

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ZEÓLITAS NaY: ROTA VERDE E ROTA CONVENCIONAL

Juliana Araújo Marques França¹

Thianne Silva Batista Barbosa²

Thiago Rodrigo Barbosa Barros³

Tellys Lins Almeida Barbosa⁴

Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁵

RESUMO

Os grandes impactos ambientais causados devido a derramamentos de derivados do petróleo, tem acontecido com constância. Tendo em vista essa problemática, surgiu a necessidade da busca constante por tecnologias que viabilizem com baixo custo a solução para esses impactos ambientais. Desta forma, pesquisas com o uso de zeólitas como material adsorvente de compostos orgânicos tem ocupado um papel promissor, devido à alta estabilidade térmica, variedade de aplicação e sua hidrofobicidade torna o material extremamente viável para a aplicação desejável. Além disso as zeólitas são materiais porosos que possuem uma estrutura tridimensional contendo tetraédricos de AlO_4 e SiO_4 na qual pode ser modificada para melhorar suas propriedades. Os materiais foram caracterizados por difração de raio X (DRX). Foi realizado o teste de Capacidade de Adsorção, para o Diesel, o Querosene e a Gasolina. A partir dos resultados, foi possível perceber que a cinza da casca do arroz teve melhor desempenho como adsorvente. Ambas obtiveram melhor percentagem de adsorção, quando realizada com a gasolina.

Palavras-chaves: Capacidade de Adsorção, síntese de zeólita Y, rota verde

INTRODUÇÃO

A Os derrames de óleo podem causar danos à vida marinha e forte impacto econômico nas atividades costeiras, afetando aqueles que exploram os recursos marinhos. Áreas costeiras

¹ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, juliana.marques@eq.ufcg.edu.br

² Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, thianne.siilva@gmail.com

³ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, thiagojdbarbosa@gmail.com

⁴ Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, tellyslins@hotmail.com

⁵ Doutor pela Université de Poitiers, França, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

onde são exercidas atividades de recreação e de turismo; indústrias que dependem do grandes prejuízos (ITOPF, 2007). Os danos podem ser causados pelas propriedades físicas e pela composição química do petróleo, como, ainda, pelas atividades de combate aos derramamentos. As ações de limpeza podem prejudicar animais e destruir habitats (ITOPF, 2007).

Levando-se em consideração o fator energético, econômico e estratégico de todo o mundo, a indústria do petróleo tem uma grande importância nesse contexto, mas dentre os principais aspectos ambientais a indústria do petróleo é um dos setores com maior potencial para degradação do meio ambiente (GOMES, 2015).

Síntese de zeólitas ocorre por processo hidrotérmico com reagentes provenientes de uma fonte de sílica, fonte de alumina, agente mineralizante tal como OH⁻, e para zeólitas com razão Si/Al com altos valores moléculas orgânicas como agentes estruturais direcionador. A complexidade do processo inclui a presença de numerosas espécies solúveis, uma fase amorfa e reações de polimerização, faz a síntese ser susceptível aos efeitos físicos tais, como agitação, envelhecimento e a ordem de adição dos reagentes, começando com a forma física e as composições químicas precisas para as condições de síntese, cada um desses parâmetros pode ter uma profunda influência de cristalização desses materiais microporosos (Auerbach, 2003).

As condições de reação são muito importantes para a formação das zeólitas e o produto final depende dessas condições reacionais, incluindo as fontes de sílicas inorgânicas, tais como sílica aerosil, silicato de sódio, sílica coloidal e tetraetilortosilicato (TEOS), têm sido utilizados como precursores para a síntese desses materiais zeolíticos (Hernando et al., 2018).

Por causa de seu baixo preço e alto teor de sílica em comparação com outras fibras naturais, a extração de sílica da casca de arroz por processos que envolvem lixiviação ácida combinada com calcinação é extremamente eficiente. Desta forma, é possível obter sílica de alta pureza com uma estrutura amorfa altamente reativa, o que torna interessante a produção de zeólitas (DELLA et al., 2006).

Para melhorar as propriedades das zeólitas e obter uma melhor eficiência em diversos processos, esses materiais devem ser modificados. Um dos métodos de modificação é o uso de surfactantes que são estruturalmente compostos com uma pequena cabeça hidrofílica positiva que resulta na ocupação de apenas um local e também possui uma cauda de hidrocarboneto hidrofóbico o qual ajuda a adsorver moléculas orgânicas em solução aquosa (WANG e PENG, 2010).

Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho foi investigar o uso de zeólita Y, adsorvente, obtida a partir de duas rotas, convencional (NaY) e verde (NaY-CCA), como

também modificar o adsorvente NaY com o surfactante CTABr (NaY-CTABr). Os solventes utilizados nos testes de adsorção foram gasolina, diesel e querosene.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Síntese da Zeólita NaY-CTABr

A síntese da zeólita Y foi realizada de acordo com a metodologia da IZA (International Zeolite Association). Inicialmente preparou-se dois géis denominados de gel A e B. O diagrama do procedimento de síntese da zeólita NaY-CTABr está apresentado na Figura 1.

Gel de Síntese (A):

Inicialmente dissolveu-se o hidróxido de sódio (NaOH - 4,07 g) em água deionizada (H₂O - 19,95 g) e acrescentou-se lentamente o aluminato de sódio (NaAlO₂ - 2,09 g) sob agitação constante até total dissolução, denominando de solução (1). Em seguida adicionou-se 8,548 g de silicato de sódio (Na₂O₃Si) e 14,256 g de água deionizada na solução (1) e deixou-se sob agitação por um período de 24 horas em temperatura ambiente, denominando de gel de síntese (A).

Gel de Síntese (B):

Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel através dos seguintes passos: em um becker o hidróxido de sódio (NaOH - 0,039 g) foi dissolvido em água deionizada (H₂O - 32,851 g) e posteriormente foi adicionado 3,279 g de aluminato de sódio, agitou-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida adicionou-se 22,24 g de água deionizada e 13,39 g de silicato de sódio na solução (2), agitou-se em um becker até dissolver, denominando de gel de síntese (B).

Após o processo de preparação dos géis de síntese misturou-se 4,158 g do gel de síntese (A) com o gel de síntese (B) e deixou-se sob agitação por um período de 20 min.

Tratamento hidrotérmico: Em seguida colocou-se o gel obtido em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7 h a uma temperatura de 90 °C para realização do tratamento hidrotérmico.

Figura 1 - Diagrama do procedimento de síntese da zeólita NaY-CTABr.



Fonte: Própria da pesquisa.

Síntese da Zeólita NaY-CCA

A metodologia utilizada foi a mesma usada para a síntese da zeólita NaY-CTABr, exceto a fonte de sílica que foi substituída por CCA. E as condições de tratamento hidrotérmico foram tempo de cristalização de 48 h e temperatura de 110 °C. O diagrama do procedimento de síntese da zeólita NaY-CCA está apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama do procedimento de síntese da zeólita NaY-CCA.



Fonte: Própria da pesquisa.

Filtração, Lavagem e Secagem

Finalizado os tratamentos hidrotérmicos, as autoclaves foram retiradas das estufas e resfriadas até temperatura ambiente. Posteriormente, os materiais obtidos foram lavados com água destilada até atingir pH 9 e secos a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo as amostras (NaY-CTABr e NaY-CCA) obtida foram desagregada em um almofariz e passada em peneira ABNT no 200 (abertura de 0,074 mm).

2.1. Caracterização

2.1.1. Difração de Raios X

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50°.

2.1.2. Fluorescência de raios X

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – S2 Ranger Bruker.

2.2. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em um saquinho de chá colocou-se 0,15 g do material adsorvente (zeólitas) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 30 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação 1.

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

REFERENCIAL TEÓRICO

O petróleo bruto é uma importante fonte de energia não renovável no setor industrial moderno, bem como uma matéria-prima essencial para a produção de produtos químicos e polímeros sintéticos (Ben Jmaa e Kallel, 2019).

Para atender à crescente demanda de energia, os recursos de petróleo fóssil estão sendo superexplorados. O derramamento de óleo de petróleo bruto é uma preocupação ambiental crescente que contamina as águas oceânicas e límbricas, bem como o solo, se o derramamento de óleo ocorrer na terra. Mais de 5 milhões de toneladas de petróleo bruto são transportadas anualmente através do oceano para águas costeiras que são mais propensas a derramamentos de óleo (Hussain et al., 2020).

Com isso a técnica de adsorção com zeólitas y tem sido bastante estudada devido a sua eficácia e baixo custo.

As zeólitas são alumossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A sua estrutura cristalina é baseado numa rede tridimensional composta por [SiO₄] 4- e [AlO₄] 5-. Os tetraedros são unidos por átomos de oxigênio comuns. A carga negativa líquida da rede 49 cristalina é equilibrada pela presença de cátions, que são normalmente Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, situados em cavidades dentro da estrutura. A presença de cavidades interligadas por

canais da estrutura, a forma e tamanho da estrutura da zeólita, a diferença dos outros aluminossilicatos e outros materiais cristalinos (ELAIPOULOS et al., 2010).

