeólitas são catalisadores eficientes devido à aproximação forçada entre moléculas reagentes, sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades, provocando o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (AFONSO et al., 2004).

## 2.1.4 Condições de síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas é conhecida por ser um processo complexo em que todos os parâmetros, incluindo composição do gel, temperatura, tempo e natureza dos materiais de partida, contribuem de uma forma

específica para o processo de cristalização (CUNDY; COX, 2003).

Cundy e Cox (2005) definiram a síntese de zeólitas como um processo de reação-cristalização de multifases, geralmente, envolvendo pelo menos uma fase líquida e fases sólidas, tanto cristalinas quanto amorfas. Muitas zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 até 200°C.

Algumas condições, geralmente usadas na síntese, são (FERNANDES, 2006):

- Reagentes com alta reatividade, como géis recentemente co-precipitados ou sólidos amorfos;
- pH relativamente alto conseguido na forma de um hidróxido de metal alcalino ou outra base forte;
- Condições hidrotermais de baixa temperatura, com consequente baixa pressão autógena em pressão de vapor saturada;
- Alto grau de supersaturação dos componentes no gel, conduzindo a nucleação de um grande número de cristais.

#### 2.1.4.1 Síntese sob condições hidrotérmicas

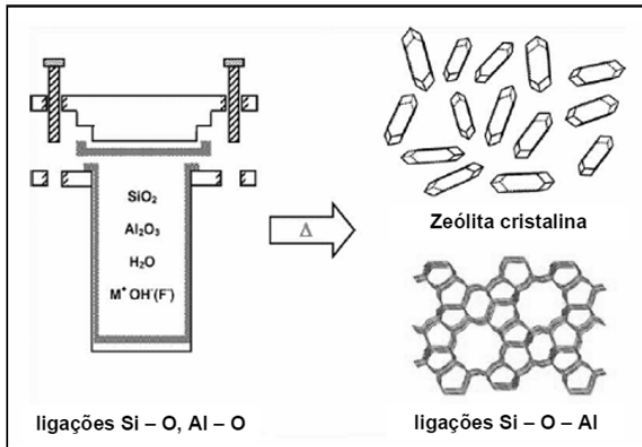
O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos necessários.

A síntese hidrotérmica de zeólitas sofre um processo de transformação: sólido amorfo → espécies em solução → progresso da reação → zeólita cristalina.

Várias zeólitas diferentes podem cristalizar no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , e muitos tipos são formados como fases metaestáveis sob condições hidrotermais (HILDEBRANDO et al., 2012a).

No processo de síntese hidrotérmica de zeólitas, os materiais de partida (ligações Si-O e Al-O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso ( $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{F}^-$ ) em produtos cristalinos (ligações Si-O-Al) nos quais a microporosidade é definida pela estrutura do cristal, como pode ser observado na Figura 2.5, sendo que todo material é submetido à autoclave e, após condições de reação, obtêm-se a zeólita cristalina.

Figura 2.5 – Processo de síntese hidrotermal de zeólitas.



Fonte: Cundy e Cox (2005).

#### 2.1.4.2 Mecanismos de formação das zeólitas

De acordo com Díaz, Fornés e Corma (2006), atualmente, é aceito que o mecanismo de cristalização das zeólitas ocorre em três etapas: a indução, a nucleação e o crescimento.

##### 2.1.4.2.1 Etapa de indução

No período de indução, ocorre o início da etapa de nucleação, durante a qual são formados os primeiros núcleos com os íons presentes no meio (KARGE; WEITKAMP, 1998).

Segundo Cundy e Cox (2005), durante o período de indução, ocorrem vários processos de equilíbrio para a formação do gel amorfo a partir dos precursores. O gel amorfo é transformado em novo material cristalino durante as demais etapas do mecanismo de cristalização. A fase amorfa, formada no período de indução, é classificada em fase amorfa primária e fase amorfa secundária.

A fase amorfa primária é formada no momento em que os reagentes são misturados; em alguns casos, forma-se um gel e, em outros, forma-se uma fase coloidal. Devido à mudança do ambiente químico,

principalmente, pelo aumento do pH, ocorrem reações de hidrólise e condensação dos reagentes, formando vários produtos, tais como aluminossilicatos amorfos, sílica e alumina precipitados e reagentes inalterados. Os processos de formação da fase amorfa primária não ocorrem em equilíbrio, sendo o ambiente químico alterado rapidamente; por isso, nessa etapa, não há necessidade de controle e acompanhamento do pH do meio (CUNDY; COX, 2005).

A partir de certo tempo e com o aumento da temperatura, a fase amorfa primária se transforma na fase amorfa secundária, que é intermediária entre um material amorfo e cristalino e pode ser considerado um estado pseudo-estacionário. Nessa etapa, a relação entre a fase sólida e a solução se aproxima do equilíbrio de espécies silicatos e aluminossilicatos, sendo agora possível o controle do pH (CARVALHO, 2012).

#### *2.1.4.2.2 Etapa de nucleação*

A nucleação consiste na formação dos primeiros elementos do cristal em tamanho muito pequeno. Um dos pontos que influencia significativamente o processo de nucleação é a supersaturação do meio reacional, sendo essa a diferença entre a concentração em um dado instante e a concentração no equilíbrio. Enquanto a supersaturação mantém-se elevada, no início da cristalização, a velocidade de nucleação cresce rapidamente. Quando o sistema se aproxima do equilíbrio, a supersaturação diminui a valores residuais, fazendo com que a velocidade de nucleação atinja um valor desprezível (MELO, 2009).

De acordo com Cundy e Cox (2003), a nucleação de zeólitas é um evento discreto que poderia ser definido como uma fase em que uma transição de volume de um gel semi-ordenado é transformada em uma estrutura, que é, suficientemente, bem ordenada para formar um centro de crescimento. a partir da qual a rede cristalina pode propagar.

#### *2.1.4.2.3 Etapa de Crescimento – Cristalização*

O crescimento dos cristais das zeólitas, em solução, ocorre através da transferência de material da fase líquida, na qual o soluto tem mobilidade nas três dimensões, para a superfície da estrutura cristalina que está sendo formada. Assim as espécies individuais difundem para a superfície do cristal incorporando-se na estrutura cristalina e, em

seguida, há o aumento das dimensões, ocorrendo o crescimento das faces. É possível que tanto a cinética de difusão de soluto quanto a cinética de superfície determinem a taxa de crescimento do cristal zeolítico (KARGE; WEITKAMP, 1998).

A cristalização de soluções, geralmente, ocorre via etapas sequenciais de nucleação, ditadas pela composição da solução. Após isso, segue o crescimento do núcleo pela incorporação de material da solução. A força motriz relacionada à supersaturação coordena o crescimento do cristal e sua taxa de nucleação (THOMPSON, 2001). Outras variáveis que descrevem esse processo são as temperaturas e as pressões. A cristalização também envolve polimerização-despolimerização, solução-precipitação, nucleação-cristalização e outros fenômenos complexos encontrados numa dispersão coloidal aquosa (WILSON, 2001).

#### 2.1.4.3 Controle das variáveis na síntese de zeólitas

De acordo com Cejka et al. (2007), um grande número de fatores influencia a formação de uma fase zeolítica específica, dentre os quais pode-se destacar o tempo e a temperatura de cristalização, a alcalinidade da mistura reacional, e a relação silício e alumínio no meio reacional.

**Tempo de Cristalização:** é um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. Como as zeólitas desejadas, 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. Para isso, o tempo necessita ser otimizado. Dessa forma, para a formação da zeólita, deve-se analisar a cinética e não ter somente como base a termodinâmica. (MELO; RIELLA, 2010)

**Temperatura de Cristalização:** em todo trabalho de síntese de zeólita, uma atenção particular deve ser dada à temperatura de cristalização em função do forte efeito que esta variável exerce na formação das zeólitas. Temperaturas mais altas, geralmente, conduzem à produção de fases mais densas, enquanto temperaturas mais baixas formam estruturas mais abertas. A cinética de cristalização também pode ser modificada com a variação da temperatura utilizada, particularmente, o período de nucleação, que se torna mais curto sob elevada temperatura. (MELO; RIELLA, 2010)



**Relação Silício/Alumínio:** a razão Si/Al, no sistema reacional, apresenta um importante papel na composição e na estrutura do produto cristalizado. No entanto não existe nenhuma correlação quantitativa entre a relação Si/Al inicial da mistura reacional e a relação Si/Al do produto final de síntese. (CARVALHO, 2012)

**Alcalinidade:** segundo Byrappa e Yoshimura (2001), o controle da cristalização, durante a síntese de uma zeólita, depende da alcalinidade do meio em que está sendo sintetizada. Na síntese das zeólitas, o pH é usualmente entre 8 e 12. A função do papel de indicação do pH é juntar, na solução, os óxidos de Al e Si ou hidróxidos, a uma taxa adequada. Consequentemente, o aumento da alcalinidade diminuirá o período de indução e nucleação e aumentará a cristalização da zeólita. Além disso, uma mudança na alcalinidade pode também afetar o tamanho da partícula, como a morfologia das zeólitas.

**Água:** a maioria dos processos de síntese é realizado na presença de água. No caso da síntese de zeólitas, a água é o constituinte essencial da mistura reagente. É o meio que contém as espécies que vão cristalizar, permitindo a transformação da fase amorfa (gel) na fase cristalina (zeólita). (FERNANDES, 2006)

**Vários outros fatores podem influenciar na síntese da zeólita:** Muitos estudos tratam da influência de pequenas quantidades de sais (sais de ferro devem ser excluídos da síntese). Outros estudos tratam da influência da agitação da mistura reacional antes e durante a cristalização e também do uso de recipientes de vidro os quais são atacados pela mistura alcalina e podem reter pequenos cristais. (FERNANDES, 2006)

#### 2.1.4.4 Fontes de silício e alumínio comumente usadas na sínteses das zeólitas

Nos processos de síntese de zeólita, a procura por fontes alternativas de silício e alumínio (Tabela 2.3), mais econômicas, continua a estimular pesquisas visando à utilização de matérias-primas naturais, dentre as quais destacamos as cinzas, vidros vulcânicos, diatomito e argilas (BRECK, 1984) (FERNANDES, 2006) (FAGHIHIAN; GODAZANDEHA, 2009) (JUNIOR, 2011) (IZIDORO et al., 2012).

Tabela 2.3 – Componentes usados na síntese de zeólitas.

Fontes de alumínio	Fontes de Silício
Aluminatos	Silicatos
$\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	Vidros solúveis
$\text{AlO}(\text{OH})$	Sílica sol
Sais de alumínio	Sílica gel
Vidros	Esteres de silício
Sedimentos	Minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas)
Minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas)	Basaltos e misturas de minerais

Fonte: Pace, Montes e Rodrigues (2000).

Conforme Atta, Ajayi e Adefila (2007), tradicionalmente, as zeólitas são comumente produzidas a partir de hidrogéis de aluminatos e silicatos de sódio, entretanto a produção de zeólitas a partir de argilas do tipo caulim, como fonte de sílica e alumina vem sendo continuamente investigada, com resultados positivos.

Diante desse contexto, diversos grupos de pesquisas vêm estudando a preparação de algumas zeólitas a partir de caulim e têm alcançado grandes sucessos na síntese, principalmente, das zeólitas A (LOIOLA, 2006), modernita (MIGNONI; DETONI; PERGHER, 2007), zeólita X (COLINA; LLORENS, 2007), zeólita Y (LIU et al., 2003), ZSM-5 (KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009), entre outras zeólitas. Pois a utilização de matérias-primas de baixo custo, para sintetizar zeólitas, oferece vantagens econômicas sobre padrões químicos sintéticos (KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009).

#### 2.1.4.4.1 Resíduo do poupamento de papel branco

Um dos segmentos industriais que é responsável por uma parcela considerável de resíduos produzidos são as indústrias de papel e celulose. Desde 2011, o Brasil está em quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose, com 13,9 milhões de toneladas produzidas, e está em 9º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo, com a marca de 10,2 milhões de toneladas (BRACELPA, 2013). Assim, este setor contribui significativamente para a ocorrência de impactos ambi-

entais de grandes dimensões, pela quantidade em massa e volume dos resíduos gerados e descartados.

Com a crescente produção de papel e busca na melhoria da qualidade dos produtos, este setor vem gerando diariamente grandes quantidades de resíduos que se tornaram uma preocupação ambiental e econômica (PINHEIRO et al., 2007). Diante deste quadro, várias alternativas de reaproveitamento integral ou parcial destes resíduos veem sendo estudadas visando à redução do impacto causado por eles. Uma das alternativas estudadas é a utilização do caulim presente nestes resíduos como fonte de metacaulim para a produção de zeólitas. Assim, além de diminuir o impacto ambiental que este resíduo causa ao meio ambiente, quando descartado de forma imprópria, agrega-se valor econômico a este resíduo por meio da produção de zeólitas (MELO, 2013).

