

SÍNTESE E TROCA IÔNICA DE ZEÓLITA BETA

***Aroldo Félix de Azevedo Júnior¹, Cassandra Lucia Queiroz da Silva²,
Rucilana Patrícia Bezerra Cabra², Flávio Luiz Honorato da Silva³ e Maria
Wilma Nunes Cordeiro Carvalho³***

1 – Bolsista, CNPq/PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande - Rua Santo Antônio, 17, Ap301 – Santo Antônio - CEP 58103-355 – Campina Grande – PB – e-mail:

aroldofelixjr@ig.com.br

2 – Colaboradores do projeto (voluntários), Universidade Federal de Campina Grande - Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – CEP 58101-014 – Campina Grande – PB

3 – Professores Orientadores, Departamento de Engenharia Química – DEQ - Universidade Federal de Campina Grande – Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – CEP 58101-014 – Campina Grande – PB – e-mail: flhs@deq.ufpb.br, wilma@deq.ufpb.br

Resumo - A zeólita Beta é um catalisador importante devido à sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. A zeólita Beta também vem sendo utilizada no processo de adsorção. Como a demanda de frutose tem aumentado muito nos últimos 10 anos, e sua maior produção é através da hidrólise ácida ou enzimática da sacarose, onde ocorre a formação de 50% de glicose e 50% de frutose, para separar a glicose da frutose é utilizada a adsorção, sendo uma resina importada utilizada como adsorvente, aumentando o custo do processo. Para redução deste processo de separação está sendo estudada a capacidade de adsorção destes carboidratos pela zeólita Beta sódica e cálcica, através do estudo do equilíbrio e da cinética do sistema glicose/frutose em zeólita Beta. Foram realizadas sínteses e caracterizações da zeólita Beta através das análises de DRX e MEV, as quais confirmaram a cristalinidade e o tamanho de partícula da mesma. Para a troca iônica do sódio por cálcio foi utilizada inicialmente, uma solução trocadora de cloreto de cálcio com concentração de 0,16M. Foram realizadas análises por fotometria de chama com o objetivo de verificar a eficiência de troca do sódio por cálcio na zeólita Beta.

Palavras-chave: *zeólita, troca iônica, adsorção, carboidratos*

Área do Conhecimento: *III - Engenharias*

Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, com uma estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de átomos de oxigênio. Seus microporos (ou canais) têm dimensões fixas, determinadas pela estrutura, abrangendo em geral diâmetros numa faixa de 3 a 13 Å. As cavidades são ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica e desidratação reversível. A

estrutura é constituída por uma rede de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- , nos quais os átomos de silício e alumínio (ambos denominados de T, por possuírem configuração tetraédrica) ocupam o centro dos tetraedros, sendo

estes últimos, ligados entre si pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio. Os íons de carga positiva neutralizam a carga elétrica negativa da rede, resultante da tetracoordenação do átomo de alumínio. A atividade catalítica das zeólitas é atribuída à

presença de sítios ácidos ou básicos. Quando as zeólitas são sintetizadas, um cátion alcalino se encontra balanceando a carga do tetraedro AlO_4^- da estrutura, e assim, praticamente não possuem atividade ácida, mas apresentam propriedades básicas quando desidratadas. A força e a densidade dos sítios ácidos nas zeólitas é diretamente dependente do teor e da distribuição de alumínio na rede cristalina. Geralmente, a força ácida é obtida ao se trocar o cátion que vem originalmente da síntese, por um próton. Esta troca pode ser direta, utilizando-se um ácido forte, ou indireta, através da troca pelo cátion amônio (via solução amoniacal) seguida por uma calcinação para a eliminação de amônia. O inconveniente do método de troca direta, através de ácido forte, está associado ao fato de que algumas zeólitas são instáveis em soluções fortemente ácidas, sendo que outras, ainda, podem sofrer desaluminização.

CARVALHO [1] otimizou a síntese da zeólita Beta, com menores teores de direcionadores (TEAOH) e estudou a influência de parâmetros como a temperatura, teor de água e tempo de cristalização. A obtenção desta zeólita ocorreu com baixo teor de direcionador (razão $\text{TEA}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,5$), e temperatura ideal de cristalização a 150°C .

WEITKAMP [2] após sintetizar a zeólita Beta efetuou calcinação inicialmente com nitrogênio a 450°C por 2 horas, seguido por calcinação com ar a 450°C por 4 horas, após as etapas de calcinação as amostras foram trocadas iônica e usando uma solução 1N de NH_4NO_3 a 80°C por 12 horas. Estas amostras foram calcinadas novamente nas mesmas condições citadas anteriormente para deixar as amostras na sua forma protônica.

