

Síntese e hierarquização de zeólitas A, X e Y partindo das cinzas da casca de arroz como fonte alternativa de sílica

Gabriel Caixinhas^{1*}, José R. Gregório¹, Anderson J. Schwanke¹,

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre - RS, Brasil.

*gabrielcaixinhas@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Neste trabalho foram realizadas as sínteses das zeólitas A, X e Y a partir das cinzas da casca de arroz como fonte alternativa de sílica, seguida de um procedimento de abertura de porosidade auxiliar utilizando ureia por rota hidrotermal em diferentes razões ureia/zeólita (3 e 0,33). Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX indicaram que zeólitas A e Y apresentaram pureza de fase, enquanto a zeólita X apresentou reflexões minoritárias da estrutura LTA como fase competidora. O tratamento com ureia acarretou uma diminuição das intensidades de todos os materiais, indicando uma redução da cristalinidade. Os resultados de fisissorção de N₂ revelaram que o tratamento com ureia conduziu a um aumento do volume de mesoporos em detrimento ao volume de microporos. Por meio da análise de MEV, observou-se uma alteração significativa na morfologia dos cristalitos cúbicos (zeólita A) e cúbicos/prismáticos (zeólita X e Y) independente da razão ureia/zeólita empregada.

Palavras-chave: zeólitas, biossílica, casca de arroz, ureia, hierarquização

ABSTRACT - In this work, the syntheses of zeolites A, X and Y were carried out from rice husk ash as an alternative source of silica, followed by an auxiliary porosity opening procedure using urea by hydrothermal route in different urea/zeolite ratios (3 and 0.33). The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption and scanning electron microscopy (SEM). XRD results indicated that zeolites A and Y showed phase purity, while zeolite X showed minor reflections of the LTA structure as a competing phase. Treatment with urea led to a decrease in the intensities of all materials, indicating a reduction in crystallinity. The N₂ physisorption results revealed that urea treatment led to an increase in mesopores volume at the expense of micropores. Through SEM analysis, a significant change was observed in the morphology of cubic (zeolite A) and cubic/prismatic (zeolite X and Y) crystallites, regardless of the urea/zeolite ratio used.

Keywords: zeolites, biosilica, rice husks, urea, hierarchy

Introdução

Zeólitas são materiais de grande interesse tecnológico, econômico e ambiental devido a sua versatilidade de aplicações, principalmente em processos de adsorção, troca iônica e catálise. Buscando rotas mais sustentáveis de síntese, vários esforços vêm sendo realizados para empregar reagentes de baixo custo e/ou derivados de resíduos. Nesse contexto, a sílica proveniente das cinzas de casca de arroz se torna uma fonte alternativa devido a sua grande abundância no país, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de arroz (1).

Com o intuito de obter zeólitas com propriedades adsorptivas aprimoradas para futuras aplicações em adsorção de CO₂ (2), foi realizada a síntese de zeólitas do tipo A, X e Y, seguidas de um tratamento pós-síntese auxiliado por ureia por via hidrotermal.

Experimental

Fonte de biossílica e preparo da solução de silicato de sódio.

As cascas de arroz foram fornecidas por produtores. O material foi calcinado de forma similar ao previamente

reportado pelo grupo (1). O material resultante foi nomeado “CA”.

Síntese das zeólitas A, X e Y.

A zeólita A foi sintetizada a 100 °C por 4 h, de forma similar ao reportado pelo grupo (1), A mistura permaneceu em agitação por 2 h antes da cristalização.

A zeólita Y foi sintetizada a 100 °C por 5 h, de acordo com a IZA (3).

A zeólita X foi sintetizada a 90 °C por 24 h, de forma similar ao reportado na literatura (4), com tempo de mistura reacional de 2 h.

Os materiais foram denominados A-CA, X-CA e Y-CA.