#### *2.1.4.4.2 Caulim*

Para Grim (1968), caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila de coloração branca, composta, principalmente, do mineral caulinita. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o que corresponde a cerca de 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  (SANTOS, 2011) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

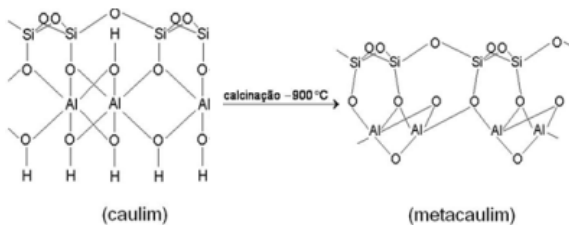
O caulim possui vários usos nas indústrias de papel, cerâmica, borracha, plásticos, dentre outros. É aplicado em pigmento, cerâmicas de alta qualidade, zeólitas de baixa sílica e catalisadores de craqueamento. Muitos autores desenvolveram trabalhos significativos na síntese de diferentes tipos de zeólita, utilizando, como material de partida, o caulim (MELO; RIELLA, 2010).

A presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim, por exemplo, tem um efeito altamente negativo, para isso, é necessário obter um produto com alto valor de alvura para não tornar o mesmo comercialmente competitivo na síntese de zeólita. Por meio de tratamento térmico do caulim, a elevadas temperaturas e tempos pré-determinados, obtém-se o metacaulim (GARDOLINSKI; FILHO; WYPYCH, 2003).

### 2.1.4.4.3 Metacaulim

A metacaulinização, como mostra a Figura 2.6, envolve a calcinação do caulim a uma temperatura de 900°C por 2 horas, sendo que a desidroxilação fornece um produto amorfo, portanto mais reativo (RIGO et al., 2009).

Figura 2.6 – Metacaulinização: eliminação estrutural dos grupos hidroxilas.



Fonte: Loiola (2006).

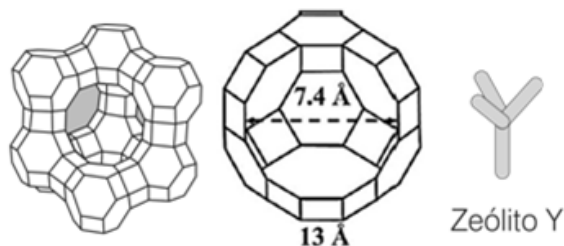
O produto zeolítico mais comum preparado a partir de metacaulim é a zeólita A (relação Si/Al igual a 1); outros tipos de zeólitas com maior relação Si/Al, como mordenita e zeólita X e Y, também podem ser obtidas, para isso, deve-se adicionar ao material de partida uma fonte adicional de sílica ou, então, através de métodos de lixiviação, procura-se retirar certa quantidade do alumínio que compõe a estrutura da caulinita (HILDEBRANDO, 2012b).

## 2.2 ZEÓLITA Y

Durante os anos de 1950 e 1960, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas, contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y. Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado de destilados do petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Os novos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas também ocasionaram um aumento significativo no rendimento na obtenção da gasolina. Assim, dentre as milhares de zeólitas conhecidas e catalogadas, aquelas com estrutura do tipo fau-

jasita (FAU), como a zeólita Y (Figura 2.7), são de grande interesse devido à sua relevância para os processos industriais. (BORGES, 2011)

Figura 2.7 – Representação da zeólita Y.



Fonte: adaptado de Kim e Yoon (2014).

As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina. Ambas são do tipo faujasita (FAU), suas diferenças residem na relação Si/Al intrareticular. Quando essa relação se encontra na faixa de 1 a 1,5, é designada como zeólita X, e, da mesma forma, para valores mais altos, como zeólita Y (PACE; MONTES; RODRIGUES, 2000).

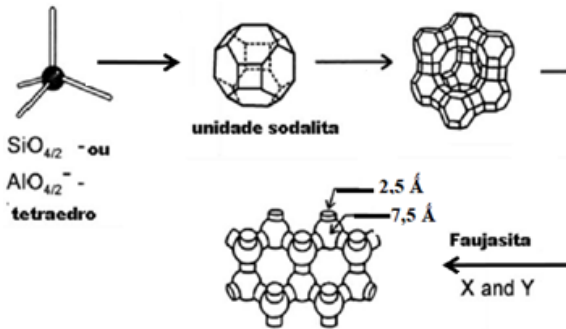
A zeólita Y tem, em sua estrutura, a unidade fundamental sodalita, que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4$  ligadas entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando, assim, uma estrutura microporosa (PACE; MONTES; RODRIGUES, 2000). A Figuras 2.8 representa a formação da zeólita Y e X.

## 2.3 CRISTALINIDADE DE MATERIAIS

O termo estrutura cristalina refere-se à organização dos átomos no interior de um cristal. Um cristal consiste de células unitárias empilhadas ordenadamente e idênticas entre si no que se refere à forma, tamanho e orientação, que se repetem ao longo de toda a estrutura do material. A célula unitária é definida por três arestas convergentes e por três ângulos que formam entre si as direções dessas arestas. A unidade fundamental dessa distribuição é repetida em intervalos regulares, em três dimensões, no interior do cristal. (CALLISTER, 2008)

A caracterização da estrutura cristalina, no que se refere à densidade, volume da célula, distribuição atômica e dimensões da célula unitária, contribuí para o controle do processo de síntese de qualquer

Figura 2.8 – Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros da zeólitas X e Y.



Fonte: Borges (2011).

material cristalino. (MELO, 2013)

O conhecimento quantitativo do teor das fases cristalinas presentes num material é uma informação importante para o controle de microestruturas, bem como para as correlações das propriedades associadas ao processo e ao produto final.

A quantificação das fases é uma etapa fundamental na determinação da estrutura, propriedades e aplicações de um material. Rietveld, em 1969, desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos e a intensidade da radiação de fundo. (RIETVELD, 1967) (SANTOS, 2011) (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 1998)

Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Ruland, em 1961, desenvolveu um método para a determinação da cristalinidade de materiais, que engloba dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor tendência à desordem. (KNISS, 2005)

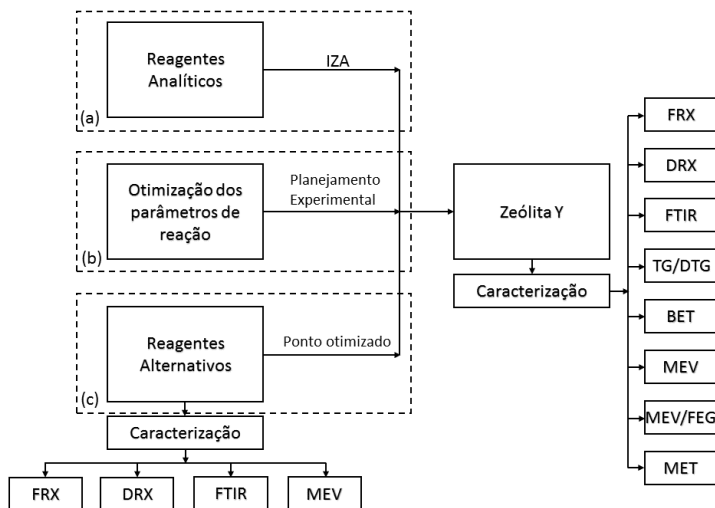
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos e metodologias empregadas para a síntese de zeólita Y, partindo de fontes alternativas de silício e alumínio. Além disso, é apresentado o planejamento experimental utilizado e as técnicas de caracterização executadas.

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A Figura 3.1 mostra o fluxograma geral usado nos procedimentos experimentais com as respectivas etapas.

Figura 3.1 – Fluxograma generalizado das etapas experimentais.



(a) primeira etapa (b) segunda etapa (c) terceira etapa

No processo de síntese da zeólita Y, foram empregadas matérias-primas que podem ser agrupadas segundo a sua origem: as consideradas de origem sintética, representadas pelos reagentes químicos, os quais foram produtos comerciais de grau analítico; e as de procedências naturais, nesse caso, o metacaulim.

A pesquisa foi realizada envolvendo três etapas. Na primeira etapa, a produção de zeólitas Y, empregando reagentes comerciais de grau analítico. Na segunda, a partir de um planejamento experimental, foram avaliadas e otimizadas as variáveis do processo de síntese que influenciam as características das zeólitas.

E, para finalizar, na terceira etapa, foram testadas duas rotas de sínteses, utilizando outra fonte de silício e alumínio, o metacaulim.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Gaseificação do Centro Tecnológico (CENTEC), pertencente à Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL), em Tubarão – SC, e no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis – SC.

## 3.2 ZEÓLITA Y A PARTIR DE REAGENTES ANALÍTICOS

Nesta seção, serão descritos a obtenção das zeólitas, os materiais de partidas que foram empregados na síntese e, por fim, a metodologia de síntese aplicada com reagentes analíticos, conforme os procedimentos descritos pela IZA.

### 3.2.1 Materiais de partida

Os reagentes analíticos empregados foi uma solução de silicato de sódio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (28,7% de  $\text{SiO}_2$ , 8,09%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), produzido pela Manchester Química, utilizado como fonte de silício; aluminato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ), da marca Sigma-Aldrich, como fonte de alumínio; como fonte de sódio utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) em micropérolas, da marca Vetec, usado como agente mineralizador e como fonte de metal alcalino adicionado ao processo. E, como solvente, utilizou-se água deionizada.

### 3.2.2 Metodologia da reação de síntese a partir de reagentes analíticos

As zeólitas foram obtidas através de síntese hidrotérmica realizada em autoclaves de aço inoxidável, revestidas internamente por um vaso de PTFE (politetrafluoretileno – Teflon) com um volume útil de



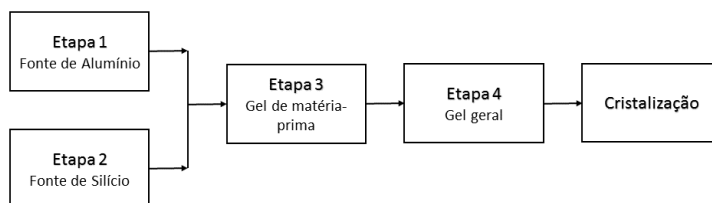
35 mL, projetadas, especificamente, para esse fim (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para realização dos processos de sínteses.



A síntese da zeólita Y foi realizada, seguindo o procedimento IZA (2014), conforme ilustra a Figura 3.3.

Figura 3.3 – Rota de síntese da zeólita Y.



Segundo IZA realiza-se a síntese em 4 etapas:

**Etapa 1** Fonte de alumínio: Foi dissolvido em 19,95 mL de água em 4,07 g de NaOH sob agitação constante até a completa dissolução então foi adicionado 2,09 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  (aluminato de sódio).

**Etapa 2** Fonte de silício: Na solução preparada na etapa 1, foram adicionados 22,72 g de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (28,7% de  $\text{SiO}_2$ , 8,09%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e deixou a solução em agitação moderada até a completa homogeneização, então manteve em repouso a 25 °C por 24 horas.

**Etapa 3** Gel de matéria-prima: Nesta etapa, foi preparada um nova solução, com adição de 0,14 g de NaOH e 13,09 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  em

130,97 g de água deionizada, sob agitação constante até a completa dissolução. Nessa, foram adicionados 142,43 g de solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( 28,7% de  $\text{SiO}_2$ , 8,09%  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

**Etapa 4** Gel geral: Ao gel obtido na etapa 3, de consistência uniforme e coloração branca, foram adicionados 16,50g da solução preparada na etapa 2.

O gel permaneceu em repouso por 24 horas (etapa de envelhecimento necessária para a formação da zeólita Y). Após esse período, o gel foi transferido para uma autoclave e levado à estufa, onde permaneceu por 6 horas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  (tratamento hidrotérmico). Finalmente, o produto sólido foi lavado até pH aproximadamente 9,0 e centrifugado com água, em seguida, a amostra foi seca em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Após esse processo, a amostra foi triturada em um almofariz para posterior caracterização. As etapas estão ilustradas na Figura 3.4, com todos os processos experimentais apresentados.

### 3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO

Segundo Rodrigues e Iemma (2005), o planejamento experimental é uma ferramenta para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento e formulações de produtos ou, simplesmente, para avaliar efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Visto isso, nessa seção é apresentada a metodologia do planejamento experimental, que tem como objetivo otimizar os parâmetros de reação de síntese da zeólita Y, tendo como resposta a cristalinidade do material formado.