SMIRNIOTS [3] obteve a zeólita Beta na sua forma protônica realizando uma calcinação inicial a 510°C por 5 horas com O_2 em seguida foi realizada a troca a refluxo utilizando-se 2g/l de solução 0,5M de NH_4Cl a 95°C por 4 horas. A zeólita na sua forma amoniacal foi transformada em protônica após calcinação a 450°C por 1 hora.

FAJULA [4] obteve a zeólita Beta na sua forma ácida efetuando-se uma calcinação inicial a 820K , para a retirada de direcionador, em seguida realizou-se a troca

iônica numa solução 2M de nitrato de amônio a refluxo na temperatura de 90°C . Foi efetuada uma Segunda calcinação a 840K para retirada de amônia.

A troca iônica da zeólita Beta até então era realizada de maneira convencional, ou seja, se efetuava uma calcinação para a retirada do direcionador e água, desobstruindo os canais da zeólita Beta, e em seguida realizava-se a troca iônica seguido por uma posterior calcinação quando a troca iônica era realizada diretamente.

CARVALHO [5] realizou troca iônica na zeólita Beta Comercial antes de se efetuar a sua calcinação (amostra com direcionador nos canais) e depois da calcinação (amostras sem direcionador). As trocas foram realizadas indiretamente dispersando a zeólita em uma solução de 2N de $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$, com uma razão de 20ml/grama de zeólita a 80°C por 4 horas; em seguida separou-se o material por centrifugação, onde metade do material foi lavado com água deionizada e seco, e na outra parte repetiu-se o processo anterior. Eles concluíram que a calcinação normalmente efetuada para a remoção do direcionador antes da troca iônica é desnecessária e também é prejudicial à eficiência da troca iônica dos cátions Na^+ e TEA^+ por NH_4^+ . A maior eficiência de troca iônica ocorreu nas amostras sem calcinação.

A adsorção é um processo de separação que nas últimas décadas tem surgido como alternativa a outros processos separativos. Com a crescente onda de racionamento de recursos energéticos a adsorção apresenta-se como um método de separação, que emprega baixo custo energético [6]. A operação unitária denominada adsorção consiste em se proporcionar o contato entre uma fase fluida (gás ou líquido) com uma fase rígida e particulada, a qual possui a propriedade de reter e armazenar seletivamente uma ou mais substância originalmente contidas no fluido. Nesta operação, denomina-se a espécie captada de adsorbato e, adsorvente a superfície sólida sobre a qual ocorre o fenômeno[7].

MATIJASEVIC e RACKI [8] mostram a eficiência de separação da frutose e glicose num processo semicontínuo, onde se utiliza num adsorvente industrial (uma resina).

SILVA [9] estudando o efeito da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose verificou-se que a capacidade de adsorção foi maior utilizando-se zeólitas Y que apresentavam o cálcio como cátion trocado.

Com o intuito de ampliar os estudos das aplicações da zeólita Beta, sentiu-se a necessidade de realizar um estudo minucioso sobre a influência das diversas condições de troca iônica de Na^+ e Ca^{++} na zeólita Beta na eficiência da troca, antes de se efetuar a calcinação, isto é, nas amostras com direcionador.

Materiais e Métodos

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CARVALHO [1], efetuando-se, porém, sem agitação das autoclaves, durante o período de cristalização.

Para preparação inicial da zeólita Beta foram utilizados: Becker de plástico e vidro, bastão de vidro, balança analítica modelo A200, marca MARTE, cadinhos de teflon, autoclaves de inox.

O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes conforme exemplo mostrado na Tabela 1, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio em toda a água empregada, na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final 66g de gel.

Este gel foi colocado em dois autoclaves, e cada um foi colocado em torno de 33g do gel, em seguida foram colocados na estufa para a cristalização, a qual já se encontrava na temperatura de 130°C , onde o gel permaneceu por 96 horas.

Tabela 1- Massa (g) de reagentes utilizados na preparação de 66g do gel reacional na síntese da zeólita Beta, para $a = 1000$, $W = 50$, $Z = 12,5$ e $T = 130^\circ\text{C}$.