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade de forma (FERRET, 2004). Atualmente existem cerca de 40 diferentes zeólitas naturais e cerca de 150 zeólitas sintéticas (FARAG et al., 2012).

As principais áreas de uso de zeólitas são a agricultura, nutrição animal, aquicultura, catálise e refino de petróleo, gaseificação de carvão, dessecadores, separação gasosa, processos de troca iônica, aplicações médicas, purificação de gás natural, tratamento de resíduos nucleares, controle de odor, limpeza de derramamento de óleo, carga de papel, tratamento de esgoto (FERNANDES, 2006).

É importante destacar, ainda, que as zeólitas do tipo Y pertencem à família das faujasitas. São materiais com elevada estabilidade térmica, cristalinidade, elevada acidez e porosidade, facilidade de troca iônica e excelente desempenho catalítico (BRECK, 1974; VISHWANATHAN et al., 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X

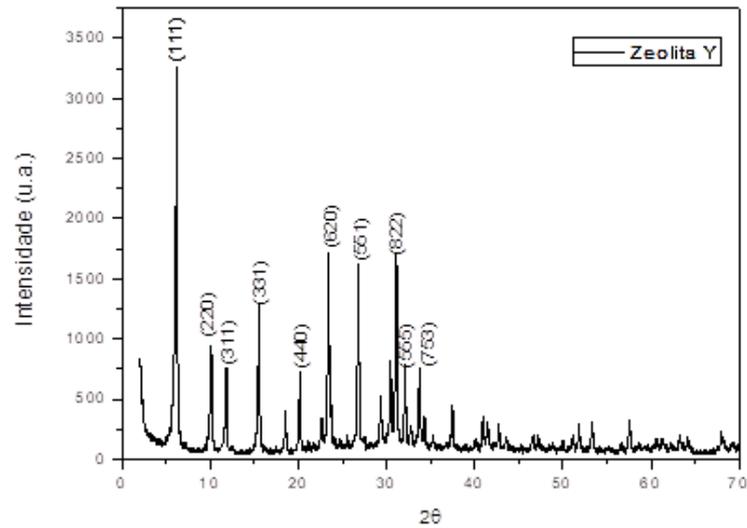
Na Figura 3 é apresentado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 3° a 70° , da zeólita NaY-CTABr.

A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita Y, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; $20,0^\circ$; $21,7^\circ$; $26,0^\circ$; $27,9^\circ$; $31,0^\circ$ e $34,0^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY).

O difratograma referente à Figura 3 está em concordância com os relatados na literatura (GIANNETTO, 1989), cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases indesejáveis, o mesmo possui picos intensos e bem definidos indicando uma

boa cristalinidade do produto formado. os Resultados, deverá constar a esquematização dos dados encontrados, na forma de categorias analíticas e sistematização dos achados empíricos.

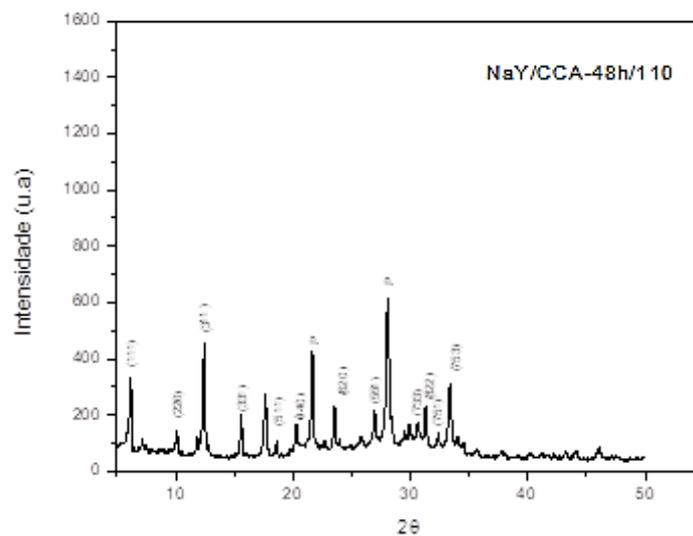
Figura 3 - Difratograma da zeólita NaY-CTABr.



Fonte: Própria da pesquisa.

A Figura 4 mostra o difratograma de raios X da zeólita NaY sintetizada com cinzas de cascade arroz, utilizando a rota verde.

Figura 4 - Difratograma da zeólita NaY-CTABr.



Fonte: Própria da pesquisa.