#### 3.3.1 Definição das variáveis do planejamento

Baseando-se na IZA e Karami e Rohani (2009), foram determinadas as principais variáveis de sínteses estudadas pelos autores, que são o tempo e a temperatura. Os parâmetros de síntese investigados foram o tempo (5 a 7 horas) e a temperatura da reação ( $80$  a  $120^\circ\text{C}$ ), conforme mostrado na Tabelas 3.1.

Como somente duas variáveis foram escolhidas para a execução deste trabalho, optou-se por empregar um planejamento do tipo fato-

Figura 3.4 – Esquema com as principais etapas empregadas para obtenção da zeólita Y.

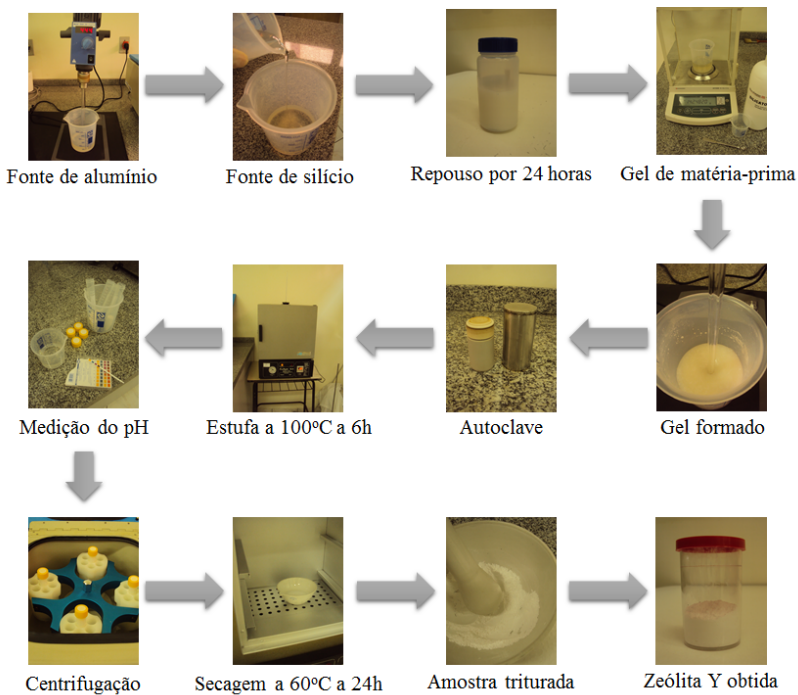


Tabela 3.1 – Variáveis investigadas (Tempo e Temperatura).

Variáveis	-1	0	+1
A – Patamar de reação (h)	5	6	7
B – Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	100	120

rial com três níveis e duas variáveis ( $3^2$ ), totalizando 9 experimentos, conforme mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Planejamento fatorial  $3^2$ , total de 9 experimentos.

Experimentos	A	B
1	0	+1
2	+1	0
3	-1	-1
4	-1	0
5	+1	+1
6	0	-1
7	+1	-1
8	-1	+1
9	0	0

### 3.3.2 Obtenção dos modelos estatísticos

A obtenção de superfícies de respostas e modelos estatísticos foi realizada computacionalmente pelo *software* Statistica da StatSoft. Adotou-se um determinado nível de significância como condição para que o modelo e termo na equação fosse significativo. Esse planejamento, de acordo com Montgomery (2006), reproduz um modelo, conforme Equação 3.1.

$$y = \beta_o + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_1^2 + \beta_3 \cdot x_2 + \beta_4 \cdot x_2^2 + \beta_5 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.1)$$

A respostas para as amostras é dada em porcentagem de cristalinidade, obtida pelo método adotado por Kniess (2005), que leva em

conta os difratogramas de raios-X (DRX) sendo realizado para cada experimento. Este percentual é calculado pela área dos picos a partir de uma linha base dividido pela soma da área dos mesmos picos por uma linha base mais rente a esses, limitando a área cristalina, conforme mostra equação 3.2.

$$\text{Cristalinidade} = \frac{\text{Área Pico (linha base)}}{\text{Área Pico (linha base mais rente)}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

### 3.3.3 Nomenclatura para as zeólitas

Durante a obtenção do planejamento experimental, adotaram-se algumas denominações para a organização e a compreensão dos procedimentos realizados. Foi especificada a nomenclatura como segue:

- ZeoYa/b: Zeólita Y obtida, em um tempo de cristalização de *a* e temperatura *b*.

Todas as nomenclaturas das zeólitas Y obtidas nos nove experimentos realizados estão dispostas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Nomenclatura das zeólitas Y sintetizadas.

Experimento	Nomenclatura Zeólitas	Tempo e Tempera- tura de Reação
1	ZeoY/6h/120	6 horas e 120°C
2	ZeoY/7h/100	7 horas e 100°C
3	ZeoY/5h/80	5 horas e 80°C
4	ZeoY/5h/100	5 horas e 100°C
5	ZeoY/7h/120	7 horas e 120°C
6	ZeoY/6h/80	6 horas e 80°C
7	ZeoY/7h/80	7 horas e 80°C
8	ZeoY/5h/120	5 horas e 120°C
9	ZeoY/6h/100	6 horas e 100°C

### 3.4 ZEÓLITA Y A PARTIR DE FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Nesta seção, é abordada a metodologia na síntese de zeólita Y, partindo de reagentes alternativos de silício e alumínio.

#### 3.4.1 Materiais de partida

A partir da determinação das condições ótimas (planejamento experimental) de tempo e temperatura, foram testadas novas rotas de síntese, usando como fonte de Si e Al dois tipos de caulim. Esses caulins foram submetidos à calcinação em mufla, a 850°C por um período de 2 horas, para completa transformação do caulim cristalino em metacaulim amorfo, por meio da desidroxilação (MELO, 2009).

A primeira fonte empregada na síntese de zeólitas foi um caulim obtido de rejeito de produção de papel do estado de Santa Catarina, que passou por um tratamento térmico e químico (MOREIRA, 2013), denominando-o de MCR (metacaulim resíduo).

Posteriormente, foi testado um caulim, diferente, proveniente de beneficiamento de jazidas, localizadas na região de Campina Grande – PB, denominado de MC (metacaulim).

#### 3.4.2 Metodologia da reação de síntese a partir de reagentes alternativos

O material zeolítico foi obtido através da síntese hidrotérmica realizada em estufa através de autoclavagem estática.

O procedimento detalhado de síntese da zeólita Y a partir de metacaulim foi realizado em quatro etapas, descrito a seguir (adaptado da metodologia IZA):

**Etapa 1** 10,0 g de metacaulim e 15,0 g de hidróxido de sódio foram dispersos em 100 g de água deionizada sob agitação, durante 30 minutos. Razão metacaulim/NaOH = 1/1,5 em massa (HTAY; OO, 2008)

**Etapa 2** como o metacaulim apresenta relação Si/Al menor que para zeólita Y (HILDEBRANDO, 2012b) foi necessário adicionar uma fonte de silício para ajustar as quantidades. Assim, empregando a razão Si/Al  $\simeq$  2,5, 13,8g de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) foram

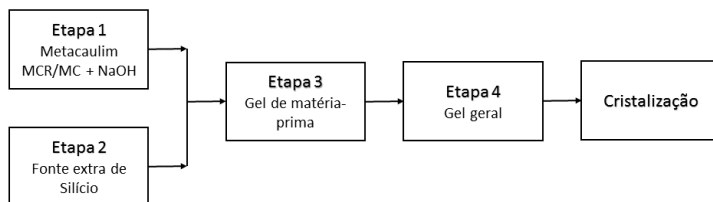
dispersos em 50g de água deionizada sob agitação, durante 30 minutos, até a formação de um gel. Esse gel permaneceu em repouso por 24 horas.

**Etapa 3** Após esse período, as soluções da etapa 1 e etapa 2 foram transferidas para uma autoclave de aço inoxidável e teflon e levadas a estufa, onde permaneceu por 6 horas a uma temperatura de 100°C.

**Etapa 4** Finalmente, o produto sólido foi lavado até pH aproximadamente 9,0 e centrifugado com água. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 60°C por aproximadamente 24 horas.

Após esse processo, a amostra foi triturada em um almofariz para posterior caracterização. O procedimento citado encontra-se na Figura 3.5 em forma de fluxograma.

Figura 3.5 – Rota de síntese da zeólita Y com metacaulim.



### 3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste estudo, os materiais de partida (MCR e MC) e as zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas, entre elas, Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TG), Análise de área superficial BET, Microscopia eletrônica de varredura com Energia Dispersiva (MEV), Microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

No decorrer do texto, será efetuada uma abordagem mais específica a respeito de cada técnica, mencionando os principais parâmetros operacionais e os equipamentos utilizados nas análises.

### 3.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A Espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica que determina, quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra. Isso é possível através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios-X emitidos por fluorescência. (SANTOS, 2013)

As análises químicas semi-quantitativas dos metacaulins empregados e das zeólitas Y sintetizadas foram obtidas por meio dessa técnica. O pó é prensado e analisado através do Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda, no Laboratório de análises do SENAI de Criciúma – SC.

### 3.5.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X é empregada com o objetivo de identificar as fases mineralógicas presentes nas matérias-primas utilizadas, como também caracterizar as zeólitas desejadas, através das fases cristalinas presentes. (SANTOS, 1990)

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis – SC. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40kV e 30mA e fenda de divergência de  $1^\circ$ . As condições de análise foram passo de  $0,02^\circ$ , tempo de passo de 2s e intervalo de medida, em  $2\theta$ , de 10 a  $90^\circ$ . Para a identificação das fases presentes utilizou-se o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### 3.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

De acordo com Silverstein, Webster e Kiemle (2007), o espectro infravermelho origina de transições entre níveis de energia vibracionais e rotacionais com correspondente absorção ou emissão de energia a frequências discretas, correspondendo a certos modos vibracionais das moléculas ou de grupos de superfície. Os modos vibracionais podem ser de deformação e estiramento. O espectro vibracional aparece como



uma série de bandas, em vez de linhas, devido à mudança de nível de energia vibracional corresponder a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional.

As análises foram realizadas para a zeólita Y e para os metacaulins. A técnica de preparação da amostra utilizada foi a pastilha de KBr (a amostra foi macerada juntamente com o KBr, conteúdo 2% (p/p) de amostra e depois prensados para obtenção de uma pastilha circular).

O experimento de FTIR foi realizado em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier, no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **3.5.4 Análise termogravimétrica TG/DTG**

Com o objetivo de investigar a estabilidade termodinâmica, usaram-se técnicas de análise Termogravimétricas (TG e DTG). As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu), utilizando-se cadinho de platina, em uma atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento para  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Essa técnica foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **3.5.5 Determinação de área específica BET**

A área específica é um importante parâmetro de caracterização de sólidos empregados para processos que envolvem a sua superfície. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica desse sólido (RAHMAN; AWANG; YUSOF, 2012).

Diversos métodos descrevem a determinação dessa característica, entretanto diferentes metodologias podem fornecer valores distintos. O procedimento experimental mais utilizado para o cálculo de área específica é o método BET, que leva o nome de seus desenvolvedores (Brunauer, Emmett, Teller). Esse, baseia-se em isotermas de adsorção de um gás num sólido. Geralmente é empregado como gás o  $\text{N}_2$  adsorvido na temperatura do nitrogênio líquido sobre o sólido colocado inicialmente sob vácuo.

Nesse modelo, a partir da medida da quantidade de gás adsorvido

(N<sub>2</sub>) por grama de sólido e da equação linear do método BET, equação 3.3, consegue-se determinar o volume de gás necessário para formar uma monocamada. Sabendo a área ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub>, obtêm-se a área do sólido.

$$\frac{P}{V(P_o + P')} = \frac{1}{c' \cdot V_m} + \frac{c' - 1}{c' \cdot V_m} \frac{P'}{P_o} \quad (3.3)$$

Onde  $P$  é a pressão de equilíbrio,  $P_o$  é a pressão de liquefação,  $V$  é o volume de gás adsorvido,  $V_m$  é o volume de gás adsorvido na primeira camada e  $c'$  é a constante da isoterma BET.

A área específica BET das zeólitas foi determinada em um equipamento Quantachrome Autosorb-1, utilizando-se o método multiponto, a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K na faixa de pressões de vapor entre 0,01 a 0,99. Antes da análise, as amostras foram mantidas por duas horas a 200°C sob vácuo, afim de promover a volatilização dos vapores de água e a dessorção de possíveis moléculas adsorvidas. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.5.6 Microscópio eletrônico de varredura convencional (MEV)

Na análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra. As interações entre os elétrons desse feixe e o sólido em análise geram uma variedade de sinais, os quais são coletados por um detector que os converte em imagem (SKOOGY; LEARY, 1998).