O procedimento de hierarquização foi realizado a 220 °C, por 12 h, de forma similar ao reportado na literatura (2) empregando razões mássicas ureia/zeólita = 3 (H1) e 0,33 (H2). Após filtração, os sólidos obtidos foram calcinados a 350 °C por 12 h. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados e Discussão

A análise de DRX revelou que as zeólitas de partida foram obtidas com pureza de fase, com exceção do material X-CA, o qual apresentou reflexões pouco intensas, mas características da fase LTA como fase competidora. Os materiais tratados com ureia apresentaram diminuição da intensidade das reflexões, sugerindo uma amorfização parcial da estrutura após o tratamento, como pode ser observado na figura 1. As diminuições das intensidades foram mais evidentes no tratamento H1, sendo que apenas os picos de Bragg de maior intensidade ficam claramente visíveis, indicando que a maior quantidade de ureia comprometeu a estrutura cristalina das zeólitas sintetizadas. No procedimento H2 apesar da menor intensidade dos difratogramas apresentados, fica claro que material resultante teve a estrutura cristalina mais preservada frente o procedimento H1. As imagens de MEV dos materiais antes, e após o procedimento pós-síntese confirmaram a alteração morfológica dos materiais, resultando na geração de defeitos nos cristallitos.

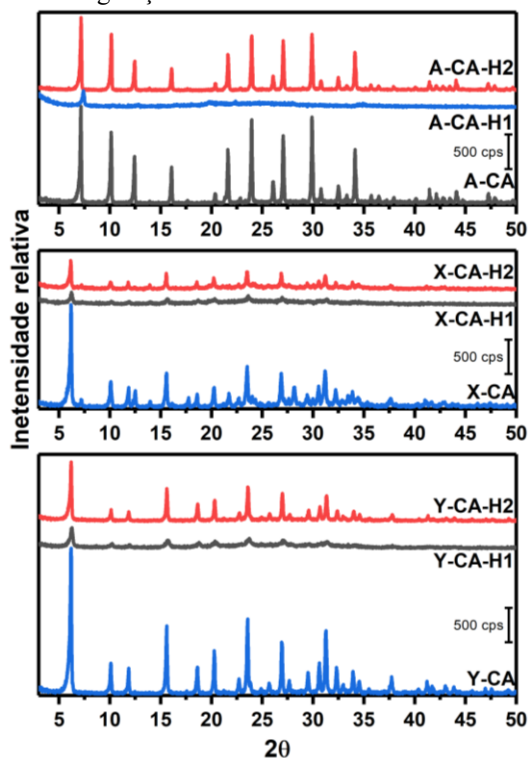


Figura 1. Difratogramas de raios X das zeólitas A, X e Y antes e depois dos procedimentos de hierarquização (H1 e H2).

Os resultados de fisissorção de N_2 indicaram que as zeólitas A-CA, X-CA e Y-CA apresentaram valores de área superficial específica BET de 5,1, 577 e 889 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. Os materiais A-CA-H1, X-CA-H1 e Y-CA-H1 apresentaram valores de 121, 240 e 605 $m^2 g^{-1}$. Os materiais A-CA-H2, X-CA-H2 e Y-CA-H2 apresentaram valores de 36, 419 e 781 $m^2 g^{-1}$. Em todos os materiais

tratados com ureia, observou-se o aumento do volume de mesoporos em detrimento da diminuição do volume de microporos, sugerindo que a formação das regiões de mesoporosidade se dá a partir da geração de defeitos e consumo da estrutura cristalina microporosa.

Conclusões

As zeólitas A, X e Y foram sintetizadas utilizando a biossílica proveniente da casca de arroz e o processo de hierarquização utilizando ureia por fonte hidrotermal resultou em introdução de mesoporosidade nas zeólitas de partida. Experimentos futuros serão realizados para avaliar sua performance na captura de CO_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (projeto INOVACLEAN, número 22/2551-0000838-0) e à FINEP (projeto REJEMEA) pelo suporte financeiro.

Referências

1. Monteiro, W. F. *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2020**, Vol 307, 110508.
2. Panda, D. *et al.*, *J. CO2 Util.*, **2020**, Vol 40, 101223.
3. D.M, Ginter; A.T, Bell; C.J, Radke; M.L, Occelli; H.E, Robson in *Synthesis of Microporous Materials, Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**; Vol 1, 6.
4. Wang, Y. *et al.*, *J. Mater. Res. Technol.*, **2020**, Vol 9, 4368-4378.