H_2O	8,4702
NaCl	1,5144
NaAlO_2	0,4884
TEAOH	47,7428
SiO_2	7,7844

Ao término do tempo pré-estabelecido, os autoclaves foram retirados da estufa e resfriados em água corrente. Foi aquecida uma solução saturada de NaNO_3 e adicionada às amostras, que já tinham sido colocadas em cubetas, para auxiliar na precipitação. As amostras foram centrifugadas para separar a solução sobrenadante. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados mais quatro vezes até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0 e ter a certeza que todo sólido estava precipitado. Retiraram-se os sólidos das cubetas, e foram colocados num cadinho de porcelana sob um papel de filtro. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por um período de, aproximadamente, 2 horas, e após a retirada da estufa, os sólidos se encontravam ainda úmidos, sendo deixados cobertos com um vidro de relógio. No dia seguinte, a zeólita encontrava-se na sua forma sódica ($\text{Na}\beta$), com o direcionador ocluído em seus poros. Depois de cada experimento, os recipientes de teflon foram lavados com solução de HF para evitar a contaminação com restos de zeólitas em experimentos sucessivos.

Resultados e Discussões

Comparando os picos dos difratogramas do material sintetizado (Figura 1) com aquele da amostra padrão (Figura 2), observa-se que o material apresenta uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

Reagente (g)	Amostra Beta
--------------	--------------

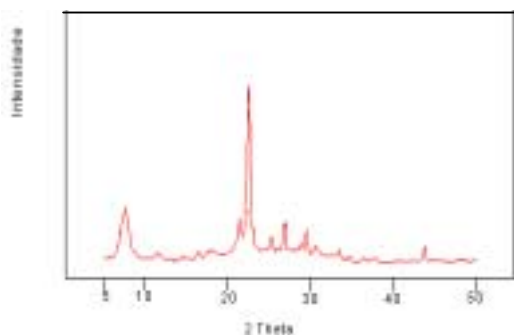


Figura 1- Difratomogramas de raios-X da zeólita Beta sódica sintetizada.

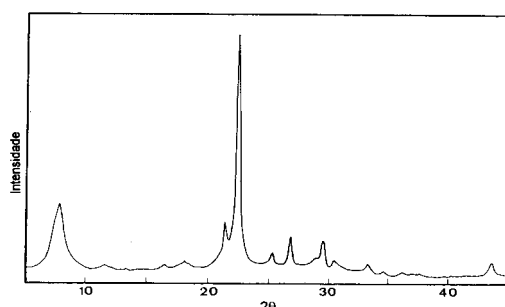


Figura 2 - Difrátograma de Raios-X da zeólita Beta.

Através das micrografias das zeólitas Beta original sintetizada em laboratório e comercial (Figuras 3 e 4) obtidas a partir da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de $0,6\mu\text{m}$ aproximadamente. Quando o tamanho médio do cristal da zeólita Beta é pequeno ($<0,01\mu\text{m}$), pode-se dizer que essas partículas são formadas por monocristais [5].

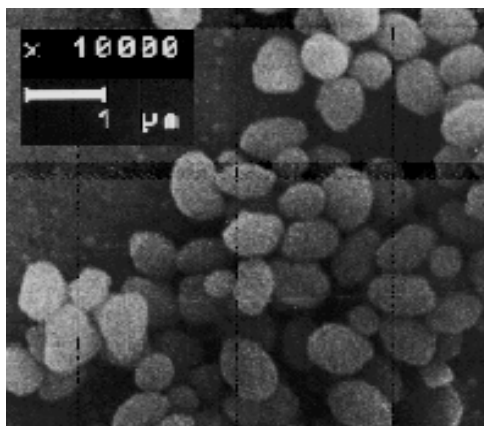


Figura 3 - Micrografia da zeólita Beta sintetizada em laboratório.

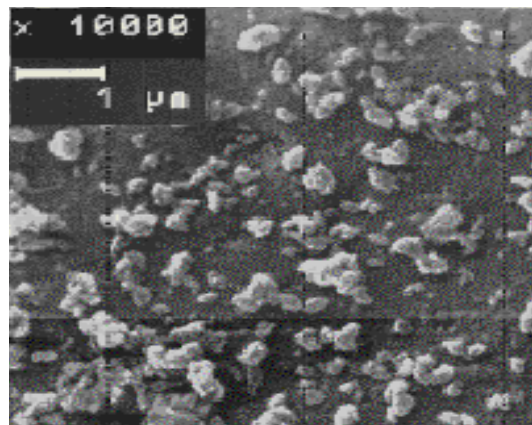


Figura 4 - Micrografia da zeólita Beta comercial.