No presente trabalho, a morfologia dos materiais obtidos foi observada através de micrografias obtidas em um microscópio de varredura da marca JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram revestidas com uma camada de ouro para evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra que poderia levar a distorção da imagem.

### **3.5.7 Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)**

Esse equipamento é extremamente importante na análise de materiais sólidos. Por ter um feixe muito mais estreito, o FEG resulta em imagens com uma resolução maior, permitindo maiores aumentos. As imagens de MEV/FEG foram obtidas em um Microscópio de Varredura de Alta Resolução (JEOL modelo JSM-6701F), existente no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **3.5.8 Microscópio eletrônico de transmissão (MET)**

A presença de micro ou mesoestrutura das zeólitas obtidas poderá ser verificada através dessa técnica. Cabe ressaltar que esse tipo de microscópio é considerado um equipamento de grande porte e que requer uma alta qualificação para seu uso.

As imagens de MET foram obtidas em microscópio eletrônico da marca JEM-1011, existente no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC. A preparação das amostras foi realizada submetendo o pó disperso em metanol para desaglomeração em banho ultrassônico por um tempo superior de 60 minutos. O sobrenadante foi gotejado em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo, apropriadas para análise em microscópio eletrônico de transmissão.

Através da Tabela 3.4, apresenta-se um resumo das técnicas analíticas utilizadas para efetuar a caracterização do material de partida, dos produtos de síntese; correlacionando as análises com os equipamentos, indicando as suas respectivas localizações.

Tabela 3.4 – Técnicas analíticas aplicadas para caracterização dos materiais, indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados.

Técnica	Equipamento	Local de Instalação
FRX	Espectrômetro Philips	Lab. SENAI
DRX	Difrátometro Philips	Lab.de Caracterização Microestrutural – UFSC
FTIR	Espectrofotômetro Shimadzu	Lab. Controle de Processos – UFSC
TG/DTG	Termogravimétrico Shimadzu	Lab. Controle de Processos – UFSC
BET	Equipamento Quantachrome Autosorb-1	Central de Análises – UFSC
MEV	Microscópio JEOL JSM-6390LV	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – UFSC
MEV/FEG	Microscópio JEOL JSM-6701F	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – UFSC
MET	Microscópio JEM-1011	Lab. Central de Microscopia Eletrônica – UFSC

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho. Para melhor exposição e discussão, o mesmo está dividido em três partes. Os resultados para zeólitas Y sintetizadas a partir de reagentes analíticos, submetidas, a análises para avaliar as propriedades mineralógicas e morfológicas, sendo comparadas com a zeólita comercial.

A seguir, aborda-se o planejamento experimental a fim de buscar a otimização das condições reacionais.

Finalizando, são apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas alternativas empregadas na síntese da zeólita Y, assim como as zeólitas obtidas.

### 4.1 ZEÓLITA Y A PARTIR DE REAGENTES ANALÍTICOS

Nesta seção, é comparada a zeólita Y sintetizada com a zeólita Y comercial, cedida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES). Serão comparados os resultados de composição química (FRX), análise mineralógica (DRX), FTIR, análise térmica, BET e análise morfológica.

#### 4.1.1 Análise química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise química, realizada por FRX, da zeólita Y sintetizada e da zeólita Y comercial, utilizada como padrão para comparação.

Observa-se que os percentuais de óxidos na zeólita Y sintetizada estão muito próximas dos valores dos percentuais da zeólita comercial. Ambas são constituídas essencialmente de Silicato e Aluminato, como também de Sódio, por se tratar de zeólitas NaY, por serem sintetizadas em meio sódico.

Partindo dos valores apresentados, é possível calcular a razão entre o sílica e alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e silício e alumínio (Si/Al), das duas amostras de zeólita, conforme segue a Tabela 4.2. Parte-se de dados estequiométricos para a realização desses cálculos.

Tabela 4.1 – Composição química por FRX na forma de óxidos das zeólitas.

Composição	Zeólita Y Sintetizada (%)	Zeólita Y Comercial (%)
SiO <sub>2</sub>	48,34	54,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,36	19,51
TiO <sub>2</sub>	< 0,05	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,05	< 0,05
CaO	< 0,05	< 0,05
MgO	0,06	0,05
K <sub>2</sub> O	< 0,05	0,06
Na <sub>2</sub> O	14,67	11,71
MnO	< 0,05	< 0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,05	< 0,05
Perda ao Fogo	13,43	13,68

Tabela 4.2 – Relação Si/Al de algumas zeólitas.

Zeólita Y	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si/Al
Sintetizada	2,07	3,10
Comercial	2,81	4,21

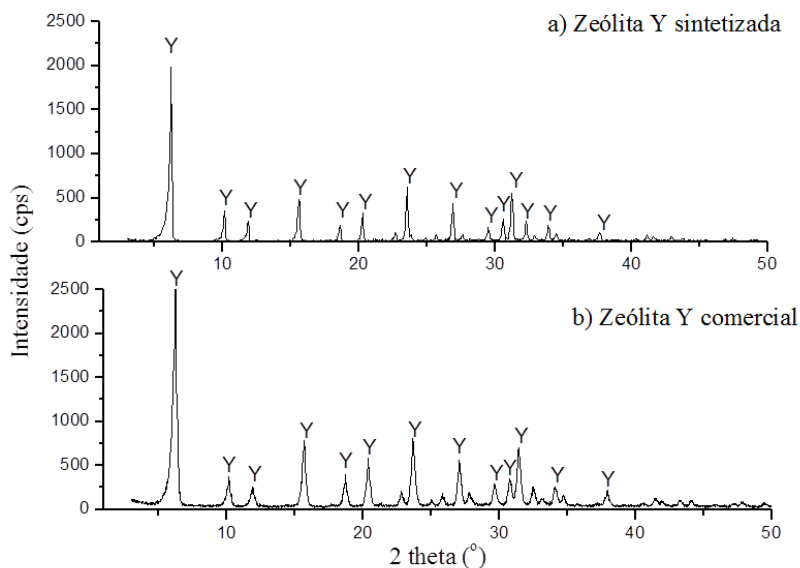
A razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> global da zeólita Y sintetizada foi de 2,07 e para a zeólita Y comercial foi de 2,81. De acordo com a literatura, Pace, Montes e Rodrigues (2000), esses dados são característicos de zeólitas tipo Y.

Segundo Breck (1984), para zeólita Y, a relação Si/Al é maior que 1,5. E Meier e Olson (1992) assume que essa relação pode variar de aproximadamente 2,0 a 8,0. Para essas literaturas, os valores das razões para as zeólitas estão apropriados.

#### 4.1.2 Análise mineralógica

Para a análise mineralógica, é apresentada a Figura 4.1, na qual são ilustrados os difratogramas de raios-X da zeólita Y sintetizada e comercial.

Figura 4.1 – Comparação dos difratogramas da zeólita Y sintetizada e da zeólita Y comercial.



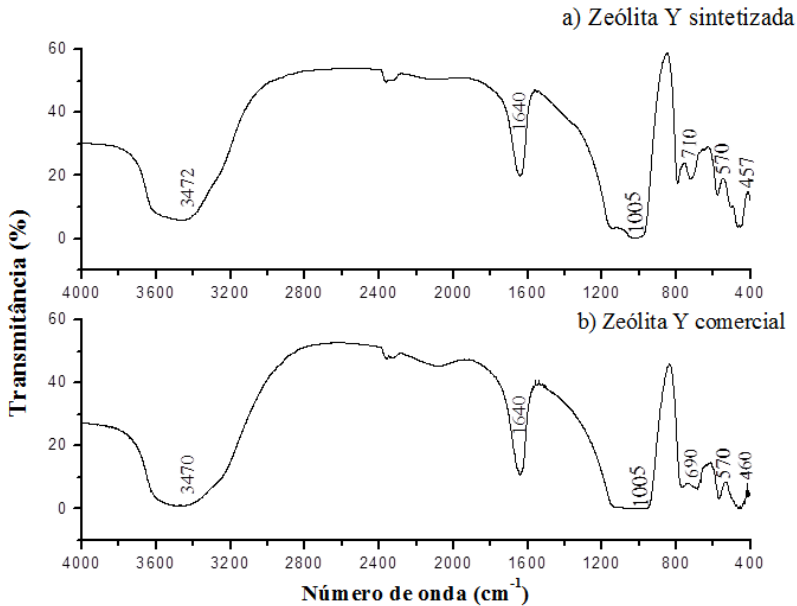
A estrutura da zeólita sintetizada é semelhante à zeólita tomada como padrão de comparação. Observam-se picos bem definidos e estreitos indicando que as zeólitas sintetizadas obtidas caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza.

A zeólita sintetizada, Figura 4.1a, apresenta picos correspondentes aos característicos da zeólita Y comercial, Figura 4.1b, com picos de difração intensos em  $2\theta = 6,20^\circ$ ;  $10,30^\circ$ ;  $11,80^\circ$ ;  $15,80^\circ$ ;  $18,60^\circ$ ;  $20,0^\circ$ ;  $23,56^\circ$ ;  $26,93^\circ$ ;  $31,20^\circ$ ,  $34,00^\circ$  e  $37,60^\circ$ . De acordo com o padrão obtido no IZA (2014), com a ficha JCPDS 43-0168, tais picos são típicos da zeólita Y sódica.

#### 4.1.3 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

A Figura 4.2, apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) obtidos para a zeólita sintetizada e comercial.

Figura 4.2 – Espectro de FTIR da zeólita Y sintetizada e comercial.



Através dos espectros vibracionais de infravermelho, pode-se estimar as ligações das estruturas químicas das amostras. As bandas em 3472 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup>, para a zeólita sintetizada, e 3470 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup> para a zeólita comercial, correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades das mesmas (KULPRATHIPANJA, 2010).

Segundo Huo et al. (2013), frequências observadas próximo a 1005 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a estreitamento assimétrico das ligações Si-O ou Al-O; assim como também vibrações a 457 cm<sup>-1</sup> e 460 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao modo de deformação dessas mesmas ligações. Os picos próximos de 570 a 710 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita Y (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011).

A comparação entre os resultados de FTIR para a zeólita Y sintetizada e comercial, tomada como padrão, indica que os materiais são semelhantes e corroboram com os resultados apresentados por FRX e DRX.



#### 4.1.4 Análise térmica (TG/DTG)

A Figura 4.3 apresenta a análise termogravimétrica (TG/DTG) da zeólita Y sintetizada, e a Figura 4.4 da zeólita Y comercial.

Figura 4.3 – TG/DTG da zeólita Y sintetizada.

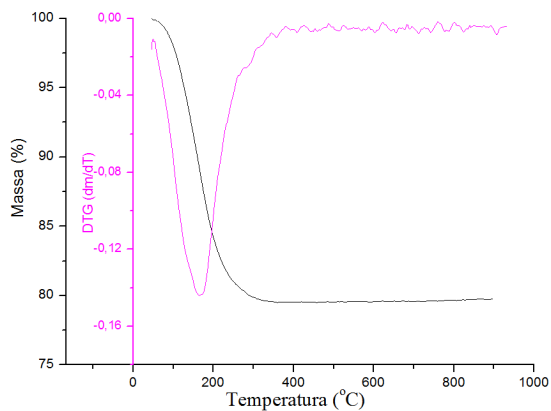
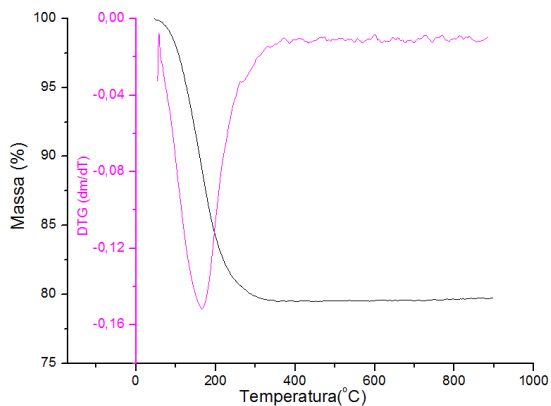


Figura 4.4 – TG/DTG da zeólita Y comercial.



Pode-se analisar que a perda de massa mais acentuada é observada até 200°C, de 15,99% para a zeólita sintetizada e 15,67% para a zeólita comercial, que equivale à perda de água. O restante da água

presente nas cavidades das zeólitas vai aos poucos sendo eliminado com o aumento da temperatura, ocorrendo a desidratação gradual.