Observa-se que o difratograma apresentou picos característicos da estrutura zeolítica Y e dois picos característicos da zeólita P no intervalo de $2\theta = 5$ a 50° , confirmando assim a formação da zeólita Y com contaminação da zeólita P. A partir do difratograma apresentado, verifica-se a presença de picos de difração formados em aproximadamente 2θ igual a $6,21^\circ$; $10,14^\circ$; $11,92^\circ$; $15,57^\circ$; $18,60^\circ$; $20,29^\circ$; $23,50^\circ$; $26,93^\circ$; $30,55^\circ$; $31,25^\circ$; $33,46^\circ$; $37,41^\circ$ cujos índices de Miller são (111), (220), (311), (331), (511), (440), (620), (551), (733), (822), (753), respectivamente indicando que foram obtidos materiais com estrutura hexagonal bem ordenada característica da zeólita Y e com algumas impurezas (IZA- International Zeolite Association, ARAÚJO, 2010).

3.2. Capacidade de Adsorção

Na Tabela estão representados os resultados capacidade de adsorção para a zeólita NaY-CTABr e NaY-CCA.

Tabela 1 – Resultados obtidos da capacidade de adsorção das biomassas e da literatura para diferentes solventes.

Amostra	Gasolina	Diesel	Querosene	Referência
NaY-CTABr	0,85	0,71	0,56	Este estudo
NaY-CCA	1,01	0,90	0,90	Este estudo
Carvão ativado	1,18	1,64	1,33	Oliveira, 2012

Fonte: Própria (2021)

O maior valor encontrado para a capacidade de adsorção utilizando o solvente gasolina foi 0,85 mg/g de NaY-CTABr. Enquanto o menor valor foi encontrado para o solvente querosene 0,56 g/g de NaY-CTABr. Os valores encontrados para as capacidades de adsorção para os solventes utilizados foram na faixa de 0,90 a 1,01 g/g de NaY-CCA.

De acordo com dados obtidos da capacidade de adsorção é possível afirmar que o desempenho da zeólita NaY-CCA foi superior ao desempenho para a zeólita NaY-CTABr. Os valores obtidos para a gasolina e querosene utilizando a zeólita NaY-CCA estão muito próximos aos valores encontrados para o adsorvente comercial carvão ativado. Este fato, torna a zeólita sintetizada com casca de arroz (rota verde) um adsorvente muito promissor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos por DRX, conclui-se que houve formação de zeólitas Y apresentando .

A capacidade de adsorção foi realizada com duas zeólitas Y em três tipos de óleos de viscosidades diferentes (gasolina, diesel e querosene). A zeólita sintetizada pela rota verde (cinza da casca de arroz utilizada como fonte alternativa de sílica) foi o material que apresentou maior capacidade de adsorção, quando comparada a zeólita NaY-CTABr.

Os resultados sugerem que a zeólita Y sintetizada com a fonte alternativa (cinza de casca de arroz) tem um desempenho considerável, e pode ser utilizada como material de menor custo em substituição ao adsorvente comercial.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 6457: Amostra de Solos - Preparação para ensaio de compactação e ensaio de caracterização: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986.

AUERBACH, S. M., Kathleen, A. C., Prabir, K. D. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: 2003

ARAÚJO, A.P. Síntese de membrana zeolítica (filme zeolítico Y/ α -alumina) visando sua aplicação na catálise. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 81 p. 2010.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. Wiley, 1974.

DELLA, V. P; HOTZAD, D; JUNKES, J. A; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**. 2006, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

HUSSAIN, F.A. et al. Adsorption of crude oil from crude oil–water emulsion by mesoporous hafnium oxide ceramics. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 6, p. 2035-2042, 2020.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRIADO, M.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 106, p. 180-191, 2007.

GOMES, A.P.P. Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais /Ana Paula Pereira Gomes – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; MAJEED, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **J. Mater. Sci.** v. 41, p. 7926–7933, 2006.

ITOPF. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited. 1 Oliver’s Yard 55 City Road London EC1Y 1HQ. Disponível em . Acesso em 25 novembro 2007.

OLIVEIRA, G.C., Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 83 p. 2012.

JMAA, S. B.; KALLEL, A. Performance evaluation of *Posidona oceanica* (L.) as a biosorbent for cleaning up crude oil spills in seawater. **Biomed. Res. Int.** 2019.

VISHWANATHAN, V. et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether 151over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Appl. Catal. A: General**, v. 276, n. 1, p. 251–255, 2004.

WANG, S; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chem. Eng. J.**, v. 156, p. 11-24, 2010.