Comparando as micrografias da Zeólita Comercial (Figura 4) com a micrografia da zeólita Beta sintetizada em laboratório (Figuras 3), pode-se observar que a amostra sintetizada possui tamanho de partículas visivelmente maiores que a zeólita Beta Comercial.

Foram realizadas análises por fotometria de chama com o objetivo de verificar o teor de sódio na zeólita Beta. Foi constatado que a quantidade de sódio contida na amostra sódica foi de 6,6 meq-g.

Foi determinada a composição química da amostra de zeólita Beta sódica através de análises químicas por espectroscopia de absorção atômica cujo percentual obtido encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultado da análise por espectroscopia de absorção atômica da amostra sódica sintetizada.

Componente	Amostra sódica
Na_2O	1,0%
SiO_2	92,7%
Al_2O_3	6,3%

Foi realizada análise por fotometria de chama com a zeólita sódica e cálcica, onde os resultados estão expostos na tabela 3. Como a concentração de sódio da zeólita sódica, em ppm, foi reduzida com relação a

zeólita cálcica, logo ficou comprovada a troca iônica.

Tabela 3 - Resultado da análise por fotometria de chama nas amostras sódicas e cálcicas.

Amostra	Concentração de sódio (ppm)
Sódica	103,6
Cálcica	11,0

O trabalho terá como continuidade o estudo da eficiência da zeólita Beta sintetizada (antes da troca de Na^+ por Ca^{++}) e após a troca iônica de Na^+ por Ca^{++} na adsorção da glicose e frutose, através do estudo do equilíbrio e da cinética do sistema glicose/frutose no adsorvente; avaliar o custo do adsorvente e compará-lo com a resina industrial utilizada para esta separação.

Conclusões

Após as caracterizações na zeólita Beta, foi possível concluir que:

A análise de Difração de raios-X confirmou que as amostras sintetizadas em laboratório apresentaram uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta;

Observando as imagens do MEV, pode-se constatar que a morfologia das partículas da zeólita Beta apresenta – se de forma ligeiramente ovalada e uniforme, com partículas de tamanho médio de $0,6\mu\text{m}$;

A partir da análise por espectroscopia de absorção atômica, constatou-se que a amostra sintetizada apresentava 1% de Na_2O , sendo a composição restante de SiO_2 e Al_2O_3 ;

A partir da análise de fotometria de chama ficou comprovado que houve a troca do íon sódio pelo íon cálcio na zeólita Beta.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química do CCT/UFCG e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo incentivo e pesquisa e o apoio financeiro (bolsa PIBIC)

Referências Bibliográficas

[1] CARVALHO, M.W.N.C., CARDOSO, D., “Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta”, Tese de doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.

[2] WEITKAMP, J., UNIVERRICHT, S. and ERNST, S. “Iso-Butene/1-Butene Alkylation on Zeolite Beta and MCM-22”. Studies Surface Science and Catalysis. Elsevier Science Publishers B. V.84, 1693-1700, 1991.

[3] SMIRNIOTIS, P. G. and RUCKENSTEIN., “Alkylation of Benzene or Toluene with MeOH or C_2H_4 over ZSM-5 or Zeolite: Effect of the Zeolite Pore Openings and of the Hydrocarbons Involved on the Mechanism of Alkylation”. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1517-1528, 1995.

[4] FAJULA, F.. “ Geometry of the Active Sites in Zeolites under Working Conditions”, Stud. Surf. Sci. Catal., 133-141, 1995.

[5] CARVALHO, M. W. N. C, CARDOSO D, FREITAS, J. C. C., BONAGAMA, T. J. e PANEPUCCI, H. “Aplicação da Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN de ^{13}C à Análise dos Processos de Remoção do Direcionador de Zeólita Beta”. XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu - MG, 1996.

[6] RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption & Adsorption Process, New York, John Wiley & Sons, 1984.

[7] SILVA, F. L. H., “Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção de metanol em zeólitas 4 A”. Dissertação de Mestrado, Pós – Graduação em Engenharia Química, UFPB, PB, 78P., 1993.

[8] MATIJASEVIC, L. J. And VASIC-RACKI, D. Separation of glucose/fructose mixtures: counter-current adsorption system. Biochemical Engineering Journal, 4 (2000) 101-106.

[9] SILVA, C. F. “Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose”. Dissertação



de Mestrado, Faculdade de Engenharia
Química, Campinas, SP, 96p., 1998.