A perda total de massa foi de 20,10% para a zeólita sintetizada e de 20,28% para a zeólita comercial, muito próximo do valor teórico de percentual de água presente nesse tipo de zeólita. A partir de 400°C não é observada perda de massa significativa. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para zeólitas tipo Y (LIU et al., 2003).

A curva da derivada (DTG) da zeólita sintetizada e comercial apresentou um evento envolvendo perda de massa, cujas temperaturas de pico foram de 165°C. Tal comportamento estaria associado à perda de material com fracas forças de interação com a estrutura da zeólita, e tem sido atribuída à água, como visto, contida nas supercavidades da estrutura (ANDRADE et al., 2011).

#### 4.1.5 Análise de área específica BET

Na tabela 4.3, são expostos os valores da área específica determinadas pelo método de BET da zeólita Y sintetizada e comercial.

Tabela 4.3 – Análise de área específica superficial BET para zeólita sintetizada e comercial.

Zeólita Y	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Sintetizada	758,1
Comercial	690,8

Observa-se que as zeólitas apresentaram áreas superficiais distintas, sendo que ambas apresentaram área elevada, porém a zeólita sintetizada tem maior área, devido ao aumento da densidade de microporos.

Segundo Yates (1968), a elevada área específica contribui ainda para a sua capacidade de troca iônica, alta eficiência de adsorção e catálise, devido à presença de cavidades espaçosas na estrutura cristalina.

Os resultados da área específica estão em concordância com os resultados encontrados na literatura para zeólita Y para Rahman, Awang e Yusof (2012).

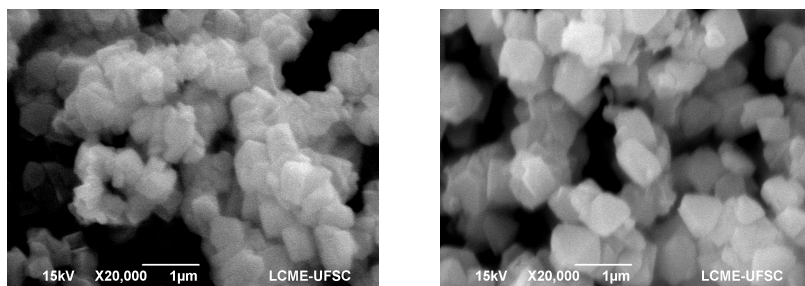
#### 4.1.6 Análise morfológica

Foram aplicadas as técnicas de microscopia com a finalidade de avaliar a morfologia da zeólita sintetizada e comercial.

##### 4.1.6.1 MEV

Na Figura 4.5 é apresentada as estruturas morfológicas pela microscopia eletrônica de varredura para a zeólita Y sintetizada e a comercial.

Figura 4.5 – MEV das zeólitas sintetizada e comercial.



(a) Zeólita Y sintetizada

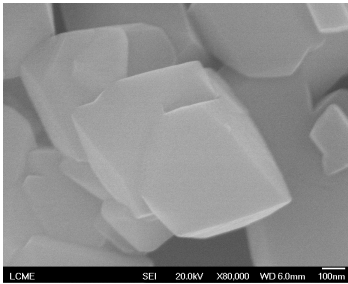
(b) Zeólita Y comercial

Observa-se que as partículas estão aglomeradas, devido ao crescimento simultâneo dos núcleos. As zeólitas sintetizadas apresentam tamanho de cristalitos menores e maior dispersão no tamanho de partículas. Isto pode explicar também o aumento da área superficial. Quando Htay e Oo (2008) sintetizaram a zeólita Y, obtiveram imagens de MEV com as mesmas características, apresentando morfologia octaédrica típica de zeólita do tipo Y.

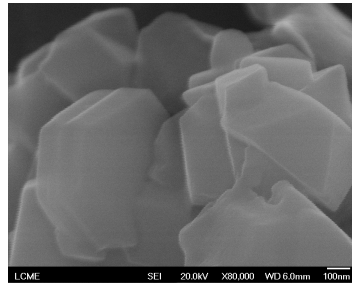
##### 4.1.6.2 MEV/FEG

Além do MEV, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV/FEG), com o objetivo visualizar detalhes das superfícies da zeólita sintetizada e comercial. A morfologia dos cristais de zeólitas Y é mostrada nas micrografias na Figura 4.6.

Figura 4.6 – MEV-FEG das zeólitas sintetizada e comercial.



(a) Zeólita Y sintetizada



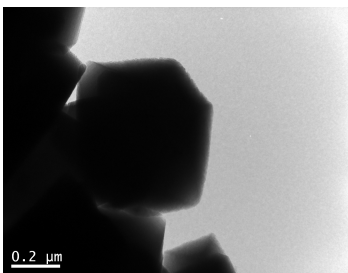
(b) Zeólita Y comercial

Pode-se ter uma observação dos cristais de zeólita em cubos com cantos arredondados e, principalmente, cristais octaédricos com superfícies lisas que são, frequentemente, presentes em estruturas de zeólitas Y (HTAY; OO, 2008).

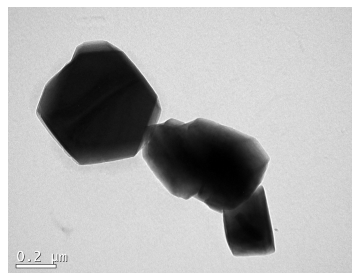
#### 4.1.6.3 MET

Como forma de confirmação, a Figura 4.7 apresenta as micrografias das zeólitas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Figura 4.7 – MET das zeólitas sintetizada e comercial.



(a) Zeólita Y sintetizada



(b) Zeólita Y comercial

Pode-se observar, com mais clareza, o formato octaédrica, típica

de zeólita Y.

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados do planejamento experimental, considerando as variáveis: tempo e temperatura de reação.

### 4.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental definiu um total de nove experimentos de síntese de zeólita Y a partir de reagentes analíticos, com o intuito de otimizar este processo. A Tabela 4.4 apresenta a cristalinidade do material zeolítico obtido pelo cálculo da área dos picos de DRX de cada amostra.

Tabela 4.4 – Resultados do planejamento para a cristalinidade (em porcentagem) do material zeolítico.

Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Cristalinidade (%)
1	6	120	80,33
2	7	100	90,79
3	5	80	42,72
4	5	100	62,73
5	7	120	76,01
6	6	80	72,41
7	7	80	88,52
8	5	120	85,95
9	6	100	94,25

Os resultados de cristalinidade apresentados mostram uma dispersão de valores, com valores de 42,72 a 94,25 %.

Partindo dos dados de cristalinidade, a Tabela 4.5 apresenta a análise de variância, ANOVA, que visa verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Por meio dos dados da ANOVA, é possível verificar que os valores de F são significativos (considerando  $p < 0,5$ ). Ainda, pode-se concluir que a interação entre as variáveis Tempo e Temperatura (termos line-

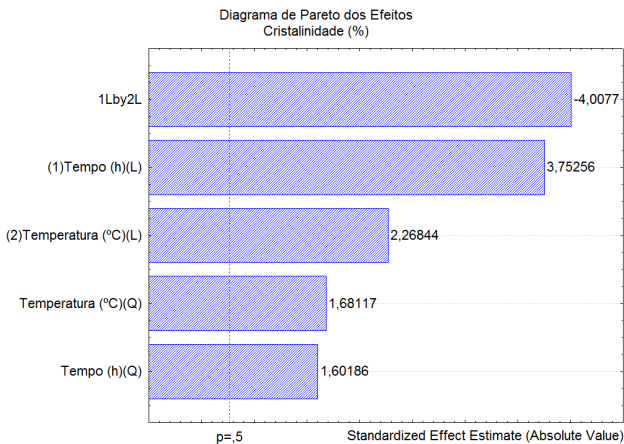
Tabela 4.5 – Valores de análise de variância (ANOVA), modelo com correlação quadrática ( $R^2$ ) de 0,93.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Tempo (h) L	680,96	1	680,961	14,0817	0,03306
Tempo (h) Q	124,08	1	124,083	2,56596	0,20751
Temperatura (°C) L	248,84	1	248,842	5,14586	0,10808
Temperatura (°C) Q	136,67	1	136,676	2,82635	0,19132
1L by 2L	776,74	1	776,736	16,0623	0,02787
Erro	145,07	3	48,3577		
SS Total	2112,4	8			

ares) tem maior influência na composição do modelo, confirmado pela soma quadrática (SS). Subsequente, tem-se o fator Tempo (termo linear) e Temperatura (termo linear) como fatores mais interativos ao modelo.

O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 4.8, mostra os valores de efeito das variáveis.

Figura 4.8 – Diagrama de Pareto dos efeitos para o modelo de cristalinidade.



Assim, nota-se, inicialmente, o fator antagonístico do termo de interação das variáveis, estando com maior grau significativo para o mo-

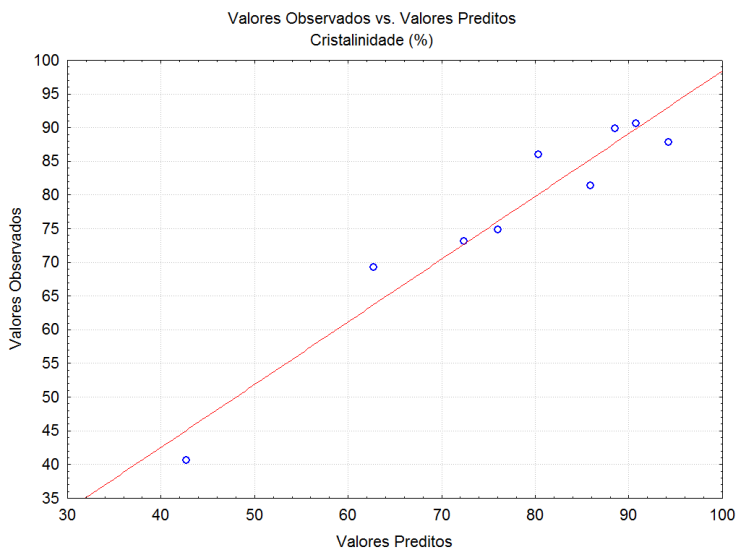
delo. Na sequência, são apresentados os fatores Tempo e Temperatura, termos lineares, e, posteriormente, seus termos quadráticos, de forma decrescente de significância estatística.

Zhang et al. (2014) observaram em seus estudos que quando variado o fator tempo, esse mostra-se mais significativo para cristalinidade na síntese da zeólita.

Ainda, Melo e Riella (2010) apresentam o tempo como um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas, visto que, em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo.

O modelo apresenta uma boa correlação com seus dados, já que o valor de  $R^2$  é de 0,93. Esse valor pode ser confirmado pelo gráfico de valores observados por valores preditos (Figura 4.9), que ilustra a dispersão dos pontos em relação ao modelo.

Figura 4.9 – Gráfico de valores observados por valores preditos.

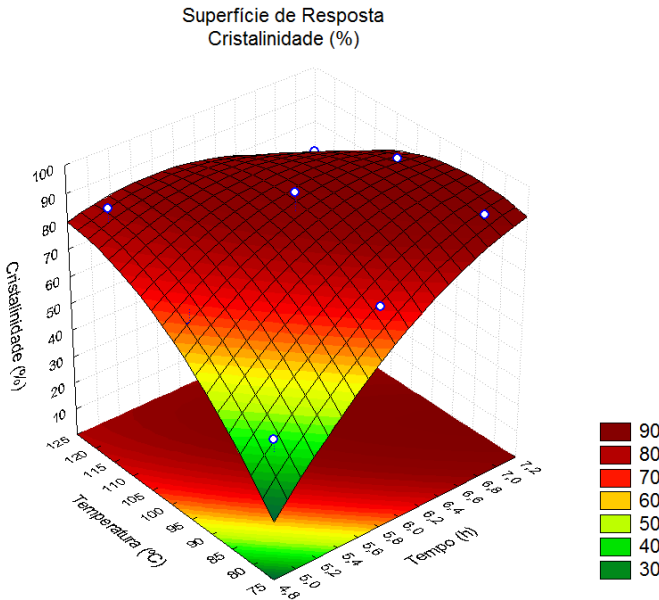


Partindo do gráfico de valores observados por valores preditos, é notável a baixa dispersão dos pontos de análise, confirmando um bom ajuste pelo modelo quadrático.

A superfície de resposta do modelo aplicado à cristalinidade está apresentada na Figura 4.10.

Sabe-se que, para o emprego da zeólita, quanto maior seu valor de cristalinidade maior sua eficiência. O ponto de maior valor encontra-

Figura 4.10 – Gráfico de superfície de resposta para cristalinidade da zeólita Y.



se próximo ao ponto central do planejamento (Tempo de seis horas e Temperatura de 100°C), confirmando as condições de síntese de zeólita Y apresentadas pela IZA. Assim, adotaram-se essas condições para realizar os estudos posteriores de síntese com reagentes alternativos, o metacaulim resíduo (MCR) e o metaculim (MC).

A Equação 4.1 representa o modelo para cristalinidade, em porcentagem, onde  $x$  é a variável tempo, em horas, e  $y$  é a variável temperatura, em grau Celsius.

$$y = -916,55 + 174,85 \cdot x_1 - 7,88 \cdot x_1^2 + 8,64 \cdot x_2 - 0,0207 \cdot x_2^2 - 0,697 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.1)$$



### 4.3 ZEÓLITA Y A PARTIR DE FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Nesta seção, estão apresentados os resultados da caracterização dos metacaulins MCR e MC usados com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica na produção de zeólitas Y.

Ainda são apresentados os resultados da caracterização das zeólitas Y sintetizadas a partir dos metacaulins, composição química (FRX), análise mineralógica (DRX), FTIR, análise térmica, BET e análise morfológica.

#### 4.3.1 Análises das matérias-primas

##### 4.3.1.1 Análise química

A partir dos resultados da análise química, apresentados na Tabela 4.6, observa-se que, para as duas amostras de metacaulim, o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são os componentes majoritários, correspondendo a 90% do material.

Tabela 4.6 – Composição química dos metacaulins, MCR e MC.

Composição	MCR (%)	MC (%)
$\text{SiO}_2$	53,61	53,49
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37,32	44,13
$\text{TiO}_2$	1,84	<0,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,64	0,42
CaO	2,03	0,06
MgO	1,63	< 0,05
$\text{K}_2\text{O}$	0,48	0,93
$\text{Na}_2\text{O}$	0,34	0,18
MnO	< 0,05	< 0,05
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,16	0,07
Perda ao Fogo	0,60	0,35

Verifica-se que os teores de alumina e sílica nas amostras MCR e MC são predominantes, sendo, então, matérias-primas apropriadas à produção do material zeolítico.

O óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) apresentam teor elevado no metacaulim MCR. A presença desses óxidos diminui o potencial de aplicação desse material como matéria-prima para a síntese de zeólitas. As análises evidenciam também a diferença dos valores da concentração destes óxidos entre o MCR e MC. Essa diferença de óxido de ferro pode ser explicada pelo MC ser proveniente de caulim *in natura*, e o MCR é proveniente de um resíduo de caulim industrial, que passou por um tratamento químico e térmico (lavagem ácida com  $\text{HCl}$  a  $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ), e por isso apresenta uma coloração amarelada.

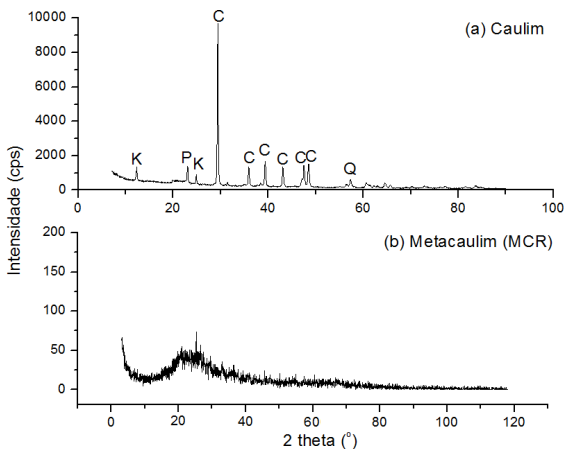
Em relação ao óxido de cálcio, a amostra MC apresenta quantidade reduzida, já o MCR apresenta um valor elevado, que está relacionado com a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  presente no resíduo da indústria de papel (MOREIRA, 2013).

Por fim, também é possível avaliar que o metacaulim apresenta uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima de 1,0, e, portanto, para a síntese da zeólita Y é necessário a adição de silício para estabelecer uma razão superior a 2.

#### 4.3.1.2 Análise mineralógica

A Figura 4.11, apresenta os difratogramas de raios-X para o caulim e metacaulim obtido do resíduo da celulose.

Figura 4.11 – Espectros de DRX para o caulim e metacaulim resíduo (MCR).

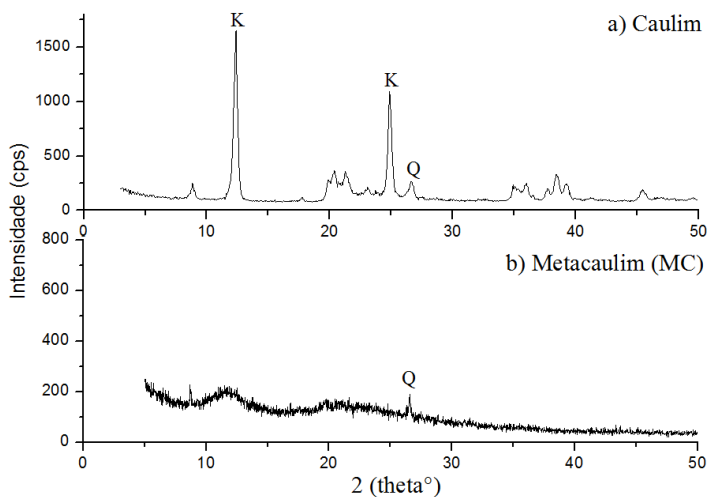


Verifica-se que o caulim apresenta fases cristalinas correspondentes à calcita (*C*), caulinita (*K*), celulose (*P*) e quartzo (*Q*).

Através do tratamento térmico, observou-se a transformação do caulim em metacaulim (Figura 4.11b), na qual os picos correspondentes desaparecem, ocasionados pelo completo rompimento da estrutura cristalina, resultando na metacaulinita, uma fase amorfa e instável, sendo, portanto, mais reativa e adequada para a síntese de zeólitas (HILDEBRANDO et al., 2012a).

A Figura 4.12 apresenta a análise mineralógica do caulim proveniente de jazida. O que indica formação do material constituída, principalmente, do argilomineral caulinita, encontrando-se, também, quartzo como mineral secundário.

Figura 4.12 – Espectros de DRX do caulim e metacaulim (MC).

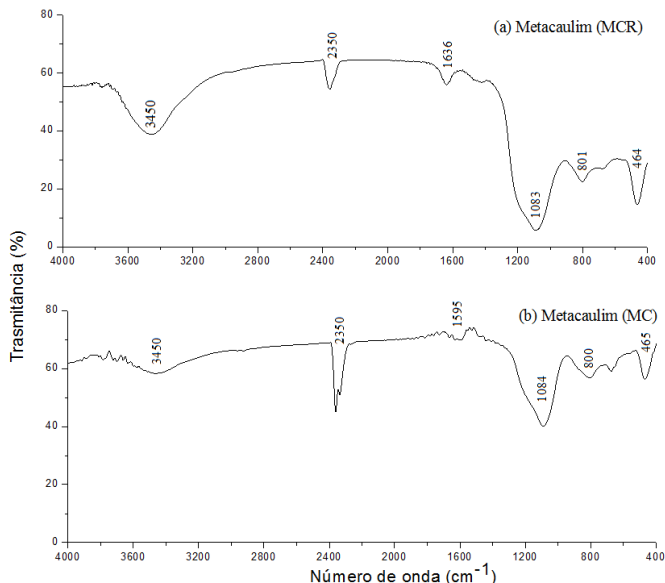


Pela observação do aspecto da curva de difração da Figura 4.12b, nota-se uma perda de cristalinidade do rejeito, indicando assim, que o processo de metacaulinização foi eficiente, tornando o material uma fonte propícia, também, para a síntese de zeólitas, pois acima da temperatura de desidroxilação, a conversão de caulinita em metacaulinita torna a argila mais reativa.

### 4.3.1.3 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

A Figura 4.13 apresenta os espectros de absorção de infravermelho nas amostras de metacaulim (MCR e MC).

Figura 4.13 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o metacaulim MCR e MC.



As bandas observadas próximas a 3450 cm<sup>-1</sup> representam o grupo OH e são atribuídas ao vapor de água. Essas moléculas podem vibrar em diversas maneiras, envolvem combinações de estiramento simétrico, assimétrico ou flexões e a banda de 2350 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao dióxido de carbono (SMITH, 1996).

Para o MCR, sugere-se que a amostra contenha alguns traços de celulose, devido à banda em 1636 cm<sup>-1</sup> que representa o grupo OH presente na celulose. As bandas em 1083 cm<sup>-1</sup>, 801 cm<sup>-1</sup> e 464 cm<sup>-1</sup> representam as modificações de caulim em metacaulim, após calcinações a 850°C.

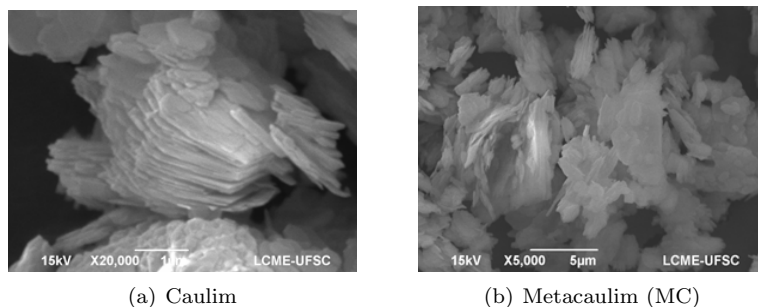
As absorções que ocorrem em 1083 e 1084 cm<sup>-1</sup> correspondem às interações Si-O-Si, em 800 e 801 cm<sup>-1</sup> têm-se as interações Al-O e as bandas em 465 e 464 cm<sup>-1</sup> são de acoplamento O-Si-O, características

dessa espécie de argilomineral (MOREIRA, 2013). A largura das três últimas bandas sugere que a estrutura está desordenada (CRISTÓBAL et al., 2010).

#### 4.3.1.4 Análise morfológica - MEV

Na Figura 4.14 observa-se a morfologia do caulim e metacaulim (MC) através das imagens de MEV.

Figura 4.14 – Imagens de MEV de caulim e metacaulim (MC).



As micrografias mostram estruturas lamelares, com bordas irregulares, assemelhando-se a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais típicas da caulinita, conforme descrito por Santos (2011); enquanto que, no metacaulim (Figura 4.14b), o empilhamento é alterado através da diminuição de folhas empacotadas, mantendo-se, porém, a mesma forma.

#### 4.3.2 Análise química

A Tabela 4.7 mostra os resultados da análise química por FRX para as zeólitas obtidas a partir de MCR e MC.

Observa-se que ambas zeólitas produzidas são constituídas essencialmente de sílica e alumina, e em menor quantidade de sódio, por se tratar de zeólitas NaY quando é sintetizada na forma sódica.

Além disso, destaca-se no MCR a presença de outros componentes como titânio e ferro, expressos em óxidos, isso, deve-se ao fato dessa matéria-prima ser proveniente de um caulim resíduo.

Tabela 4.7 – Composição química por FRX dos metacaulins, MCR e MC.

Composição	Zeólita Y – MCR (%)	Zeólita Y – MC (%)
SiO <sub>2</sub>	40,13	41,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,77	27,45
TiO <sub>2</sub>	0,99	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	0,29
CaO	0,75	< 0,05
MgO	0,95	0,09
K <sub>2</sub> O	0,23	0,54
Na <sub>2</sub> O	14,88	16,42
MnO	< 0,05	< 0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,05	< 0,05
Perda ao Fogo	16,38	13,63

Segundo Hildebrando (2012b), a presença de impurezas nos materiais de partida, tais como as mencionadas anteriormente, principalmente, substâncias à base de ferro, podem causar perturbações durante as reações de síntese. Essas tendem a permanecer insolúveis no decorrer da etapa de cristalização, causando assim a precipitação de espécies indesejadas, como silicatos insolúveis, interferindo desta forma no processo de zeolitização.

Através das análises químicas, é realizado o cálculo da relação sílica/alumina (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e silício/alumínio (Si/Al) das zeólitas obtidas (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Relação Si/Al da zeólitas Y analisadas.

Zeólita Y	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si/Al
a partir de MCR	1,62	2,43
a partir de MC	1,50	2,26

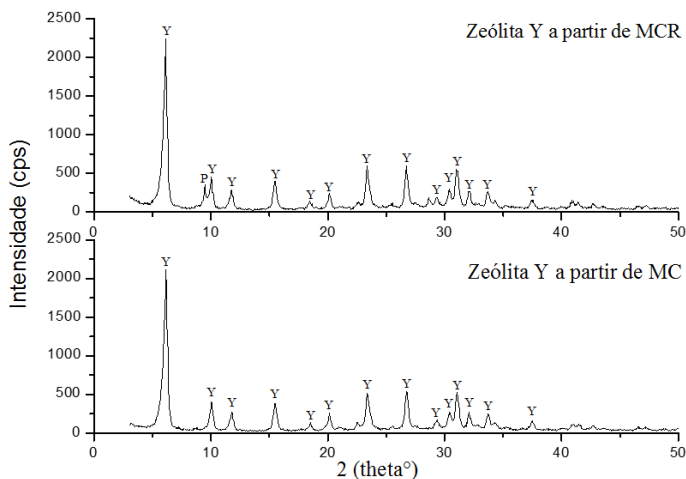
A partir dos dados de análise química, verifica-se que as zeólitas produzidas tratam-se de um material sílico-aluminoso com uma relação Si/Al de 2,43 para a zeólita Y a partir de MCR e 2,26 para a zeólita Y a partir de MC. Esta relação de composição abrange a composição requerida para a síntese de zeólitas Y, as quais possuem relação 2,5 (LI

et al., 2010).

### 4.3.3 Análise mineralógica

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas obtidos para as zeólitas.

Figura 4.15 – Espectros de DRX das zeólitas Y a partir de MCR e MC.



O difratograma indica a formação da zeólita Y através de reflexões em  $2\theta = 6,20^\circ; 10,24^\circ; 11,80^\circ; 15,60^\circ; 18,60^\circ; 20,00^\circ; 23,51^\circ; 26,90^\circ; 31,30^\circ; 34,00^\circ; e 37,52^\circ$  as quais são concordantes com os picos listados na ficha JCPDS 43-0168 para esse tipo de zeólita. O difratograma revela, ainda, a existência de zeólita do tipo P na zeólita sintetizada a partir de MCR. A zeólita P se forma em reações de síntese mais prolongadas que as da síntese da zeólita Y (HUO et al., 2013).

Segundo Farzanet, Oskooie e Nejad (1989), a formação estrutural de zeólita Y pode ser afetada por razões de composição molar de gel inicial, além de outros fatores, como a temperatura de síntese e o tempo de cristalização.

De acordo com Freitas, Lima e Couceiro (2011), a fase P é mais estável que a Y. Essa é cristalizada em condições hidrotermais quando se adiciona o caulim a uma solução de hidróxido de sódio, podendo também ser formada a partir de metacaulim, quando aumentado o período de tempo de síntese.

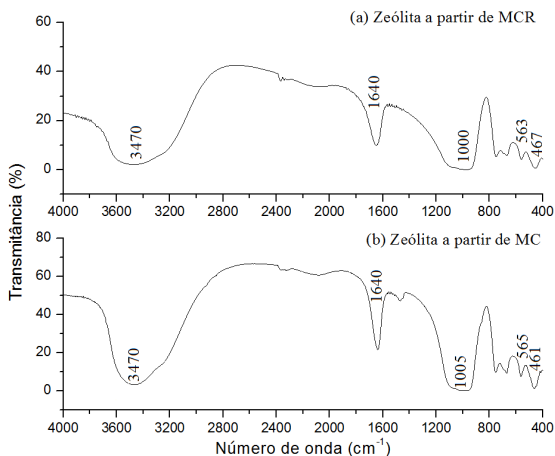
No trabalho relatado por Liu et al. (2003) é descrito que as zeólitas A e P são fases competitivas que geralmente se fazem presentes juntos com produtos faujasíticos do tipo Y. Para se evitar esta coexistência, a temperatura de reação deve ser rigorosamente controlada, pois a cristalização a temperaturas mais baixas favorece a síntese de materiais zeolíticos metaestáveis como as faujasitas, enquanto que temperaturas elevadas tendem a formação de fases termodinamicamente mais estáveis como as zeólitas A e P. Isto é explicado, pelo fato de que, um aumento na temperatura de cristalização pode vir a afetar as propriedades do gel reacional, especialmente no que concerne ao tamanho da partícula, chegando a diminuir de forma significativa a dimensão das mesmas, acelerando também, desta maneira, a difusão entre elas.

Com o cálculo das áreas dos picos de DRX, obteve a cristalinidade dos materiais, para zeólita MCR e MC atingiram-se os valores de 75 e 78%, respectivamente, para cristalinidade dessas amostras. Esses valores são considerados significativos, visto a matéria-prima de partida para a síntese dos mesmos.

#### 4.3.4 Análise dos espectros de infravermelho (FTIR)

A Figura 4.16 apresenta os espectros de FTIR das zeólitas Y produzidas a partir do metacaulim MCR e MC.

Figura 4.16 – FTIR das zeólitas a partir de metacaulim MCR e MC.





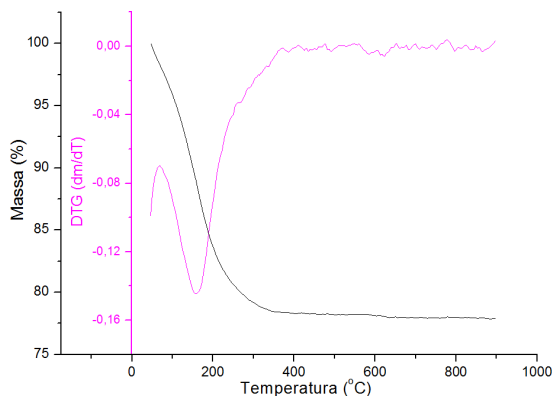
Para as amostras sintetizadas, as bandas em  $3470$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  são das vibrações de grupos funcionais do tipo OH e são atribuídas as moléculas de água, comportamento semelhante ao encontrado por Liu et al. (2003) na obtenção de zeólita Y altamente cristalina.

Verifica-se, ainda, que frequências em torno de  $1005$ ,  $1000$ ,  $565$ ,  $563$ ,  $467$  e  $461\text{ cm}^{-1}$  sugerem que, na amostra produzida, existe material zeolítico com estrutura tipo faujaista (FAU), pois encontram-se semelhantes características àquelas relatadas para zeólita Y por Htay e Oo (2008).

#### 4.3.5 Análise térmica (TG/DTG)

A Figura 4.17 apresenta a análise termogravimétrica (TG e DTG) da zeólita Y sintetizada a partir de MCR, e a Figura 4.18, da zeólita Y a partir de MC.

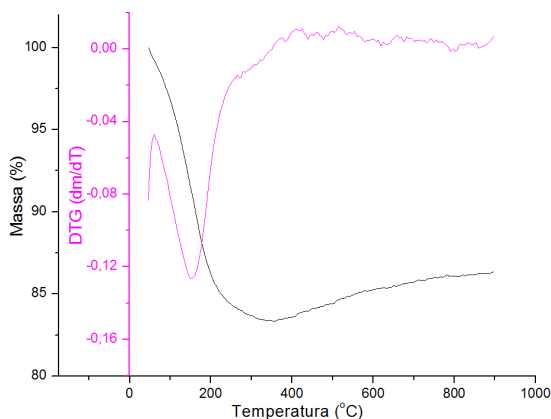
Figura 4.17 – Análise termogravimétrica das zeólitas obtidas a partir de metaculim MCR.



A análise revela uma perda de massa devido à desidratação. Essa perda teve início em  $50^{\circ}\text{C}$  e foi quase completa a  $400^{\circ}\text{C}$ , em torno de  $22,09\%$  para a zeólita MCR e  $13,66\%$  para a zeólita MC, sendo causada pelo aumento gradual da desidratação. Esses resultados estão de acordo com os encontrados para zeólita Y.

As curvas da derivada (DTG) das zeólitas produzidas, apresentaram um evento envolvendo perda de massa, cujas temperaturas de pico foram  $165^{\circ}\text{C}$ .

Figura 4.18 – Análise termogravimétrica das zeólitas obtidas a partir de metaculim MC.



#### 4.3.6 Análise de área específica BET

As áreas superficiais específicas das zeólitas Y obtidas através dos metacaulins são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Análise de BET para zeólita sintetizada a partir de MCR e MC.

Zeólita Y	Área BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
a partir de MCR	456,0
a partir de MC	554,9

Observa-se que a zeólita Y a partir de MC foi a que apresentou maior área específica BET, devido a contribuição da presença de microporos. A elevada área corrobora para uma boa cristalinidade, deste material, assim como também uma maior quantidade de estrutura faujasita formada no produto de síntese. Esse valor da área BET, em torno de  $554,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , encontra-se superior ao obtido por Liu et al. (2003) (de  $246,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que sintetizou zeólita Y com 75% de cristalinidade a partir de metaculim.

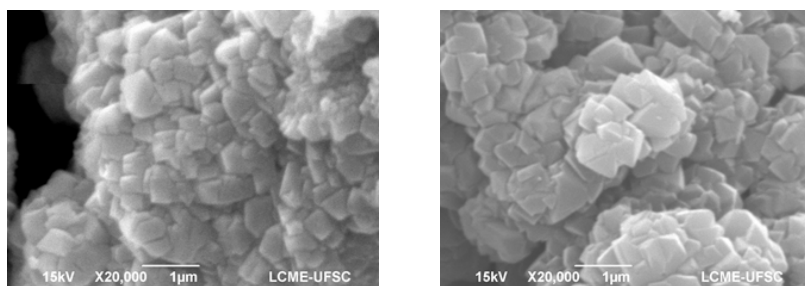
Nota-se ainda que, a zeólita a partir de MCR apresentou me-

nor área específica, devido o material de partida conter impurezas de celulose.

#### 4.3.7 Análise morfológica - MEV

As zeólitas obtidas dos metacaulins foram caracterizadas em relação a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 4.19 mostra as imagens das zeólitas sintetizadas a partir de MCR e MC.

Figura 4.19 – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita MCR e MC



(a) MEV da zeólita a apartir de MCR

(b) MEV da zeólita a apartir de MC

Observa-se que tanto a zeólita MCR e zeólita MC apresentam morfologia octaédrica, semelhantes das zeólitas do tipo Y.

Para a zeólita sintetizada a partir de MC, a mesma apresentou cristais mais isolados comparada com a zeólita Y a partir de MCR, isso pode ser explicado devido alguma impureza da celulose presente no resíduo industrial.

Segundo Loiola (2006), a cristalinidade de uma zeólita também pode ser visualmente observada através das análises de microscopia eletrônica de varredura que mostraram os cristais da zeólita Y. Nessas micrografias a morfologia octaédrica se apresenta similar aquela preconizada por Breck (1984) e concordante com as observadas por (KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009).

## 4.4 RESUMO DOS RESULTADOS

Com base nas caracterizações realizadas é possível elaborar uma tabela correlacionando as propriedades das zeólitas analisadas. A Tabela 4.10 apresenta os resultados de área específica BET, óxidos, razão sílica/alumina e óxido de sódio/alumina, cristalinidade e perda de massa pela DTG das zeólitas Y comercial e sintetizadas (partir de reagentes analíticos, metacaulim MCR e metaculim MC).

Tabela 4.10 – Resumo dos resultados da caracterização das zeólitas Y obtidas.

Parâmetros	Comercial	Sintetizada	MCR	MC
BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	690,8	758,1	456,0	554,9
SiO <sub>2</sub> (%)	54,86	48,34	40,13	41,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	19,51	23,36	24,77	27,47
Na <sub>2</sub> O (%)	11,71	14,67	14,88	16,42
SAR <sup>1</sup>	2,81	2,07	1,51	1,62
NAR <sup>2</sup>	0,60	0,62	0,60	0,60
Cristalinidade (%)	95,90	94,25	75	78
DTG (%) <sup>3</sup>	20,28	20,10	22,09	13,66

<sup>1</sup>Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>2</sup>Razão Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>3</sup>Perda total de massa a 1000°C.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da síntese de zeólita Y com de reagentes analíticos, como fonte de silício e alumínio, foi possível verificar que:

- o método de síntese baseado na IZA mostrou-se bastante adequado para a obtenção da fase faujasita (zeólita Y);
- as análises por difração de raios-X mostraram uma zeólita Y com elevado grau de cristalinidade;
- com as comparações da zeólita Y sintetizada e comercial, tomada como padrão, apresentaram bons resultados, visto as análises de caracterização realizadas, o que comprova a síntese de um material semelhante com o já existente no mercado.

Ainda, o presente trabalho teve como proposta otimizar o processo de síntese por meio de planejamento experimental, onde foi possível averiguar:

- a importância das variáveis Tempo e Temperatura, visto o fator antagônico dessas variáveis, na cristalização das zeólitas;
- que com o planejamento experimental foi possível fornecer informações importantes para as diretrizes a serem tomadas durante a execução dos experimentos posteriores.

Por fim, a partir das condições otimizadas (6 horas e 100°C), realizou-se a investigação de duas rotas de sínteses com metacaulim MC e MCR, na qual verificou-se que:

- o uso do metacaulim (MC), como matéria-prima para síntese de zeólita Y, mostrou-se viável tecnicamente. Esta viabilidade deve-se ao fato desta matéria-prima não possuir impurezas, o que conferiu aspectos positivos em sua caracterização;
- o uso do resíduo do processo de polpamento de papel, o metacaulim (MCR), utilizado como fonte para síntese de zeólita Y, mostrou-se uma matéria-prima adequada a esse uso, sendo dessa forma, uma alternativa para soluções de problemas ambientais. Por outro lado, obteve aspecto em sua caracterização, como material zeolítico, menor que quando optou-se pelo metacaulim MC como material de partida;

- o método de preparação mostrou-se adequado, visto as caracterizações realizadas;
- com o uso de metacaulim foi necessário o ajuste da razão silício/alumínio, o qual foi adicionado uma fonte de silício para ajustar essa razão.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na presente dissertação, foi possível obter materiais zeolíticos cristalinos a partir de matérias-primas alternativas e esses produtos apresentam uma elevada aplicabilidade como catalisadores, peneiras moleculares, adsorvedores e trocadores iônicos. Dentro dessa temática abordada, se propõem:

- sintetizar zeólitas Y, empregando como fonte adicional de silício, materiais alternativos como diatomito, vidros, e outros rejeitos industriais ricos em sílica;
- realizar estudos de adsorção dos materiais obtidos, a fim de aplicá-los como adsorvente de baixo custo para remoção de corantes e metais pesados em efluentes industriais;
- aplicar o material zeolítico como catalisador, no processo onde realiza-se craqueamento de petróleo;

## REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 315–319, 2004.
- ANDRADE, J. C. R. d. A. et al. Nitrato de amônio ocluído em zeólita 4a: lixiviação e absorção de nitrogênio no cultivo de milho. *Química Nova*, scielo, v. 34, p. 1562–1568, 2011.
- ATTA, A. Y.; AJAYI, O. A.; ADEFILA, S. S. Synthesis of faujasite zeolites from kankara kaolin clay. *Journal of Applied Sciences Research*, v. 3, n. 10, p. 1017–1021, 2007.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Taylor & Francis, 2003.
- BORGES, L. D. *Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- BRACELPA. *Associação Brasileira de Celulose e Papel - Relatório Florestal 2010/2011*. fevereiro 2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>>.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 47–56, 2007.
- BRECK, D. W. *Zeolite molecular siever*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1984.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology*. New York: William Andrew Publishing, 2001.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução*. São Paulo: Ed. Guanabara, 2008.
- CARVALHO, A. F. M. *Síntese de zeólita A a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

CARVALHO, D. R. *Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organiossilanos*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Pós-graduação em Química – Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, 2012.

CEJKA, J. et al. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Holanda: Elsevier Science & Technology Books, 2007. (Studies in Surface Science and Catalysis).

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

COLINA, F. G.; LLORENS, J. Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium?potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite x synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, p. 302–311, 2007.

CRISTÓBAL, A. G. S. et al. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study. *Applied Clay Science*, v. 49, n. 3, p. 239–246, 2010.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *American Chemical Society*, v. 103, p. 663–702, 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 1–78, 2005.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90, p. 73–80, 2006.

FAGHIHIAN, H.; GODAZANDEHA, N. Synthesis of nano crystalline zeolite y from bentonite. *Journal of Porous Materials*, v. 16, n. 3, p. 331–335, 2009.

FARZANET, F.; OSKOOIE, M. K.; NEJAD, M. M. A. The synthesis of zeolites a, x and hs from natural iranian kaolinite and the study of the transformation of zeolites x to hs and zeolites y to p, by x-ray diffraction and scanning electron microscopy. *Journal Science Islamic Republic Iran*, v. 1, n. 1, p. 23–28, 1989.



FERNANDES, A. A. *Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza de casca de arroz*. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2006.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxissodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, SciELO, v. 57, p. 281–287, 2011.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, v. 26, p. 30–35, 2003.

GRIEKEN, R. V. et al. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline zsm-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 135–147, 2000.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1968. (International series in the earth and planetary sciences).

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HILDEBRANDO, E. A. *Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente*. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2012b.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*, v. 58, p. 453–458, 2012a.

HTAY, M. M.; OO, M. M. Preparation of zeolite y catalyst for petroleum cracking. *World Academy of Science – Engineering and Technology*, v. 24, p. 108–114, 2008.

HUO, Z. et al. Thermal study of nap zeolite with different morphologies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 365–369, 2013.

IZA. *IZA Synthesis Commission – FAU Linde Type Y*. março 2014. D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>.

IZIDORO, J. C. et al. Characteristics of brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 38–44, 2012.

JUNIOR, C. A. F. R. *Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu+2 e Cd+2*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Tecnologia – Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2011.

KARAMI, D.; ROHANI, S. Synthesis of pure zeolite y using soluble silicate, a two-level factorial experimental design. *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, n. 8, p. 1288–1292, 2009.

KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. *Post-Synthesis Modification I*. New York: Springer, 1998. (Molecular Sieves).

KIM, H. S.; YOON, K. B. Preparation and characterization of cds and pbs quantum dots in zeolite y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 263–264, p. 239–256, 2014.

KNISS, C. T. *Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos com Adição de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2005.

KOVO, A. S.; HERNANDEZ, O.; HOLMES, S. M. Synthesis and characterization of zeolite y and zsm-5 from nigerian ahoko kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 34, p. 6207–6212, 2009.

KULPRATHIPANJA, S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Germany: Wiley-VCH, 2010.

LI, Q. et al. Influence of synthesis parameters on the crystallinity and si/al ratio of nay zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science*, China University of Petroleum (Beijing), v. 7, n. 3, p. 403–409, 2010.

LIU, X. et al. In situ synthesis of nay zeolite with coal based kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 12, n. 1, p. 63–70, 2003.

LOIOLA, A. R. *Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas*. Dissertação (Mestrado) — Centro de Ciências – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2006.

LUZ, A. B. et al. *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

LUZ, A. B. d. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolites Structure Types*. London: Heinemann, 1992.

MELO, C. R. *Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2009.

MELO, C. R. *Síntese de zeólita tipo 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo naa a partir de caulim para obtenção de zeólita 5a através de troca iônica. *Cerâmica*, v. 56, n. 1, p. 340–346, 2010.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita zsm-5 a partir de argilas naturais. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 45–48, 2007.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

MOREIRA, J. C. *Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013.

PACE, G. G.; MONTES, A. R.; RODRIGUES, G. F. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Madrid: Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, 2000.

PINHEIRO, R. M. et al. Caracterização de resíduo de papel. In: . Salvador – BA: [s.n.], 2007. v. 51, p. 132–135.

RAHMAN, M. M.; AWANG, M. B.; YUSOF, A. M. Preparation, characterization and application of zeolite-y (na-y) for water filtration. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 6, p. 50–55, 2012.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v. 15, p. 42–46, 2010.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151–152, 1967.

RIGO, R. T. et al. Um novo procedimento de síntese da zeólita a empregando argilas naturais. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos*. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SANTOS, C. M. F. dos. *Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo Método de Rietveld*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013.

SANTOS, C. O. P. *Estudos de cerâmica piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raio X*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 1990.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia das argilas*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2011.

SCHEIBER, J. R. et al. Síntese da zeólita y e sua utilização como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos. In: *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*. Guarujá – SP: EBA, 2014.

SILVERSTEIN, R. N.; WEBSTER, R. F.; KIEMLE. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SKOOGY, D. A.; LEARY, J. J. *Principles of instrumental analysis*. 5th. ed. USA: Saunders College Publishing, 1998.

SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared spectroscopy*. Flórida – USA: CRC press, 1996.

TASI, G. et al. Molecular shape, dimensions, and shape selective catalysis. *Journal of Molecular Structure*, v. 666–667, p. 69–77, 2003.

- TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline zeolite  $\gamma$ : Synthesis and characterization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 17, n. 1, p. 1–6, 2011.
- THOMPSON, R. W. Chapter 2 - nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. (Ed.). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. p. 21–23.
- TSAI, T.-C.; LIU, S.-B.; WANG, I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 181, p. 355–398, 1999.
- WILSON, S. T. Templating in molecular sieve synthesis. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. (Ed.). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. p. 27–31.
- YANG, R. T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003.
- YATES, D. J. C. Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and x-ray crystallography. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 46, n. 10, p. 1695–1701, 1968.
- YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. *Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology*, 1998.
- ZHANG, X. et al. Studies on room-temperature synthesis of zeolite naa. *Materials Research Bulletin*, v. 52, p. 96–102, 2014.



**APÊNDICE A - Refinamento das Estruturas Cristalinas  
através do Método de Rietveld**





## A.1 ANÁLISE QUANTITATIVA

As amostras obtidas pelo planejamento experimental foram submetidas a técnica de DRX, sendo que a amostra (ZeoY/6H/100) com maior valor de cristalinidade foi separada juntamente com a zeólita Y comercial, empregando-se o método de Rietveld, para quantificação das fases.

Para o estudo, foi utilizado o software GSAS (*General Structure Analysis System*), em conjunto com a sua interface gráfica EXP-GUI, juntamente com as informações cristalográficas do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

As zeólitas submetidas ao refinamento foram misturadas, com 10% em peso da mistura de  $\text{CaF}_2$  (padrão interno). O padrão interno foi refinado como uma fase cristalina e usado para determinar a fração de amorfo das amostras.

Para a aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção de resultados da quantificação das fases cristalinas do material em estudo, foi necessária a prévia obtenção de dados relacionados à estrutura da fase presente. A escolha dos dados de estruturas cristalinas da fase é de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos. A análise qualitativa é de fundamental importância para a escolha das estruturas cristalinas mais coerentes com a fase presente na amostra. (MELO, 2013)

Tabela A.1 – Informações das estruturas cristalinas usadas para executar o programa GSAS.

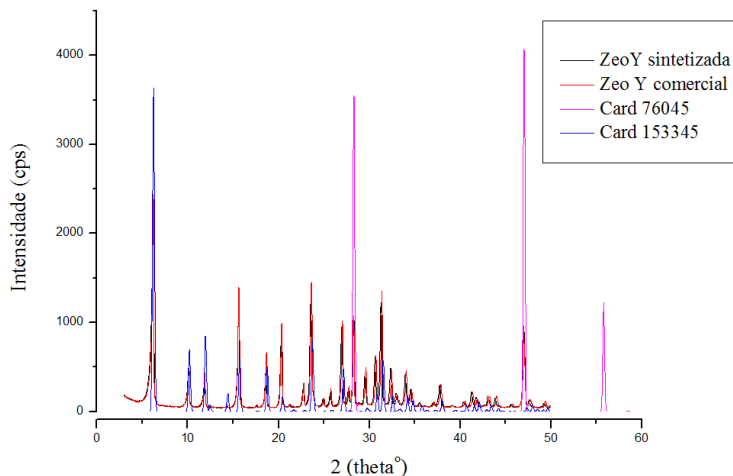
Amostra	Fase cristalina	Cards do ICSD	Referência
Padrão interno	Fluorita	76045	Batchelder & Simmons, 1964
Zeólita Y sintetizada (ZeoY/6H/100)	Zeólita FAU	153345	Comptes Rendus Chimie, 2005
Zeólita Y comercial	Zeólita FAU	153345	Comptes Rendus Chimie, 2005

Na Tabela A.1, apresentam-se as informações cristalográficas provenientes do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para

a escolha dos *cards* adotou-se os seguintes critérios: posição dos picos majoritários; fórmula estrutural do cartão condizente com a análise química da amostra; intensidade relativa dos picos majoritários e parâmetros estatísticos do refinamento.

A Figura A.1 apresenta os difratogramas da zeólita Y sintetizada, comercial, do *card* 76045 e do *card* 153345, tomado como referência para o refinamento. Os picos em  $2\theta$  28°, 47° e 56° correspondem ao padrão interno ( $\text{CaF}_2$ ) no difratograma utilizado no refinamento para quantificar a fase do material amorfo presente.

Figura A.1 – DRX das zeólitas e dos *cards* 76045 e 153345, tomados como referência.



## A.2 CRISTALINIDADE DAS ZEÓLITAS

Para avaliar a qualidade do refinamento, foram observados os índices dos mínimos quadrados,  $R_{wp}$  e o gráfico. Os valores obtidos para  $R_{wp}$  foram próximos a 20%, dentro dos típicos obtidos. Nos resultados apresentados considera-se um erro experimental geral de 3%. (SANTOS, 2013)

O refinamento do difratograma da zeólita Y sintetizada (Figura A.2) resultou em cristalinidade de 59%.

Figura A.2 – Refinamento de Rietveld da zeólita sintetizada, em azul a linha da diferença do difratograma calculado e observado.

